

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Corantes para sistemas de afinação de cor

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Joana Raquel Monteiro Ângelo



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Doutor Adélio Mendes

Orientador na empresa: Doutora Ema Alvim

Julho de 2008

“O segredo de progredir é começar. O segredo de começar é dividir as tarefas árduas e complicadas em tarefas pequenas e fáceis de executar, e depois começar pela primeira.”

Mark Twain

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram na realização desta tese. Este é o espaço que lhes dedico, e onde lhes deixo o meu profundo agradecimento.

Ao Doutor Adélio Mendes pelo encorajamento, orientação e dedicação mostrado ao longo de todo o percurso para atingir com sucesso o meu objectivo.

À Doutora Ema Alvim (CIN) por toda a paciência, atenção e orientação dispensada durante a realização do projecto.

À Doutora Etelvina Veludo (CIN) e Engenheiro João Machado (CIN) pelo auxílio e orientação prestada na empresa CIN S.A.

À Maria do Carmo Reis e à Teresa Matos por todos os ensinamentos e pelo companheirismo demonstrado na empresa CIN S.A.

Não posso também deixar de dar o meu agradecimento a todos os companheiros de laboratório que tão bem me acolheram e ajudaram a integrar na empresa.

Agradeço ainda aos meus pais pela força que me deram em mais este momento da minha vida e a minha irmã, ao meu cunhado e aos meus sobrinhos pelo apoio e compreensão com que sempre me acompanharam.

Ao André pelo carinho e companheirismo.

E a todos os meus grandes amigos pela amizade, paciência e companheirismo.

Ao departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, agradeço os meios e facilidades concedidas para a execução desta dissertação.

Resumo

Este projecto foi realizado em colaboração com a empresa CIN S.A. e teve como objectivo principal a reformulação do sistema de afinação de cor, de forma a torná-lo mais robusto e difícil de imitar pela concorrência.

Foi realizada uma pesquisa exaustiva sobre os fornecedores de pastas corantes para verificar quais os desenvolvimentos existentes nestes produtos. Após esta etapa, as empresas seleccionadas foram contactadas e marcadas reuniões de trabalho. Depois de analisar as diferentes propostas, escolheram-se 5 fornecedores. Os critérios usados relacionaram-se essencialmente com a qualidade das propostas apresentadas e conhecimentos técnicos dos visitantes, a capacidade de produção e no grau de inovação e benefícios potenciais dos produtos apresentados.

Para comparar os diferentes produtos pré-seleccionados escolheu-se um conjunto de ensaios para avaliar o comportamento das pastas corantes com os produtos da CIN SA. As pastas corantes incorporadas em tintas da CIN foram ensaiadas relativamente à sua compatibilidade e flutuação de cor. Para além destes ensaios avaliou-se a resistência dos corantes aos álcalis, à formação de manchamentos (*Snail Trails*) / Exsudações e ao envelhecimento acelerado (*Klimatron*). Obteve-se ainda o ângulo de contacto com a água dos filmes de tinta produzidos. Este ângulo permite-nos avaliar a hidrofobicidade das pastas corantes e desta inferir sobre a sua estabilidade em presença da água.

Do estudo efectuado conclui-se que a escolha das novas pastas corantes deverá recair sobre as empresas A, B' ou E, pelo factos dos produtos respectivos apresentarem os melhores resultados.

Palavras-Chave (Tema): Sistema Tintométrico, Pastas Corantes, Compatibilidade, Flutuação de cor, Resistência ao exterior.

Abstract

This project was realized in cooperation with the CIN SA Company and had as its main objective reforming the relaying color system and to make it more robust and difficult to imitate by the competition.

An exhaustive search on colorant's suppliers was made to find the latest developments in these products. After this step business contacts with the chosen companies were made and work meetings arranged. After reviewing the several proposals, five suppliers were chosen. The choice criteria were based essentially on the proposal quality and the visitors technical knowledge; production capacity, innovation degree and potential benefits of the presented products.

To compare the pre-selected products we chose a set of tests to evaluate the behaviour of the supplied colorants with the CIN Company's products. The colorants were mixed with CIN paints and tested for color compatibility and color floatation. In addition to these tests the colorants strength was also evaluated with trials like resistance to Alkalis, Stain formation (*Snail Trails*) /Surfactant Leaching and Accelerated Aging (*Klimatron*). It was also obtained the angle of contact of the colorants. This angle allows us to evaluate the hydrophilic capacity of the colorants and with that determine its stability with water.

After the study results analysis we can conclude that the choice of new colorants must be anchored in companies A, B' or E because they have in fact the products that presented the best test results.

Key-words: Tinting System, Colorants, Compatibility, Color Floatation, Outside Resistance.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.1.1	Tinta	1
1.1.2	Compostos orgânicos voláteis nas Tintas decorativas	2
1.1.3	Cor.....	3
1.1.4	Colorimetria	4
1.1.5	Sistema <i>CIELab</i>	4
1.1.6	Pigmentos	5
1.2	Contributos do Trabalho	6
1.3	Organização da Tese.....	7
2	Estado da Arte	8
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	12
3.1	Novas pastas corantes	12
3.2	Cores em estudo.....	13
3.3	Teste de compatibilidade/ flutuação de cor.....	14
3.4	<i>Snail trails</i> /Exsudações	19
3.5	Resistência aos álcalis.....	21
3.6	Ângulos de contacto	23
3.7	“Ensaio da gota”	27
4	Conclusões.....	29
5	Avaliação do trabalho realizado.....	31
5.1	Objectivos Realizados	31
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	31
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	31
5.4	Apreciação final	32
6	Referências.....	33

Notação e Glossário

a^*	Coordenada cromática
Δa^*	Relação Vermelho-Verde
b^*	Coordenada cromática
Δb^*	Relação Amarelo-Azul
ΔE^*	Diferença total de cor
L^*	Luminosidade
ΔL^*	Diferença de luminosidade

Letras gregas

γ_{SV}	Energia livre da superfície do sólido em presença do vapor de líquido
γ_{SL}	Energia livre interfacial sólido/líquido
γ_{LV}	Energia livre da superfície do líquido
θ	Ângulo de contacto

Lista de Siglas

CIELab	Sistema colorimétrico
COV	Composto orgânico volátil
POE	Polioxietileno

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto






1.1.1 Tinta


Actualmente, o revestimento das superfícies com tinta já não se faz apenas por uma questão de protecção e decoração. Cada vez mais se tem em conta aspectos como a segurança e a visibilidade, a iluminação e a eficiência e ainda a limpeza e higiene.

Para se definir especificamente em que consiste uma tinta pode recorrer-se à norma portuguesa N.P.41. Uma tinta é definida como “uma composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertível ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca.” [1]

a) Composição duma Tinta

Uma tinta é constituída essencialmente por pigmentos, solventes, cargas, aditivos, diluentes e veículo fixo. Seguidamente, apresenta-se uma breve definição de cada um destes constituintes.

-  Carga - “Substância inorgânica sob a forma de partículas mais ou menos finas, de fraco poder de cobertura, insolúvel nos veículos, empregada como constituinte de tintas com o fim de lhes modificar determinadas propriedades”. [1]
-  Veículo fixo - “Ligante, aglutinante ou veículo fixo é um conjunto de componentes das tintas, vernizes ou produtos similares que permitem a formação da película sólida”. [1]
-  Aditivos - “Substâncias eventualmente incorporadas, em pequena percentagem, nas tintas e vernizes e produtos similares, com o fim de lhes alterar acentuadamente determinadas características”. [1]
-  Solvente - “Líquido volátil, nas condições normais de secagem da tinta aplicada, capaz de dissolver o veículo fixo”. [2]
-  Diluente - “Líquido volátil, parcial ou totalmente miscível com o veículo. Adicionando-se a tinta ou verniz durante o processo de fabricação ou no momento de aplicação, para obtenção das características de aplicação requeridas”. [2]

 Pigmentos - “Substância sólida, em geral finamente dividida, praticamente insolúvel no veículo, usada na preparação das tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade ou certas características especiais.” [1]

b) Resumo histórico

As tintas têm muitos anos de história, pode até afirmar-se que a primeira manifestação desta arte ocorreu nos tempos pré-históricos com a pintura rupestre nas paredes das cavernas.

Durante a revolução industrial, com o aumento da produção do aço e ferro, foi necessário conferir as tintas propriedades protectoras de forma a proteger contra fenómenos com a corrosão e a ferrugem, levando assim a um melhoramento das tintas. Contudo, foi com a Primeira e Segunda Guerra Mundial que este sector teve um grande impulso, visto estas serem consideradas épocas muito propícias ao desenvolvimento da ciência. [3]




Durante todos estes anos de desenvolvimento as tintas foram-se tornando cada vez mais importantes no quotidiano de todos nós, e as suas formulações foram-se tornando cada vez mais complexas.

1.1.2 Compostos orgânicos voláteis nas Tintas decorativas






Nos últimos anos verifica-se uma grande preocupação mundial com o ambiente; todos se aperceberam que é necessário mudar alguns hábitos para usufruir da melhor forma possível dos meios que o planeta nos dispõe. Assim para melhorar a qualidade do ar, tornou-se prioritário reduzir as emissões de óxidos de enxofre e azoto, amónia e compostos orgânicos voláteis (COV's) [4]. As tintas e vernizes contribuem para emissão total de COV's e por isso a indústria de tintas mobilizou uma parte significativa da sua capacidade de IDI no desenvolvimento de soluções de baixa emissão de COV's [5]. Os compostos orgânicos voláteis, por definição, são substâncias cuja pressão de vapor a 20 °C é inferior à pressão atmosférica normal (0,1 MPa) e superior a 130 Pa. O termo COV é por vezes estendido aos compostos semi-voláteis e engloba não só os hidrocarbonetos, mas também os que contêm outros átomos, como o oxigénio, azoto, enxofre, cloro, etc. [6].

