

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Revestimentos Anti-fingerprint***

**Tese de Mestrado**

de

**Mariana da Silva Marques**

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

**Corporação Industrial do Norte - CIN, S.A.**



Orientador na FEUP: **Prof. Adélio Mendes**

Orientador na CIN: **Eng.<sup>a</sup> Catarina Carneiro**



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Fevereiro 2015**

*«Para ser grande, sê inteiro: nada  
Teu exagera ou exclui.  
Sê todo em cada coisa. Põe quanto és  
No mínimo que fazes.  
Assim em cada lago a Lua toda  
Brilha, porque alta vive.»*  
Ricardo Reis

*Aos meus pais,  
Pelo que fui, sou e serei.*

## Agradecimentos

Até alcançar os objetivos traçados percorri um trajeto, mas nunca sozinha.

À Eng.<sup>a</sup> Catarina Carneiro, orientadora na CIN durante este projeto. Pela orientação e ajuda neste percurso, por todos os ensinamentos e conselhos, pelas discussões que geraram sempre questões pertinentes determinando o desenvolvimento e avanço do projeto. Por todas as lições e métodos de trabalho partilhados, que levo para a vida.

Ao Professor Adélio Mendes, pela orientação e disponibilidade total durante este projeto. Pela ajuda, conselhos e partilha de conhecimento. Por me fazer querer aprender sempre mais.

À CIN, representada pelo Eng.º João Machado, Eng.<sup>a</sup> Manuela Azevedo, Dra. Etelvina Veludo e Eng.<sup>a</sup> Fernanda Oliveira, pela oportunidade e por colocarem à minha disponibilidade todo o material e conhecimento, proporcionando todas as condições necessárias à realização do projeto.

A todo o pessoal do laboratório de I&D da CIN, em especial a quem trabalha no laboratório da Indústria, por me receberem tão bem fazendo sentir - me parte do grupo. Por todos os ensinamentos e auxílio prestado. À Ana, à Sandra, ao Fernando, ao Gaspar, ao Duarte, à Paula, ao Nunes, à Fátima, ao Emanuel, à Ana Luísa, ao Paulo e ao Eng.º Avelino, um grande e sincero obrigado!

Ao UPTEC e FEUP por me proporcionarem todas as condições de forma a complementar o trabalho efetuado na CIN. Ao pessoal destes dois edifícios pelo auxílio prestado.

À Professora Margarida Bastos e à Neuza pela ajuda sempre que necessário, mesmo que não conseguindo diretamente, por procurarem sempre alguém que me ajudasse. Foram incansáveis e ficarei grata por isso.

Ao Tiago, meu colega de curso e também estagiário na CIN, que me acompanhou sempre nesta jornada. Por toda a partilha de conhecimento e entreaduda.

A todos os meus amigos pela ajuda a ultrapassar todos os obstáculos da vida.

Aos meus pais por sempre lutarem para me proporcionar o melhor, por me incentivarem a lutar pelos meus objetivos e a querer ser sempre melhor. A conclusão deste projeto, e desta etapa, foi possível graças a todos os valores que me transmitiram.

À minha irmã por ser a minha companheira neste percurso e por disponibilizar parte do seu tempo para me ouvir e ajudar.

Ao João pelo seu apoio incondicional, por ter sempre as palavras certas nas alturas certas. Por toda a força e incentivo, amor e companheirismo. Por acreditar e me fazer acreditar.

*Um grande Obrigada a Todos!*

## Resumo

O objetivo deste projeto era desenvolver uma tinta ou um verniz com propriedades *anti-fingerprint*. Este efeito poderá ser conseguido se o revestimento tiver simultaneamente propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas. Por outro lado, a facilidade de limpeza do revestimento *anti-fingerprint* será uma característica a valorizar e a avaliar.

É conhecido que aumentando o ângulo de contacto de um líquido com o substrato diminui-se a molhabilidade do líquido e aumenta-se a facilidade de limpeza do substrato. Por outro lado, a redução do brilho do revestimento diminui a visibilidade das impressões digitais.