No caso das tintas decorativas, em particular, pode-se dividi-las em dois grandes grupos, as tintas de base solvente e as tintas de base aquosa, sendo que as primeiras têm como fase líquida principal um solvente orgânico e as segundas têm como fase líquida principal água. Para a diminuição das emissões de COV's, no caso das tintas decorativas, não se pode actuar durante a aplicação, visto esta ser realizada em estruturas ou aplicações e não num ambiente controlado, como uma oficina. Assim a redução destas emissões só poderá ser

conseguida reduzindo à quantidade de solvente dos produtos. Estas emissões resultam quer das tintas aquosas quer das tintas de base solvente. As principais opções para a redução destas emissões são:

-  Substituição dos produtos de base solvente por produtos de base aquosa;
-  Redução do teor de solventes nos produtos de base solvente;
-  Redução do teor de solventes nos produtos aquosos.

Efectivamente é possível em princípio substituir os restantes produtos de base solvente por produtos equivalentes aquosos. Contudo, para determinadas aplicações, estes ainda não atingem os mesmos resultados, visto produtos base solvente apresentarem vantagens como:

-  Melhor aplicação e secagem em condições adversas (baixa temperatura, humidade elevada);
-  Melhor desempenho em substratos difíceis;
-  Melhor aplicabilidade;
-  Níveis mais elevados de comportamento da película (resistência mecânica ou química)
-  Melhor aparência física.





Por todas estas razões a indústria ainda não consegue deixar completamente de produzir produtos de base solvente. Todavia, as tecnologias para a formulação dos produtos aquosos estão numa fase de grande desenvolvimento, existindo assim a esperança de substituir todos os produtos de base solvente por produtos aquosos.

No caso da redução do teor de solventes, para os produtos base solvente, isso é possível utilizando tecnologias de alto teor de sólidos para formular os produtos, contudo apresenta desvantagens como preço muito elevado e secagem muito demorada. No caso dos produtos aquosos, a utilização dos solventes é importante para a *performance* do produto, especialmente quando este é concebido para substituir outro de base solvente. Assim, a sua redução é importante mas não é fundamental na minimização das emissões dos compostos orgânicos voláteis.

1.1.3 Cor






Sempre que se pensa em cor, é inevitável pensar-se em sensações, e de seguida no Homem. É através da visão que o ser humano assimila a cor e é o cérebro, por sua vez, que processa essa informação. Os olhos funcionam como sensores e o cérebro como processador. A visão é o sentido que leva a informação mais rapidamente até ao cérebro, sendo talvez o nosso sentido mais sensível. Deste modo, uma mesma cor pode ser interpretada por cada pessoa de forma diferente. [7]

A cor proporciona vantagens como por exemplo:

-  Melhora a visibilidade;
-  Cria melhor acessibilidade na procura visual (aumenta o contraste e diminui o tempo de procura);
-  Aumenta a capacidade de memorização;
-  Na identificação e sinalização.

1.1.4 Colorimetria

A colorimetria é um departamento fundamental em todos os sectores tecnológicos que trabalhem com cores, e é utilizada para:

-  Códigos de identificação de cor - descrição verbal que pouco ajuda na identificação ou rotulagem das cores;
-  Descrição sistemática do fenómeno da cor - o sistema colorimétrico possibilita a construção de sistemas de cor lógicos e com significado, baseando-se em princípios de compreensão fácil;
-  Avaliação das diferenças de cor - das principais tarefas da colorimetria;
-  A interpretação da cor - abarca a avaliação das diferenças de cor entre os padrões e as suas reproduções;
-  Formulação de cor colorimetricamente - possibilidade de calcular as proporções necessárias para obtenção de determinadas cores. [8]

Em particular na indústria de tintas este departamento é de grande importância, principalmente durante o desenvolvimento de novos produtos. Todavia existe a necessidade de se utilizarem técnicas de medição de cor exactas, a análise visual de alguém experiente já não é suficiente para os perfis de qualidade exigidos, visto uma pessoa não estar isenta de errar.

1.1.5 Sistema *CIELab*

Um dos sistemas mais utilizados para medição de cores é o *CIELab*.

Este sistema utiliza três coordenadas cromáticas espaciais L^* (eixo da luminosidade), a^* (eixo vermelho - verde), b^* (eixo amarelo - azul).

Este sistema divide a diferença de cor em elementos como: luminosidade, *chroma* (corresponde à saturação/intensidade) e *hue* (corresponde à componente do tom da cor).

A luminosidade é definida pela escala cinza entre o branco e o preto. É expressa pela variável L^* e assume valor 0 para o preto absoluto e 100 para o branco total. O *hue* é expresso

pelas cores vermelha, verde, amarela e azul, sendo representado por um plano constituído por duas rectas perpendiculares a^* e b^* que se cruzam ao centro.

O sistema CIELab define ainda as coordenadas cromáticas como: $+a^*$ para vermelho, $-a^*$ para verde, $+b^*$ para amarelo e $-b^*$ para azul, ver figura 1.

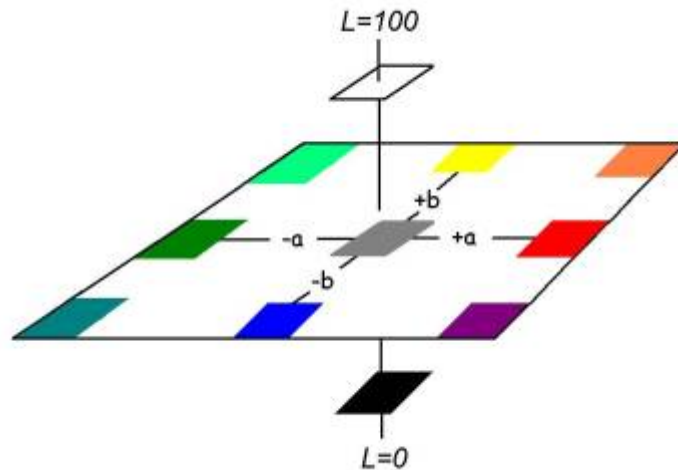


Figura 1 - Sistema de coordenadas CIELab (adaptado de [9])

ΔE^* é a diferença ou desvio total de cor entre a amostra e o padrão, determinada pela seguinte expressão:

$$\Delta E^* = (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \quad (1)$$

Onde ΔL^* , Δa^* e Δb^* são as diferenças individuais entre os valores das coordenadas da amostra e do padrão de L^* , a^* e b^* , respectivamente. Considera-se que um desvio de cor é perceptível quando $\Delta E^* > 1$. [9;10]

1.1.6 Pigmentos

Pode afirmar-se que a cor é a principal característica das tintas, ou pelos menos a mais perceptiva. E são os pigmentos os principais responsáveis por conferir cor numa tinta, como já foi referido. Deve ainda salientar-se algumas características que os pigmentos devem possuir, tais como:

- 🖼 Opacidade;
- 🖼 Poder corante;
- 🖼 Finura e propriedade de suspensão;
- 🖼 Estabilidade à luz;

-  Estabilidade ao calor;
-  Estabilidade aos agentes de corrosão ou propriedades anti-corrosivas;

Os pigmentos podem dividir-se em naturais ou sintéticos e em orgânicos ou inorgânicos.

Os pigmentos sintéticos resultam de alterações efectuadas a um dos seguintes compostos químicos, benzeno, antraceno ou naftaleno. E são compostos por três unidades, o cromogeno (substância matriz, geradora da cor), o cromoforo (portador da cor, aceitam electrões nas ligações químicas) e o auxocromo (evidência a cor e favorece as ligações químicas, são dadores de electrões)

Os pigmentos inorgânicos têm normalmente boa estabilidade à luz e química, boa opacidade, boa solubilidade, não são tóxicos e são económicos. Chamam-se inorgânicos aos óxidos de ferro (amarelos, vermelhos e castanhos), aos pigmentos brancos (dióxido de titânio, óxidos de zinco, óxidos de antimónio), aos pigmentos coloridos (óxidos de crómio, óxidos de cádmio, negros de grafite, laranjas de molibdénio, azul de Prússia e amarelos de bismuto de vanádio, titanatos de níquel). Por sua vez os pigmentos orgânicos têm um forte poder tintorial porém têm fraca opacidade e são por exemplo os, amarelos (de arylamida, de benzidina e de benzimidazolona), laranjas (quinazolona, azoicos, diketo-pyrrolo-pyrrole [DPP]), vermelhos (de toluidina, azoicos, de thioindigo, de quinacridona, monoazoicos da série Naphthol AS, diketo-pyrrolo-pyrrole [DPP]), azuis (azuis de ftalocianina) e verdes (verdes de ftalocianina). [11]

1.2 Contributos do Trabalho

Com este trabalho a empresa CIN irá conseguir tornar o seu sistema tintométrico (sistema de afinação de cor), num sistema mais robusto e melhor do que usado presentemente na empresa e potencialmente também pelos seus concorrentes. Para tal reuniu-se informação relevante sobre os fornecedores de pastas corantes, ou simplesmente corantes, e avaliou-se quais as novidades tecnológicas disponibilizadas e que respondem a necessidades da empresa. Efectuada esta primeira filtragem seleccionando-se um conjunto pequeno de fornecedores e decidiu-se quais os testes a realizar para a caracterização e classificação dos corantes. Esses testes foram realizados sempre nas mesmas condições de forma a ser possível a comparação de resultados. A compilação de todos os resultados obtidos permitiu cumprir os objectivos da empresa e irá permitir o desenvolvimento dum sistema tintométrico mais eficaz.

1.3 Organização da Tese

No Capítulo 1 introduz-se os conceitos base sobre tintas, compostos orgânicos voláteis em tintas decorativas, cor, colorimetria, sistema CIELab e pigmentos, necessários a melhor compreensão da tese.

No Capítulo 2 descreve-se brevemente o estado actual dos sistemas tintométricos e da tecnologia relativa às pastas corantes.

No Capítulo 3 são descritas as técnicas experimentais, assim como os resultados dos estudos efectuados relativos às diversas pastas estudadas. É também neste capítulo que se faz a discussão dos resultados mais pertinentes.

O Capítulo 4 apresenta as principais conclusões do trabalho.

Finalmente no capítulo 5 faz-se uma avaliação do trabalho efectuado, referem-se outros trabalhos efectuados e propostas para trabalho futuro.

2 Estado da Arte

Inicialmente, os sistemas tintométricos para tintas decorativas foram concebidos de modo a ser possível colorar apenas pequenas quantidades de tintas. Este tipo de sistema é fácil de implementar nas diversas lojas que a empresa possui, visto ser constituído por uma máquina simples (Figura 2) e possibilita ao cliente ter a cor que deseja de uma forma prática e rápida.

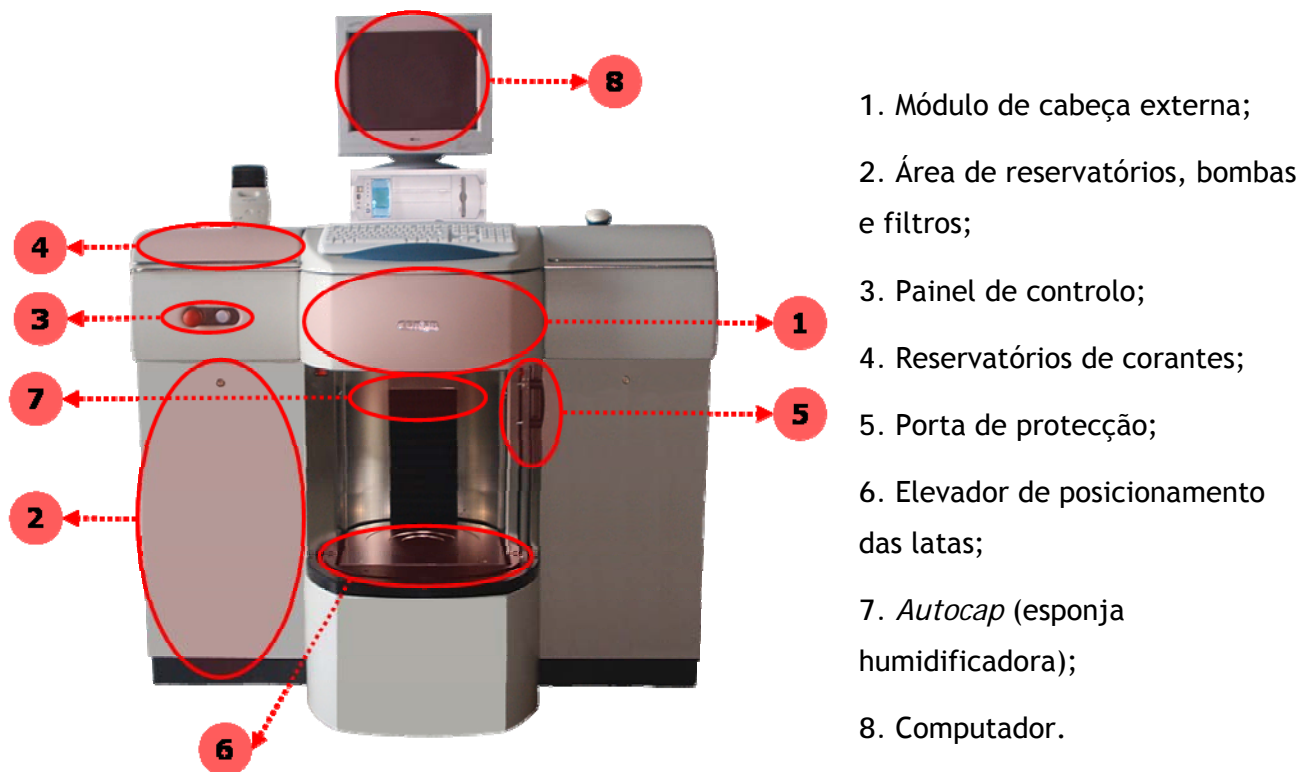


Figura 2 - Máquina do Sistema Tintométrico (adaptado [12]).

Os corantes normalmente usados neste tipo de sistema designam-se por corantes universais, visto poderem ser usados quer em produtos de base aquosa quer de base solvente. Todavia, com o desenvolvimento da sociedade e da tecnologia, foi necessário reformular a tecnologia destes mesmos corantes para se conseguir responder a necessidades emergentes como:

- Redução do custo das operações de coloração;
- Melhorar a qualidade da pintura;
- Maior leque de cores e mais sofisticadas;
- Respeito pela saúde do meio ambiente.

Actualmente, as indústrias de tintas estabelecem limites muito exigentes ao nível técnico e económico para as pastas corantes que utilizam. A tecnologia tradicional de formulação de

pastas corantes é baseada em glicóis e agentes tensoactivos. Os glicóis mais utilizados são o etileno-glicol, propileno-glicol e hexileno-glicol, que entram na categoria dos COV pela regulamentação europeia. Dadas as exigências da directiva europeia dos COVs, Directiva 2004/42 estes solventes deverão ser substituídos nas formulações até ao ano de 2010. [13] Por sua vez, os agentes tensoactivos baseados em POE (polioxietileno) também deverão de ser reformulados, uma vez que este composto é considerado nocivo para o meio ambiente [13]. Sabe-se que estes agentes tensoactivos conferem sensibilidade das películas à água, podendo por isso comprometer a durabilidade das pinturas de fachadas. Visto isto, pode afirmar-se que esta tecnologia tradicional tem um período curto de vida útil.

O desafio actual é conceber pastas corantes universais, com grande compatibilidade química, sem COV's, sem agentes tensoactivos nocivos para os sistemas tintométricos das tintas decorativas.

As pastas corantes universais são normalmente constituídas por pigmentos, uma fase contínua líquida, dispersantes do pigmento na fase contínua e agentes que permitam a compatibilidade das pastas com tintas quer de base solvente quer de base aquosa. Numa pasta, o pigmento é considerado o principal constituinte e a sua natureza vai determinar a maioria das características das pastas corantes. Assim a sua escolha deve ser muito cuidadosa devendo basear-se em critérios técnicos, económicos e estratégicos dos fornecedores, tendo sempre em conta o fim para o qual se destinam.

A fase contínua deverá ser necessariamente água, que não apresenta nenhum perigo para a saúde e não é um COV e tem um custo menor que outros solventes. As suas propriedades físico-químicas, tais como a viscosidade, tensão superficial e rapidez de evaporação, adaptam-se bem à formulação das pastas corantes e à sua utilização nas tintas decorativas.

Os agentes tensoactivos têm como principal função a dispersão e compatibilização do pigmento com as bases onde serão utilizados. Todavia, estes agentes têm um baixo peso molecular, existindo a possibilidade de se desprenderem da superfície do pigmento e migrarem para o seio da tinta, no momento da adição da pasta corante; este facto pode originar problemas de floculação do pigmento. Os agentes tensoactivos definem-se como compostos que, mesmo em concentrações muito baixas, permitem diminuir a tensão superficial dos líquidos [14]. Os tensoactivos reduzem a tensão superficial porque as suas moléculas têm uma parte hidrofílica (que “gosta” ou que tem afinidade com a água) e uma cauda hidrofóbica (com pouca ou nenhuma afinidade com a água), como se pode verificar na figura 3.

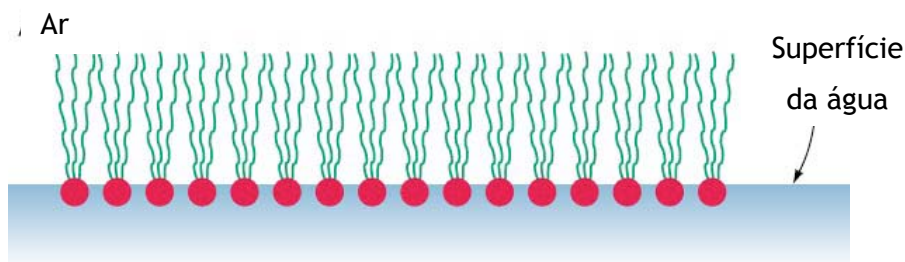


Figura 3 - Comportamento de agentes tensoactivos quando em contacto com a água
(adaptado [15])

Para avaliar se as pastas corantes são compatíveis com as tintas onde são incorporados e que não terão flutuação de cor, deve realizar-se o teste “rub-out”.

O teste “*rub-out*” que consiste na fricção, com o dedo ou com uma espátula, de uma parte da tinta aplicada. O “*rub-out*” dá-nos uma indicação da floculação e assinala a possibilidade da existência de problemas sérios de “*flooding*”, “*floating*” ou outros, ligados à cor. A fricção sobre a tinta com um dedo pode originar o clareamento ou o escurecimento da superfície. O clareamento da superfície indica que o pigmento branco está floculado. Um filme que se torna mais escuro indica que o pigmento colorido está floculado. O termo “*floating*” é empregue para descrever um aspecto manchado ou raiado de uma película de tinta. O “*floating*” é devido à separação e distribuição irregular dos diferentes pigmentos na tinta. O “*flooding*” descreve uma mudança uniforme de cor numa película húmida, após aplicação. Este fenómeno é causado pelo aumento da concentração de um ou mais pigmentos na superfície da película de tinta. A separação ocorre como resultado de velocidades de sedimentação diferentes, devido às diferenças de densidade, tamanho de partícula e grau de floculação dos pigmentos. [16]

Deste modo, estudos mais recentes indicam que os agentes tensoactivos deverão ser substituídos por outros dispersantes com um elevado peso molecular, capaz de recobrir a superfície do pigmento, adsorvendo fortemente na sua superfície de forma a evitar a “queda” da película, dispersar e estabilizar o pigmento e compatibilizar a pasta corante com as tintas decorativas. Os dispersantes poliméricos mono-enxertados são uma alternativa viável dado que quando misturados com água (fase contínua) possuem um elevado peso molecular [13]. Estes compostos são formados por uma cadeia principal com enxertos hidro-compatíveis. A cadeia principal proporciona uma boa adsorção ao pigmento e os enxertos uma boa dispersão e estabilização. Porém, estes polímeros apenas asseguram a compatibilidade das pastas corantes com tintas aquosas, porque não possuem afinidade com meios orgânicos. É assim necessário encontrar outra solução mais universal. Os polímeros bi-enxertados são compostos hidromiscíveis usados na dispersão de pastas corantes. Estes possuem enxertos compatíveis quer com água quer com solventes orgânicos. Estes compostos não apresentam sensibilidade à

água nem afectam as propriedades físico-químicas e mecânicas das tintas, além disto possuem uma elevada compatibilidade com todo o tipo de tintas decorativas, estando livres de substâncias perigosas como os COV's.[13]

Os fornecedores de pastas corantes por norma têm um vasto conjunto de ofertas, sistemas universais, aquosos e base solvente. Dentro destes conjuntos, normalmente destacam alguns corantes especiais para fachadas, que consistem em pastas com pigmentos inorgânicos que garantem uma melhor resistência ao exterior, e os de lasures ou corantes transparentes. Um lasur é um produto de impregnação microporoso que se destina à protecção e decoração da madeira, tanto em exterior como interior [17].