Durante este projeto foi estudado o comportamento de 11 aditivos em dois vernizes, um de base aquosa e outro de base solvente. Estes aditivos foram pós-adicionados aos vernizes nas percentagens mássicas recomendadas pelos fornecedores. Vários estudos foram efetuados de forma a avaliar a influência do substrato, do tempo de cura e do método de aplicação. Após estes ensaios foram definidos métodos de aplicação e avaliação dos revestimentos desenvolvidos. No final desta fase de ensaios verificou-se que o aditivo I1 foi o que apresentou melhores resultados.

Para validar os resultados anteriores formularam-se dois vernizes de poliuretano: um verniz padrão (formulação 1) e outro com 30 %, em massa, do aditivo I1 (formulação 3). Estes vernizes são ambos aquosos, de dois componentes e curam à temperatura ambiente. A formulação 3 apresentou, em relação à formulação 1, um aumento significativo dos ângulos de contacto com a água, com o etilenoglicol e com o n-hexadecano, o que conduziu a uma diminuição da tensão superficial de cerca de 40 %. Foi ainda utilizada uma solução artificial de suor (referida na norma DIN 53160 - Parte 2, à qual foi adicionado creme de mãos) para simular a marca da impressão digital, sendo posteriormente avaliada a sua facilidade de remoção. Com esta solução, obteve-se na formulação 3, um aumento de cerca de 23 % nos ângulos de contacto e uma diminuição dos ciclos de limpeza da marca da impressão digital de 3 para 1.

Por fim, verificou-se que o verniz da formulação 3 teria um custo duas vezes superior ao verniz padrão (formulação 1).

**Palavras-chave:** *Anti-fingerprint*, tensão superficial, molhabilidade, facilidade na limpeza, revestimento

## Abstract

The main goal of this project was to develop a paint or a varnish with anti-fingerprint properties. This behavior could be achieved if the coating has, at the same time, hydrophobic and oleophobic properties. On the other hand, the cleanability of the coated substrate will be evaluated.

It is well known that higher the liquid-solid contact angle is, lower is the liquid wettability and higher is the substrate cleanability. Moreover, reducing the coating gloss the visibility of the fingerprint marks will decrease.

During this project, the performance of eleven additives was evaluated in a water-borne and a solvent-borne varnishes. These additives were post-added in dosages recommended by the suppliers. Several studies were performed in order to evaluate the influence of substrate, curing and application method. After these tests, the application and characterization methods were defined. Analyzing these results it was concluded that the additive I1 has shown the best performance.

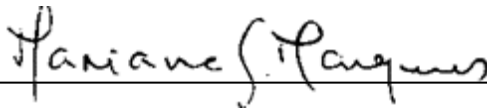
To validate these results, two polyurethane varnishes were formulated: a standard one (formulation 1) and other with 30 % wt of additive I1 (formulation 3). Both varnishes are water borne, two component and cure at room temperature. Compared to formulation 1, formulation 3 presents a significant increase in the contact angles with water, ethylene glycol, n-hexadecane, leading to a 40 % decrease in surface tension. To simulate the fingerprint marks were also produced an artificial sweat solution (according to DIN V 53160 - part 2 and with hand cream as an extra ingredient). The contact angles between this solution and the formulation 3 increased around 23 % while the number of cleaning cycles decreased from 3 to 1.

Finally, formulation 3 would cost, approximately, twice the price of formulation 1.

**Keywords:** Anti-fingerprint, surface tension, wettability, cleanability, coating

## Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.



---

*Porto, 2 de fevereiro de 2015*

---

# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.1.1	Tensão superficial.....	2
1.1.2	Rugosidade .....	5
1.2	Apresentação da Empresa .....	8
1.3	Contributos do Trabalho.....	8
1.4	Organização da Tese .....	9
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>10</b>
2.1	Impressão digital .....	10
2.2	Revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos .....	10
2.2.1	Composição dos revestimentos.....	11
2.3	Métodos de determinação da tensão superficial num revestimento sólido.....	13
2.3.1	Modelo de <i>Owens-Wendt-Rabel and Kaelble, OWRK</i> .....	13
<b>3</b>	<b>Materiais e métodos utilizados .....</b>	<b>15</b>
3.1	Materiais .....	15
3.2	Métodos .....	16
3.2.1	Avaliação do revestimento após marca e limpeza da impressão-digital .....	16
3.2.2	Medição dos ângulos de contacto e cálculo da tensão superficial .....	17
3.2.3	Medição do brilho .....	18
<b>4</b>	<b>Resultados experimentais .....</b>	<b>20</b>
4.1	Pré-avaliação dos revestimentos aditivados .....	20
4.2	Influência do tempo de cura da película .....	22
4.3	Influência do substrato .....	24
4.4	Influência do método de aplicação .....	25
4.5	Avaliação do revestimento após marca e limpeza da impressão-digital.....	30
4.6	Formulação de um verniz de fácil limpeza .....	32
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>39</b>

**6 Avaliação do trabalho realizado..... 41**

**6.1 Objetivos realizados..... 41**

**6.2 Limitações e trabalho futuro ..... 41**

        6.2.1 Limitações do trabalho..... 41

        6.2.2 Trabalho futuro..... 42

**6.3 Apreciação final ..... 42**

**Referências ..... 43**

**Apêndice A..... 47**



<i>Figura 1 - Forças que atuam sobre as moléculas de um líquido [4] .....</i>	<i>2</i>
<i>Figura 2 - Ângulo de contacto [10] .....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 3 - Relação molhabilidade/ângulos de contacto [4] .....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 4 - A - Influência da rugosidade na molhabilidade: A - modelo de Wenzel; B - modelo de Cassie-Baxter [16].....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 5 - Ângulo de incidência e reflexão numa superfície lisa [18].....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 6 - Ângulo de incidência e reflexão numa superfície rugosa [18].....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 7 - A. Superfície brilhante; B. Superfície com pouco brilho [19] .....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 8 - Equipamento utilizado para leitura de ângulos de contacto .....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 9 - Ângulos de contacto com a água .....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 10 - Ângulo de contacto com o etilenoglicol.....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 11 - Ângulos de contacto com o n-hexadecano .....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 12 - Tensão superficial.....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 13 - Ângulos de contacto com a água .....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 14 - Ângulos de contacto com o etilenoglicol.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 15 - Ângulos de contacto com o n-hexadecano .....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 16 - Tensão superficial dos revestimentos .....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 17 - Ângulos de contacto entre a água e o revestimento.....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 18 - Ângulos de contacto entre o etilenoglicol e o revestimento.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 19 - Ângulos de contacto entre o n-hexadecano e o revestimento. ....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 20 - Tensão superficial dos revestimentos estudados.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 21 - Ângulos de contacto entre a solução artificial de suor e o revestimento. ....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 22 - Unidades de brilho em cada revestimento estudado. ....</i>	<i>29</i>
<i>Figura 23 - Aspeto da película. A - Formulação 2; B - Formulação 2 com pós-adição de solvente de glicol. ....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 24 - Brilho das formulações 2 e 3, durante o estudo da duração de mistura. A linha foi adicionada para facilitar a leitura. ....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 25 - Ângulos de contacto nas formulações 1 e 3. ....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 26 - Formulação 1 do revestimento com 2 e 3 ciclos de limpeza. ....</i>	<i>38</i>

---

<i>Tabela 1 - Tensão superficial de alguns compostos a 20 °C.....</i>	<i>3</i>
<i>Tabela 2 - Classificação da superfície de acordo com a sua afinidade com a água [11] .....</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 3 - Aditivos testados .....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 4 - Classificação e avaliação do revestimento após limpeza .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 5 - Propriedades físicas dos líquidos utilizados, retirado da aplicação informática SCA20 .....</i>	<i>17</i>
<i>Tabela 6 - Ângulos de contacto com 1, 2 e 3 camadas em vidro e carta .....</i>	<i>25</i>
<i>Tabela 7 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital. ....</i>	<i>30</i>
<i>Tabela 8 - Classificação dos revestimentos quanto à facilidade de limpeza. ....</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 9 - Resultados do componente 1 após acerto de viscosidade. ....</i>	<i>33</i>
<i>Tabela 10 - Características da formulação 2 vs formulação 3. ....</i>	<i>34</i>
<i>Tabela 11 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital. ....</i>	<i>37</i>
<i>Tabela 12 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital dos revestimentos aditivados com A2 e B1 .....</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 13 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital dos revestimentos aditivados com A1 e G1.....</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 14 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital dos revestimentos aditivados com C1 e E1 .....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 15 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital dos revestimentos aditivados com H1 e H2 .....</i>	<i>52</i>