Para conseguir encontrar um sistema de afinação de cor melhor, difícil de imitar, é importante conhecer as várias alternativas de pastas corantes existentes e assim encontrar o sistema que vá de encontro as necessidades actuais.









3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Neste capítulo descrevem-se os ensaios de caracterização das pastas corantes e faz-se a discussão dos resultados.

3.1 Novas pastas corantes

Efectuou-se uma pesquisa exaustiva dos fornecedores de pastas corantes e analisaram-se as várias empresas seleccionadas. Contactaram-se estas empresas para uma entrevista individual de apresentação dos seus produtos/tecnologias.

Nas reuniões com os oito fornecedores contactados, estes propuseram resumidamente as seguintes soluções:

-  Empresa 1 - sistema de 21 corantes (15 universais + 4 fachadas + 2 lasures);
-  Empresa 2 - sistema de 16 corantes universais ou sistema de 32 corantes (9 base aquosa + 9 base solvente + 6 universais + 8 fachadas);
-  Empresa 3 - sistema de 16 corantes universais ou sistema de 16 corantes (11 universais + 5 fachadas) ou sistema de 24 corantes (misturas entre corantes de base aquosa, solvente e universais em função do que o cliente pretende) ou sistema apenas de corantes aquosos (ainda em desenvolvimento);
-  Empresa 4 - sistema de 21 corantes (12 universais + 2 interior +7 fachadas);
-  Empresa 5 - sistema de 16 corantes aquosos ou sistema de 24 corantes universais ou sistema de 24 corantes (16 universais + 4 aquosos + 4 solvente);
-  Empresa 6 - sistema de 21 corantes (18 universais + 3 fachadas);
-  Empresa 7 - sistema de 16 corantes universais;
-  Empresa 8 - sistema de 24 corantes (16 universais + 2 lasures + 6 fachadas)

Para além das propostas apresentadas, todos os fornecedores salientaram que poderiam sempre ajustar as suas propostas às necessidades da empresa.

Tendo presentes todas estas propostas foi então possível decidir quais seriam os produtos a testar. E as empresas seleccionadas foram as 1,2,3,4,8 que futuramente serão designadas por empresas A, B, C, D e E, respectivamente. Para todas as empresas seleccionadas optou-se pelo sistema universal, mas para a empresa B optou-se por esse sistema e pelo sistema aquoso, que se designada por B'. Estas empresas foram seleccionadas visto serem as que

apresentaram maior potencial técnico (*know how*) e as que mostraram ter capacidade produtiva suficiente para fornecer um grupo como a CIN.

Em termos tecnológicos, todas as empresas utilizam a água como principal solvente, e não possuem compostos orgânicos voláteis, factor muito importante tendo em conta as normas legislativas em vigor. A empresa A, afirma utilizar na constituição das pastas corantes um polímero bi-enxertado, como o que aparece o referenciado anteriormente. A empresa B, utiliza uma tecnologia mais tradicional nos seus corantes universais e uma tecnologia otimizada para o sistema aquoso, que garante melhorar o desempenho físico das pastas corantes, é uma tecnologia mais hidrofóbica. A empresa C e D também utilizam uma tecnologia mais tradicional. Por último, a empresa E utiliza um polímero, mas não especifica o tipo desse polímero.

3.2 Cores em estudo

Depois de ser feita a selecção das empresas fornecedores, foi necessário decidir os testes a realizar de forma a caracterizar as pastas corantes. Quando se pretende implementar um novo sistema tintométrico os testes de caracterização mais importantes a efectuar devem ser os testes de compatibilidade e flutuação de cor. Estes testes podem garantir a estabilidade dos pigmentos nas tintas com os produtos da empresa. Para além dos ensaios anteriores decidiu-se também realizar testes de resistência ao exterior como o teste de resistência aos álcalis, o teste de *Snail Trails/* Exsudações e o teste de envelhecimento acelerado (*Klimatron*).

Relativamente ao teste de compatibilidade e flutuação de cor utilizaram-se os corantes azul, preto, óxido de ferro amarelo, a mistura destes três e o corante laranja inorgânico. Em relação aos testes de exterior decidiu estudar-se os corantes azul, verde, laranja e vermelho (pastas corantes orgânicas) e azul-cobalto, verde crómio e laranja inorgânico (pastas corantes inorgânicas). Esta escolha efectuou-se tendo em conta a experiência da empresa sobre as cores mais problemáticas em ambos os casos.

Para além destes testes realizou-se ainda a medição dos ângulos de contacto das películas de tinta com o corante azul de todos os fornecedores, de forma a verificar se esta cor tinha um comportamento hidrofóbico ou hidrofílico e assim tentar inferir características das tecnologias de cada fornecedor.

3.3 Teste de compatibilidade/ flutuação de cor

O teste de compatibilidade e flutuação de cor foi realizado nos corantes anteriormente descritos e em 7 produtos distintos. Esses produtos foram uma tinta lisa de exterior, uma tinta lisa de interior, uma tinta texturada elástica, um esmalte brilhante, um esmalte casca de ovo, uma tinta de polisiloxano e uma tinta de silicato. Para este teste adicionaram-se os diferentes corantes aos produtos em estudo na quantidade máxima indicada pela empresa. Depois, aplicou-se a tinta numa carta de contraste com um aplicador espiral, de forma a obter películas com 100 μm de espessura húmida. Após um período de agitação da tinta de três e sete minutos, respectivamente aplicados do lado esquerdo e do lado direito da carta (Figura 4).

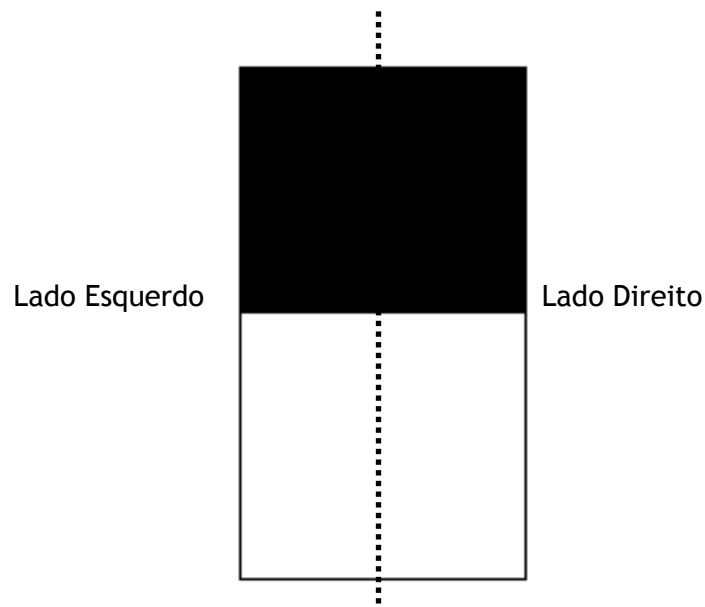


Figura 4. Carta de contraste.

Um corante diz-se compatível com um produto quando a junção destes origina uma cor homogénea, isto é, quando ao fim dos diferentes tempos de agitação se visualiza sempre a mesma cor. Na figura 5, apresenta-se dois exemplos de testes de compatibilidade e de flutuação de cor.

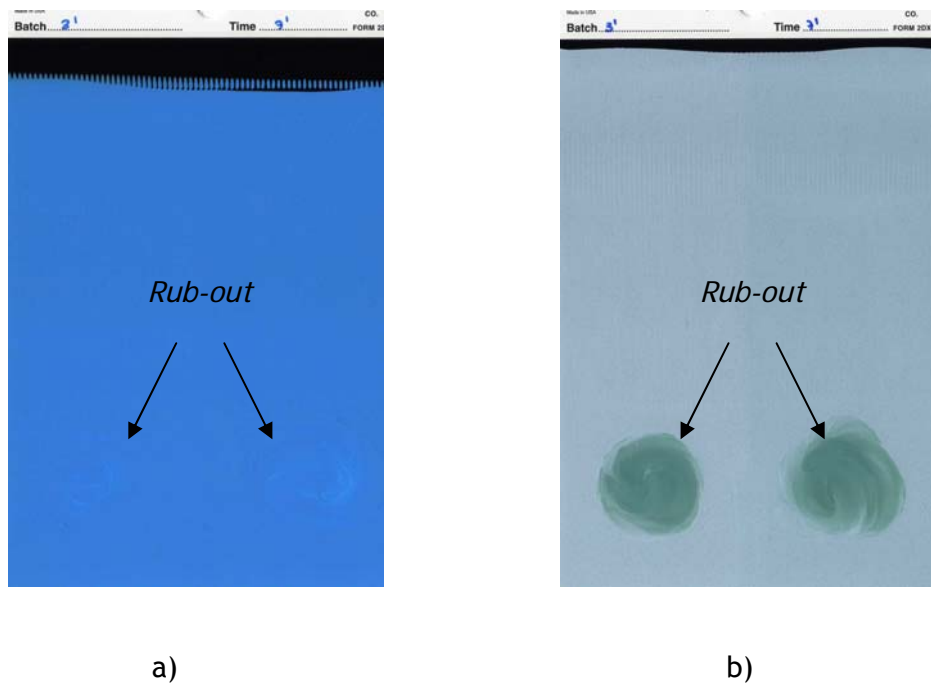


Figura 5 - Teste compatibilidade e Flutuação de cor (*rub-out*) realizados em carta de contraste; a) película compatível e sem flutuação de cor, b) película incompatível e com flutuação de cor.

Na figura anterior é possível visualizar em a) uma situação de compatibilidade e a inexistência de flutuação de cor (*rub-out*), o caso b) mostra uma situação de incompatibilidade e flutuação de cor (*rub-out*). O *rub-out* permite verificar a estabilidade da dispersão da pasta corante na base. Caso exista diferença de cor entre a zona que foi *rubbed* e a que não foi, afirmar-se-á estar-se na presença de um caso de má dispersão. Este efeito é atribuído ao facto dos aglomerados serem menos estáveis no estado molhado do que no seco, sendo por isso destruídos por *rubbing*.

Na tabela 1 apresentam-se os resultados de compatibilidade dos corantes dos fornecedores em estudo (A, B, B', C, D e E) com os produtos da empresa. Estes encontram-se avaliados numa escala de 1 a 4 (Mau - Bom). Pela análise da tabela pode afirmar-se que não existem problemas graves de compatibilidade entre os corantes e as bases em estudo.

De forma a salientar os piores resultados estes encontram-se circundados a vermelho no caso de terem valor 1, e a azul no caso de terem valor 2. Verifica-se que alguns dos corantes orgânicos das empresas B, B' e D são incompatíveis com a tinta de silicato, como era de prever visto neste produto não ser recomendado este tipo de pigmento. Pode ainda dizer-se que o fornecedor A é melhor em termos de compatibilidade, visto apresentar um nível 4 em todos os ensaios.

No entanto, em termos de flutuação de cor, os resultados não são tão satisfatórios, como se pode verificar na tabela 2. Analisando a tabela conclui-se que os produtos onde se verificam mais problemas de flutuação de cor são a tinta de silicato e os esmaltes. Como os esmaltes são de base solvente e as pastas corantes são constituídas essencialmente por água existe uma maior probabilidade de instabilidade na cor, daí apresentarem problemas de flutuação de cor. Para melhorar o desempenho neste tipo de produto poderá ser necessário adicionarem-se aditivos que melhoram a "relação" entre a pasta corante e a base. Porém, existem alguns corantes que têm um desempenho muito pior, que é o caso do sistema dos fornecedores C e D, o que deverá ser devido à tecnologia usada. Mais uma vez, conclui-se que o fornecedor A é a que apresenta melhores resultados, mas também neste caso os corantes B' apresentam resultados bastantes satisfatórios.

Nas tabelas 1 e 2 conclui-se ainda que a cor óxido de ferro amarelo não apresenta nem problemas de compatibilidade nem de flutuação de cor em nenhum dos fornecedores (pigmento inorgânico). Por sua vez, o azul, o preto e por consequente a mistura destes pigmentos são as cores que apresentam mais problemas (pigmentos orgânicos).

Tabela 1 - Compatibilidade dos corantes em estudo com os produtos da empresa.

		COMPATIBILIDADE				
TINTA		Azul	Óxido Ferro Amarelo	Preto	Mistura	Laranja Inorgânico
A	LISA EXTERIOR	4	4	4	4	-
	POLISILOXANO	4	4	4	4	-
	SILICATO	4	4	4	4	-
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	-
	LISA INTERIOR	4	4	4	4	-
	ESMALTE BRILHANTE	4	4	4	4	-
	ESMALTE CASCA OVO	4	4	4	4	-
B	LISA EXTERIOR	4	4	4	4	-
	POLISILOXANO	4	4	4	4	-
	SILICATO	4	4	①	3	-
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	-
	LISA INTERIOR	4	4	4	4	-
	ESMALTE BRILHANTE	3	4	4	4	-
	ESMALTE CASCA OVO	4	4	4	4	-
B'	LISA EXTERIOR	4	4	4	4	4
	POLISILOXANO	4	4	4	4	4
	SILICATO	①	4	3	①	4
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	4
	LISA INTERIOR	4	4	4	4	4
	ESMALTE BRILHANTE	*	*	*	*	*
	ESMALTE CASCA OVO	*	*	*	*	*
C	LISA EXTERIOR	4	4	4	4	4
	POLISILOXANO	4	4	4	4	4
	SILICATO	4	4	4	4	4
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	4
	LISA INTERIOR	4	4	4	4	4
	ESMALTE BRILHANTE	4	4	4	4	4
	ESMALTE CASCA OVO	4	4	②	4	4
D	LISA EXTERIOR	4	4	4	4	4
	POLISILOXANO	4	4	4	4	4
	SILICATO	①	4	①	①	4
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	4
	LISA INTERIOR	4	4	4	4	4
	ESMALTE BRILHANTE	4	4	4	4	4
	ESMALTE CASCA OVO	4	4	4	4	②
E	LISA EXTERIOR	4	4	4	4	4
	POLISILOXANO	4	4	4	4	4
	SILICATO	4	4	②	4	4
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	4
	LISA INTERIOR	4	4	4	4	4
	ESMALTE BRILHANTE	4	4	4	4	4
	ESMALTE CASCA OVO	4	4	4	4	4

* NÃO SE APLICA

Tabela 2 - Flutuação de cor dos corantes em estudo nos produtos da empresa.

		Flutuação de cor				
TINTA		Azul	Óxido Ferro Amarelo	Preto	Mistura	Laranja Inorgânico
A	LISA EXTERIOR	4	4	4	4	-
	POLISILOXANO	4	4	4	4	-
	SILICATO	2	4	2	2	-
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	-
	LISA INTERIOR	4	4	4	4	-
	ESMALTE BRILHANTE	2	4	3	3	-
	ESMALTE CASCA OVO	4	3	3	4	-
B	LISA EXTERIOR	3	3	3	3	-
	POLISILOXANO	4	4	4	3	-
	SILICATO	3	4	3	3	-
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	-
	LISA INTERIOR	3	4	4	3	-
	ESMALTE BRILHANTE	2	4	3	4	-
	ESMALTE CASCA OVO	3	4	2	1	-
B'	LISA EXTERIOR	3	3	4	4	4
	POLISILOXANO	4	3	4	3	4
	SILICATO	2	4	2	1	4
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	4
	LISA INTERIOR	4	3	4	4	4
	ESMALTE BRILHANTE	*	*	*	*	*
	ESMALTE CASCA OVO	*	*	*	*	*
C	LISA EXTERIOR	3	4	4	3	4
	POLISILOXANO	4	4	4	4	4
	SILICATO	3	4	3	3	3
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	4
	LISA INTERIOR	3	4	4	2	4
	ESMALTE BRILHANTE	2	2	1	1	2
	ESMALTE CASCA OVO	3	3	1	3	3
D	LISA EXTERIOR	3	4	4	3	4
	POLISILOXANO	4	4	4	4	4
	SILICATO	3	4	2	2	3
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	4
	LISA INTERIOR	3	4	4	3	4
	ESMALTE BRILHANTE	2	3	1	2	1
	ESMALTE CASCA OVO	3	4	3	2	1
E	LISA EXTERIOR	4	4	4	4	4
	POLISILOXANO	4	4	4	4	4
	SILICATO	3	4	1	2	3
	TEXTURADA/ELÁSTICA	4	4	4	4	4
	LISA INTERIOR	4	4	4	4	4
	ESMALTE BRILHANTE	4	4	3	2	4
	ESMALTE CASCA OVO	4	4	1	3	4

* NÃO SE APLICA

3.4 *Snail trails*/Exsudações

Para verificar qual a sensibilidade da película ao exterior realizou-se um teste que simulava um situação de chuva intensa. Este ensaio foi realizado 4 horas, 24 horas, 4 dias e 7 dias após a aplicação da película de tinta. O esquema de montagem é apresentado na figura 6.

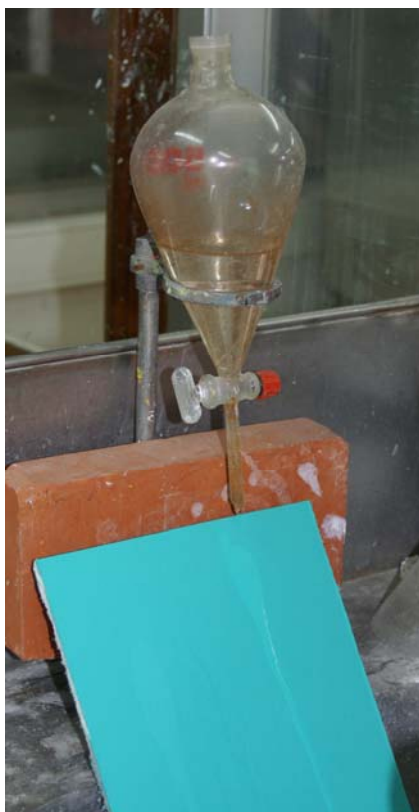


Figura 6 - Esquema do ensaio de *Snail Trail*/Exsudações.

Este ensaio é efectuado em placas de fibrocimento com e sem primário e avaliado após os períodos de secagem já referidos. Deixa-se gotejar 2 l de água nas placas e só depois de secas se avaliou o grau de *Snail Trail* e a existência de exsudações. Neste projecto apenas se ensaiou uma tinta lisa de exterior com o corante azul orgânico de todos os fornecedores em estudo. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3 e são a média de cinco observadores.

Tabela 3 - Avaliação de *Snail Trails*/Exsudações.