## Notação

$\gamma_1^d$  - Componente dispersiva da tensão superficial do líquido padrão

$\gamma_1^p$  - Componente polar da tensão superficial do líquido padrão

$\gamma_{LV}$  - Tensão superficial entre o líquido e a fase gasosa

$\gamma_{SL}$  - Tensão superficial entre o sólido e o líquido

$\gamma_{SV}$  - Tensão superficial entre o sólido e o vapor

$\gamma_{lv}^d$  - Componente dispersiva da tensão superficial entre o líquido e o gás

$\gamma_{lv}^p$  - Componente polar da tensão superficial entre o líquido e o gás

$\gamma_s^d$  - Componente dispersiva da tensão superficial do revestimento em estudo

$\gamma_s^p$  - Componente polar da tensão superficial do revestimento em estudo

$\gamma_{sv}^d$  - Componente dispersiva da tensão superficial entre o sólido e o gás

$\gamma_{sv}^p$  - Componente polar da tensão superficial entre o sólido e o gás

$f$  - Fator de rugosidade

$f_1$  - Fração de superfície da fase 1

$f_2$  - Fração de superfície da fase 2

$\gamma$  - Tensão superficial

$\gamma^d$  - Componente dispersiva da tensão superficial

$\gamma^p$  - Componente polar da tensão superficial

$\theta_1$  - Ângulo de contacto na fase 1

$\theta_2$  - Ângulo de contacto na fase 2

$\theta_a$  - Ângulo associado à superfície rugosa

$\mu$  - *Viscosidade*

$\rho$  - *Densidade*

$\theta$  - Ângulo de contacto medido no líquido

# Glossário

2K - 2 componentes

AC - Ângulo de contacto

COV - Compostos Orgânicos Voláteis

FTIR - Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectrometry)

PFPE - Perfluoropoliéter

PTFE - Politetrafluoroetileno

PVDF - Polifluoreto de vinilideno

SB - Base solvente (Solvent Based)

UB - Unidades de Brilho

UV - Ultra-violeta

WB - Base aquosa (Water Based)

# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

As tintas são utilizadas há milhares de anos. A primeira manifestação desta utilização foi descoberta em pinturas de animais em paredes de cavernas habitadas há cerca de vinte mil anos. [1] Revestem praticamente tudo, como edifícios e seus constituintes, mobiliário, pavimentos, carros, barcos, computadores, micro *chips*, entre outros; podem existir em milhares de cores (lisas ou metalizadas), com texturas, entre outras. Os revestimentos por pintura têm uma função decorativa ao mesmo tempo que permitem aumentar a durabilidade dos substratos. [2]

Atualmente as tintas são produtos muito mais sofisticados do que há vinte mil anos, mas continuam a ter como constituintes base o ligante e o pigmento. As primeiras tintas surgiram na Europa aplicadas na construção civil, antes da era cristã. A pedra calcária era queimada produzindo a chamada cal viva; esta era misturada com água e aplicada nas casas de barro ou pedra para decoração, higiene e proteção. No Sul de Portugal as casas caiadas permitiam também um melhor controlo térmico durante o verão. Nessa altura já os povos do sudoeste asiático fabricavam lacas enquanto os Índios preparavam um verniz para proteger e embelezar as superfícies com a goma extraída de um inseto - *shellac*. [2] Durante a revolução industrial, na Europa, devido ao avanço tecnológico o mercado das tintas cresceu e evoluiu bastante. Estes produtos melhoraram em funcionalidade e variedade e as aplicações evoluíram. As tintas eram constituídas, nos anos 30, por cerca de 70 % de compostos orgânicos voláteis (COV); os COV são altamente lesivos do meio ambiente e prejudiciais para a saúde humana. [2] Assim, a partir dos anos 30 as empresas de tintas apostaram na investigação de forma a desenvolver tintas com baixo teor de solventes, surgindo as tintas em pó e as tintas de cura UV. As formulações de tintas evoluíram de tal forma que, hoje em dia, as tintas não só são utilizadas para embelezar e proteger as superfícies mas também para lhes conferir propriedades funcionais, e.g. anti-derrapagem, refletora, isoladora elétrica ou até mesmo de fácil limpeza e *anti-fingerprint*. [2]

O objetivo principal deste projeto era desenvolver um revestimento *anti-fingerprint*, um verniz ou uma tinta, com propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, que aumentasse a facilidade de limpeza do substrato e melhorasse a aparência estética do mesmo.