		4 Horas	24 Horas	4 Dias	7 Dias
SEM PRIMÁRIO	A	2*	2*	2*	2*
	B	0*	0*	0*	0*
	B'	1	1	1*	2*
	C	0*	0*	0*	0*
	D	0*	0*	1*	1*
	E	0*	0*	1*	1*
COM PRIMÁRIO	A	1*	1*	2*	2*
	B	0*	0*	0*	0*
	B'	1	2	2	2
	C	0*	0*	0*	0*
	D	0*	0*	1*	1*
	E	0*	0*	1*	1*

Escala: 0 - severo, 1 - ligeiro, 2 - sem manchas;

* - Apresenta exsudações

Na figura seguinte observa-se um exemplo de uma placa com um grau zero de *Snail Trails* e de uma placa que apresenta várias exsudações.

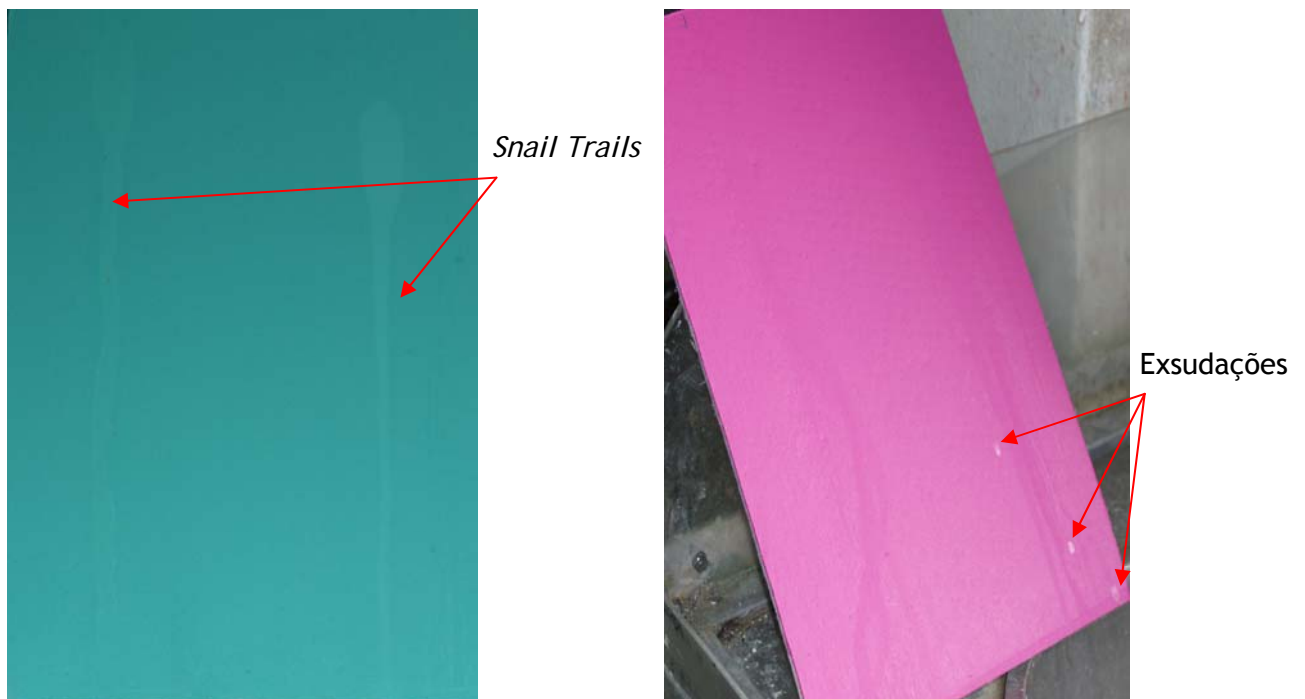


Figura 7 - Placas de fibrocimento do ensaio de *Snail Trail*/Exsudações.

Neste ensaio, verifica-se que a pasta corante azul da empresa B' é a que tem melhor desempenho visto que quando aplicado em placa com primário não exibe exsudações, em nenhum dos períodos ensaiados. Também o fornecedor A oferece bons resultados, apesar de apresentar sempre exsudações não mostra manchamento ou quando apresenta este é apenas ligeiro e ao fim de curtos períodos de secagem da película. Contudo, neste caso verifica-se que com o primário tem um pior desempenho do que sem primário ao fim das 4 e 24 horas. Mas é necessário avaliar estes resultados de uma forma cautelosa, visto serem de avaliação qualitativa.

3.5 Resistência aos álcalis

Este teste consiste em avaliar a resistência das películas secas das tintas à acção dos álcalis de ligantes hidráulicos componentes das argamassas sobre as quais estão aplicadas.

A tinta é aplicada no cimento, e o cimento mergulhado até meia altura (Figura 8), com superfície pintada voltada para cima, e só ao fim de 72 horas é retirado, e apenas é analisado depois de seco.

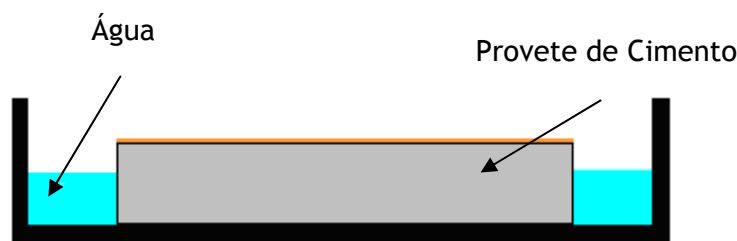


Figura 8 - Esquema de montagem do ensaio da resistência aos álcalis.

Este ensaio foi efectuado numa tinta lisa de exterior em duas bases diferentes, numa base transparente e numa base intermédia, e os resultados estão apresentados nas tabelas seguintes. Os ensaios são efectuados numa base transparente, porque esta é a base que possibilita adicionar mais corante, e por isso avaliar melhor o comportamento individual dos corantes. A escolha da base intermédia é prende-se com o facto dos pigmentos poderem perder resistência quando adicionados a uma base branca, e assim ser preciso avaliar as pastas também neste tipo de base. A avaliação deste teste efectua-se numa escala de 0 - 5 (Mau - Bom).

Tabela 4 - Avaliação da Resistência aos álcalis numa tinta lisa de exterior de base transparente.

	A	B	B'	C	D	E
AZUL	4	4	5	4	4	3
VERDE	4	5	4	4	②	4
LARANJA	①	②	①	②	3	5
VERMELHO	②	5	3	4	4	3
AZUL COBALTO	3	4	4	5	3	5
VERDE CRÓMIO	5	4	3	②	①	4
LARANJA INORG.	-	-	5	3	①	5

Tabela 5 - Avaliação da Resistência aos álcalis numa tinta lisa de exterior de base intermédia.

	A	B	B'	C	D	E
AZUL	5	5	4	②	5	4
VERDE	4	②	②	3	4	4
LARANJA	①	3	①	②	3	3
VERMELHO	②	①	4	4	3	②
AZUL COBALTO	3	①	②	4	②	①
VERDE CRÓMIO	4	①	4	3	②	4
LARANJA INORG.	-	-	5	5	4	3

Nestes resultados mostra-se que a cor laranja em quase todos os casos não é resistente aos álcalis e que quase todos os sistemas apresentam em alguma cor problemas de resistência aos álcalis. Estes problemas manifestam-se como manchamento, fissuras ou perda de cor das películas. Contudo, é na base intermédia que estes são mais evidentes. Neste teste, pode ainda dizer-se que a empresa E, no caso da base transparente, apresenta sempre uma elevada resistência aos álcalis. Porém, deve ser-se bastante crítico na análise destes valores, visto este ser um teste muito mais severo do que o que realmente se passa no dia-a-dia. Quando uma superfície de cimento é pintada, deve primeiro aplicar-se um primário e só depois a tinta desejada, o que possivelmente atenuaria muito estes resultados. Para além deste facto, deve ainda ter-se em conta que o cimento nunca estará tanto tempo submerso em água como se passa no ensaio. Mas este é um ensaio comparativo, e por isso pode afirmar-se que alguns dos sistemas têm melhor comportamento que outros. Na figura seguinte, pode visualizar-se um caso de uma película laranja com uma boa resistência, a) e o de outra sem resistência aos álcalis, b).

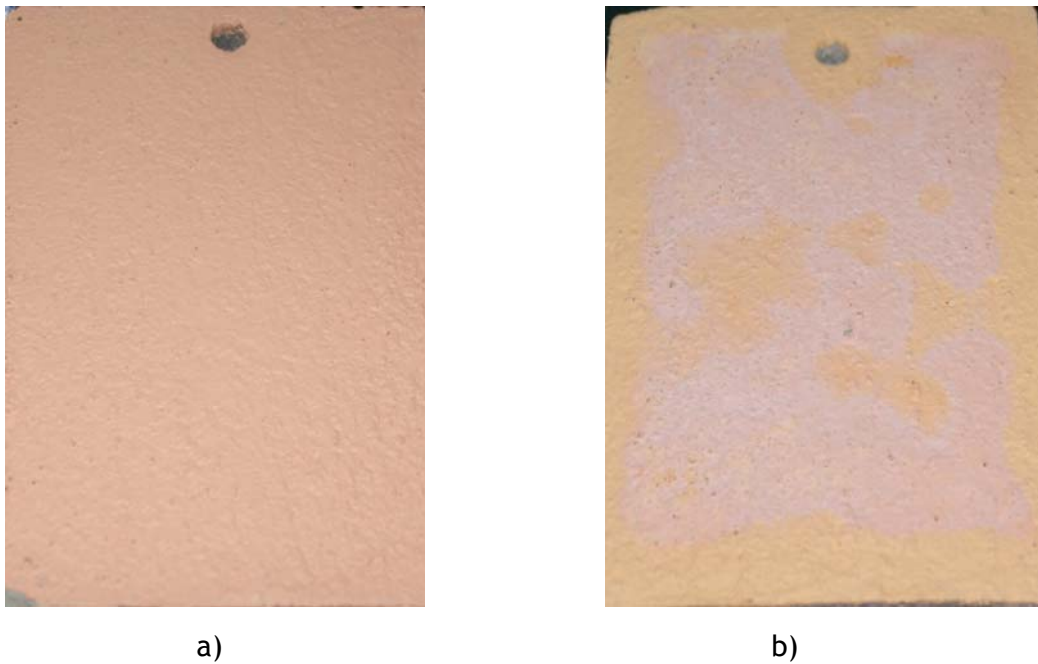


Figura 9 - Placas sujeitas ao teste de resistência aos álcalis

3.6 Ângulos de contacto

Este parâmetro relaciona-se com a existência ou não de agentes tensoactivos nas pastas em estudo. Esta medição é muito importante visto permitir, tendo presente os resultados anteriores, relacionar o valor deste parâmetro e a tecnologia de cada um dos fornecedores.

A relação que descreve a forma da gota de um líquido sobre a superfície de um sólido em presença de vapor desse líquido, foi introduzida por Young. O modelo de Young exprime o balanço das tensões superficiais (energias livres de superfície) de uma gota em equilíbrio, Figura 10 [18].

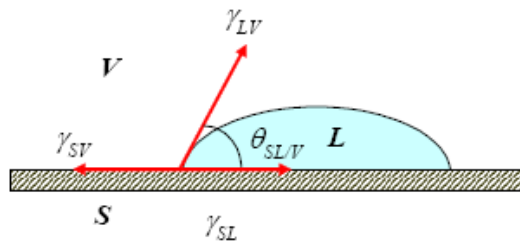


Figura 10 - Modelo de Young

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2)$$

onde: γ_{SV} é a energia livre de superfície do sólido em presença do vapor do líquido, γ_{LV} a energia livre de superfície do líquido e γ_{SL} corresponde à energia livre interfacial sólido/líquido. O ângulo de contacto está compreendido entre 0° e 180° , considera-se que o líquido não tem tendência a molhar a superfície do sólido se $\theta > 90^\circ$. [18]

Este parâmetro foi avaliado em placas de fibrocimento para todos os azuis orgânicos em estudo, numa tinta lisa de exterior de base transparente. Em cada superfície efectuaram-se três medições obtidas com o auxílio de um goniómetro modelo OCA 20 da Dataphysics (figura 11). Os ângulos de contacto foram medidos pelo método estático (a gota de líquido foi colocada sobre a superfície sólida e mediu-se o ângulo de contacto ao longo do tempo), o líquido utilizado foi água à temperatura ambiente, e a gota aplicada tinha um volume constante de $4 \mu\text{l}$.



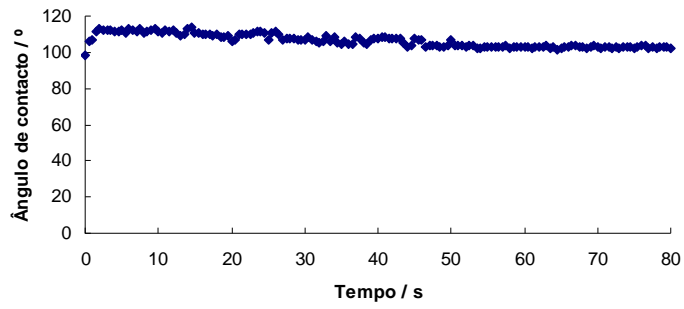
Figura 11 - Medidor de ângulos de contacto OCA 20 da Dataphysics.

Os valores dos ângulos de contacto da Tabela 6 resultam da média de 3 medições. A aquisição foi feita com uma frequência de 2 medições por segundo, até o sistema se encontrar estável como se pode visualizar nos vários gráficos apresentados na Figura 12. O valor do ângulo de contacto foi determinado de uma forma aproximada pela ordenada da origem da recta de tendência.

Tabela 6 - Ângulos de contacto para cada tinta.

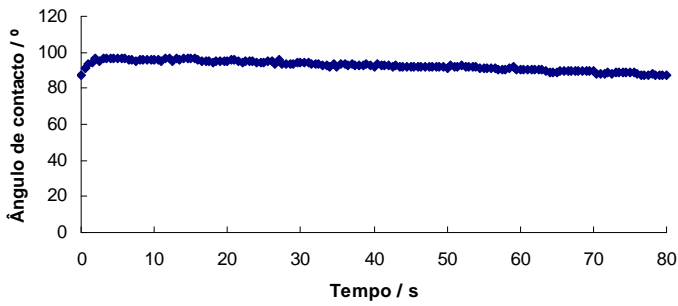
Tinta	Ângulo de Contacto
Base	107,2 ± 3,1
A	98,8 ± 2,1
B	40,8 ± 1,5
B'	95,5 ± 2,4
C	21,1 ± 0,3
D	74,2 ± 2,7
E	52,0 ± 3,1

Tinta Lisa de base transparente



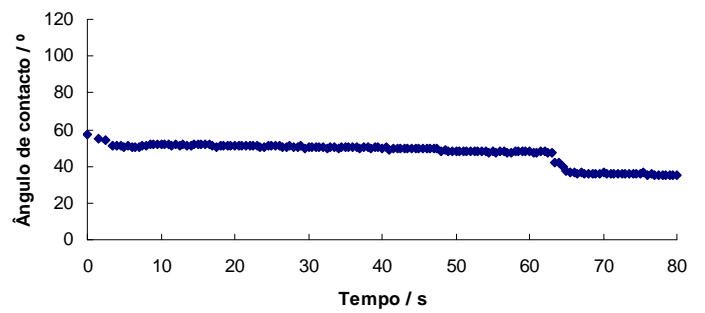
a)

Fornecedor A



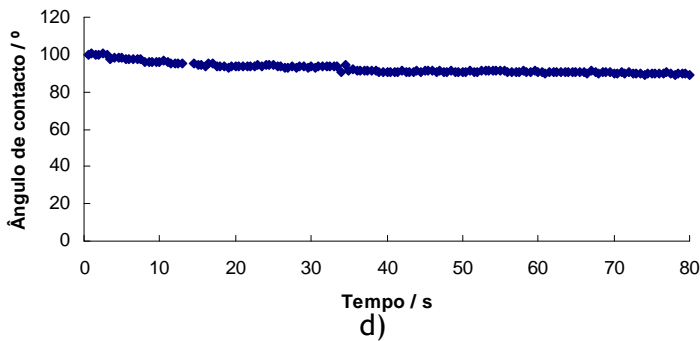
b)

Fornecedor B



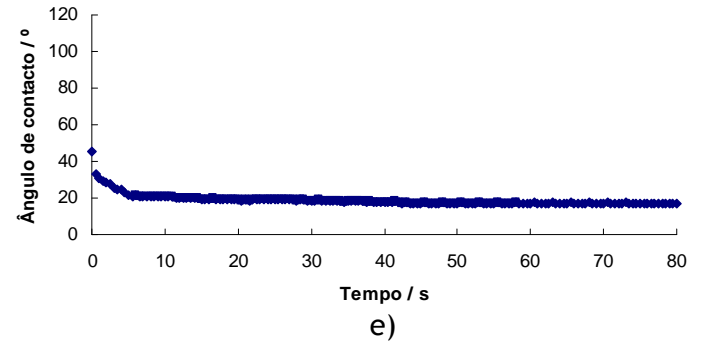
c)

Fornecedor B'



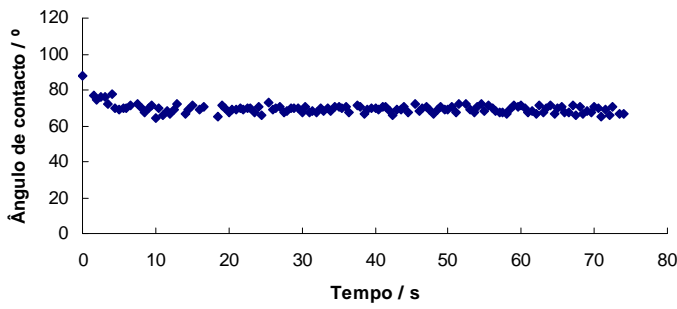
d)

Fornecedor C



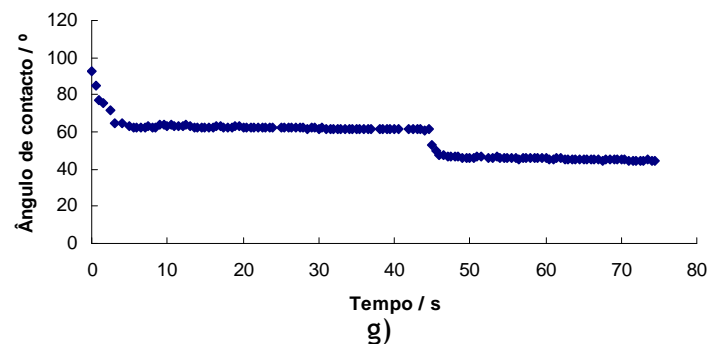
e)

Fornecedor D



f)

Fornecedor E



g)

Figura 12 - Representação gráfica do ângulo de contacto ao longo do tempo.

Analisando a tabela 6, constata-se que a tinta em estudo sem adição de qualquer corante tem um comportamento hidrofóbico apresentando um ângulo de contacto de 107° (Figura 12 - a). Tendo a gota um aspecto semelhante à representada na figura 13.

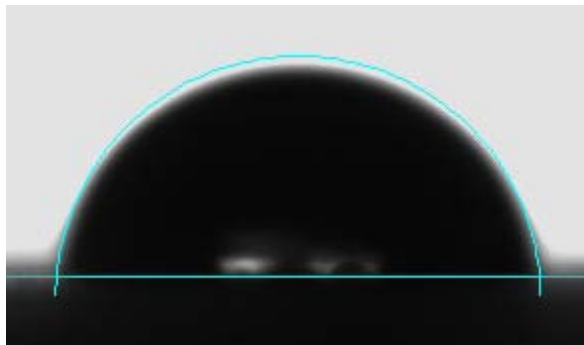


Figura 13 - Aspecto de uma gota colocada numa superfície hidrofóbica.

Também se pode concluir que o ângulo de contacto da tinta diminui sempre que se adiciona o corante. No entanto, existem casos onde essa diminuição é pouco significativa (Figura 12 - b e d), casos em que é uma diminuição muito brusca (Figura 12 - c e e), e casos em que é muita intermédia e só acontece ao fim de algum tempo (Figura 12 - f e g).

Estas diminuições permitem concluir que as películas B, C, D e E são muito hidrofílicas, sendo que B e C são mais hidrofílicas que D e E. Por sua vez as películas A e B' tem um perfil hidrofóbico.

Na figura 14 pode observar-se o comportamento típico de uma gota numa película hidrofílica.



Figura 14 - Aspecto de uma gota colocada numa superfície hidrofílica.

3.7 “Ensaio da gota”

Este ensaio é uma forma de comprovar o comportamento hidrofóbico/ hidrofílico das películas. Para o ensaio é necessária uma carta de contraste onde sobre o lado esquerdo se aplica a tinta sem adição de corante e sobre o lado direito tinta com adição de corante (Figura 15). Uma gota de água é deixada cair em ambos os lados e é analisado o seu comportamento durante um período de 10 minutos.



Figura 15 - Carta de contraste para o “ensaio da gota”.

Na Tabela 7 pode visualizar-se que os resultados estão de acordo com os valores dos ângulos de contacto já obtidos, como era previsto.

Tabela 7 - Resultados do Ensaio da Gota.

Tinta	Comentário
Base	Gota que não dispersa
A	Gota que não dispersa
B	Gota que dispersa de imediato
B'	Gota que não dispersa
C	Gota que dispersa de imediato
D	Gota que dispersa ao fim de algum tempo
E	Gota que dispersa ao fim de algum tempo

Na realização deste ensaio constata-se que a gota aplicada na base tem sempre um comportamento hidrofóbico, enquanto quando se adiciona o corante à base os resultados podem ser diversos, como mostra na tabela 7.

4 Conclusões

O presente trabalho consistiu na implementação de novos corantes para o sistema de afinação de cor, de forma a conseguir um sistema mais robusto e competitivo.

Para escolher o tipo de corantes a utilizar recolheu-se informação sobre diversas empresas, e seleccionou-se aquelas que apresentaram as propostas que respondam de forma mais completa às necessidades do mercado e aos condicionantes impostos pela legislação ambiental e com uma capacidade produtiva capaz de responder as necessidades de um grupo como a CIN.

Para avaliar as pastas corantes foram realizados testes de compatibilidade e flutuação de cor em sete produtos da CIN, uma tinta lisa de exterior, uma tinta lisa de interior, uma tinta texturada elástica, um esmalte brilhante, um esmalte casca de ovo, uma tinta de polisiloxano e uma tinta de silicato. Nos testes de resistência ao exterior as pastas foram testadas com uma tinta lisa de exterior de base transparente e de base intermédia.

Nos testes de compatibilidade e flutuação de cor concluiu-se que a tinta com base em silicatos não deve utilizar corantes orgânicos, visto estes apresentarem incompatibilidade e floculação do pigmento quando adicionados neste tipo de tintas. Também os esmaltes utilizados apresentaram problemas em termos de flutuação de cor, isto dever-se-á ao facto de os corantes utilizados possuírem uma grande quantidade de água na sua constituição. Contudo, em ambos os testes constatou-se que os fornecedores A, B, B' e E mostram resultados satisfatórios.

Após o teste de manchamento (*Snail Trails*) /Exsudações o ensaio com o corante do fornecedor B' foi o único que não apresentou vestígios de exsudações quando aplicado numa placa com primário. Relativamente ao nível de manchamento (*Snail Trails*), são os corantes A e B' que mostram melhores resultados.

No teste da resistência aos álcalis os principais problemas apresentados são o manchamento, fissuras ou perda de cor das películas. Pode afirmar-se que os problemas encontrados prendem-se com o tipo de pigmento utilizado, visto os problemas mais severos se terem manifestado nas placas aplicadas com a pasta corante de pigmento laranja orgânico.

Com a medição dos ângulos de contacto e com o “ensaio da gota” concluiu-se que a tecnologia utilizada pelos fornecedores A e B' conferem às películas um comportamento hidrofóbico, enquanto os restantes fornecedores utilizam tecnologias que conferem um comportamento hidrofílico. Todavia, verifica-se também que os corantes de D e E, são menos hidrofílicas que os de B e C.

Finalmente, pode concluir-se que a escolha dos novos corantes deve recair nas empresas A, B' ou E, visto os respectivos produtos mostrarem melhor desempenho ao longo do conjunto de testes efectuados. Contudo, é necessário terminar os testes inicialmente previstos de forma poder seleccionar um único fornecedor. É também importante definir-se o tipo de sistema pretendido, dado que os corantes B' só funcionarem com produtos aquosos, exigindo assim a existência de outros para as tintas de base solvente.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

O principal objectivo deste projecto é a reformulação do sistema de afinação de cor, para o tornar mais robusto e difícil de imitar pela concorrência. Este é um objectivo muito ambicioso e que necessita de mais tempo para ser concluído. Contudo, o trabalho realizado permitiu já a selecção dum conjunto mais apertado de fornecedores e estabeleceu os testes a realizar para a sua selecção. Dos testes previstos foram terminados os de compatibilidade, flutuação de cor e resistência aos álcalis.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

A empresa encontra-se numa fase de mudança relativamente as suas pastas corantes actuais, visto estas não respeitarem as novas metas legislativas estabelecidas para a emissão de VOC's.

Dado que a fase inicial do projecto consistiu em reuniões, houve oportunidade de participar neste trabalho e avaliar algumas dessas pastas. Estas são contra-tipos das pastas actuais mas livres de COV's. O trabalho consistiu na análise da compatibilidade e da flutuação de cor das novas pastas em vários produtos da empresa. Caso as pastas fossem aprovadas nessa etapa, passava-se à fase seguinte que consistia na reprodução de cor chave de catálogo. Concluída esta segunda etapa, a nova pasta corante encontrava-se apta a substituir a já existente.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

Este trabalho teve como grande limitação o tempo, visto que as reuniões com os fornecedores se terem prolongado até ao início de Junho, desta forma os testes com os corantes só foram iniciados a partir de meados deste mês. Dado o tempo reduzido disponível, não foi possível terminar todos os ensaios previstos, como é o caso do ensaio de envelhecimento acelerado. Também o ensaio de avaliação do manchamento (*Snail trails/ Exsudações*) só foi concluído para uma cor e para um tipo de base.

Para trabalho futuro, é importante terminar os testes de *Snail Trails/ Exsudações* e efectuar os testes de envelhecimento acelerado (*Klimatron*).

É vantajoso avaliar novos sistemas aquosos das empresas em estudo, visto só se ter realizado esse estudo com os corantes da empresa B, e os resultados terem sido satisfatórios.

Tendo todos estes resultados, é preciso decidir a empresa que melhor satisfaz o interesse da CIN, e depois avaliar as restantes pastas de compõem o sistema escolhido. Esta avaliação final implica a realização de cores chave dos catálogos que a CIN utiliza.

5.4 Apreciação final

Este projecto é bastante prometedora para empresa, porque vai permitir a sua distinção da concorrência no que se refere ao sistema de afinação de cor em tintas decorativas e permitindo assim satisfazer cada vez melhor as necessidades emergentes dos seus clientes.

O contacto directo com os fornecedores foi importante para uma actualização da própria empresa no que se refere a pastas corantes, e a tecnologia inerente à sua produção.

Os resultados dos testes efectuados permitem concluir que a mudança irá reduzir significativamente os problemas das películas de tinta no que se refere a sua resistência no exterior, o que era um dos principais objectivos da empresa quando lançou este projecto.

A nível pessoal, foi deveras importante trabalhar na indústria; proporcionou-me a possibilidade de conhecer o funcionamento completo de uma empresa. O trabalho laboratorial, a autonomia que o projecto ofereceu e a possível discussão de resultados com pessoas mais experientes e entendidas nos assuntos, foram muito enriquecedoras tecnologicamente e favoreceram aquisição de novas aptidões.

6 Referências

- [1] - Martins, J. G., Silva, A., *Materiais de Construção : Tintas, Vernizes e Ceras*, 2005;
- [2] - Manual Geral Tintas e Vernizes CIN, S.A., Agosto 2007;
- [3] - Lambourne, R., Strivens, T.A.Sahimi, *Paint and surface coatings - Theory and Practice*, 2nd Edition, Woodhead, 1999;
- [4] - *Guideline for VOC (Volatile Organic Compound) determination for de Decorative paint industry*, CEPE Technical Committee Decorative Paints;
- [5] - Nogueira, J.L., *Noções básicas de Tintas e Vernizes*, 2004/05;
- [6] - Alves, C., Pio, C., Gomes, P., *Determinação de hidrocarbonetos voláteis e semi-voláteis na atmosfera*, Março 2006;
- [7] - Manual A Cor CIN S.A., Março 2008
- [8] - Plácido, H.F., *Substituição Dos Pigmentos Inorgânicos Que São Nocivos Para A Saúde Humana Ou Para O Meio Ambiente*, Relatório de Estágio, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2004/05;
- [9] - Cava, S.S., *Síntese De Pigmentos Nanométricos de Al₂O₃ Dopado Com Cobalto E Cromo*, Tese de Doutoramento, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2003;
- [10] - http://dba.med.sc.edu/price/irf/Adobe_tg/models/cielab.html, consultado em Junho de 2008;
- [11] - Opentech, curso da Associação de Fabricantes de Tintas e Vernizes;
- [12] - Manual Sistema ICS CIN S.A., Setembro 2007;
- [13] - Legrande, P. *Colorants universels sans COV et sans additifs hydrophiles pour peintures décoratives*, Outubro de 2002;
- [14] - <http://nautilus.fis.uc.pt/personal/mfiolhais/FGbio/aula29.pdf>, consultado em Junho de 2008;
- [15] - http://figaro.fis.uc.pt/PJBM/ensino/ano_2006_7/aulas/Bloco_09.pdf, consultado em Junho de 2008;
- [16] - <http://www.silaex.com.br/>, consultado em Junho de 2008;
- [17] - <http://www.woodtec.cin.pt/base.html>, consultado em Junho de 2008.
- [18] - Figueiredo, J., Apontamentos de Química-Física, 2006/07.