Quando se fala em revestimentos com propriedades hidrofóbicas é comum associar-se este conceito à capacidade de auto-limpeza que se encontra nas superfícies de alguns seres vivos. Na natureza, algumas espécies animais e vegetais têm a capacidade de se manterem limpas, tendo a sua superfície uma natureza química e morfologia que lhe confere, um efeito

repelente à água. Como a água não se espalha sobre estas superfícies, forma gotas, estas quando rolam pela superfície arrastam consigo agentes contaminantes que possam existir - efeito de auto-limpeza. Ao longo dos anos estas espécies têm vindo a ser estudadas de forma a desenvolverem-se revestimentos artificiais com propriedades semelhantes. Uma das espécies que tem esta capacidade de repelir a água, e assim manter-se limpa, é a flor de lótus. A superfície desta espécie tem duas características que lhe conferem a repelência à água: as ceras de cobertura e as saliências nanométricas (papilas) que conferem à folha uma rugosidade nanométrica. Esta rugosidade faz com que a gota contacte uma pequena área de superfície, aumentando o ângulo de contacto entre a gota e a folha (superfície hidrofóbica). Assim, a gota mantém-se esférica e rola facilmente, possibilitando a auto-limpeza da superfície. [3]

Assim, a partir do estudo da morfologia e natureza química dos revestimentos das superfícies de alguns seres-vivos é possível desenvolver revestimentos com semelhantes propriedades. Considerando as propriedades hidrofóbicas da flor de lótus e aliando propriedades oleofóbicas, alguns autores têm vindo a estudar e tentar desenvolver revestimentos *anti-fingerprint*.

Nestes revestimentos é necessário considerar e estudar alguns conceitos: a tendência do revestimento para repelir ou ter mais afinidade com o líquido pode ser caracterizada pela sua tensão superficial; a rugosidade interfere nos valores dos ângulos de contacto e na facilidade de limpeza do revestimento; o brilho realça as manchas das impressões digitais no revestimento.

### 1.1.1 Tensão superficial

Para que as gotas de líquido não se espalhem quando tocam uma superfície é necessário que o valor da tensão superficial da superfície seja menor que o valor da tensão superficial do líquido.

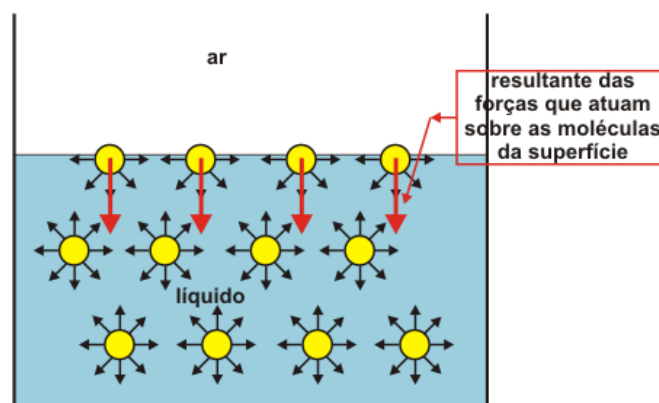


Figura 1 - Forças que atuam sobre as moléculas de um líquido [4]

A forma da gota de um líquido é determinada pela sua tensão superficial. Pela análise da Figura 1 percebe-se que no interior de um líquido todas as moléculas são atraídas em todas as direções por moléculas vizinhas - forças intra-moleculares - sendo a resultante das forças nula. Quando se trata das moléculas da superfície, estas são atraídas pelas moléculas do interior e pelas moléculas existentes no ar - forças inter-moleculares da interface líquido/ar. Assim, o efeito da resultante destas forças em todas as moléculas da superfície do líquido faz com que o líquido se contraia.

Quando o líquido contacta uma superfície sólida passa a existir a interface líquido/sólido. O espalhamento, ou não, do líquido sobre a superfície vai depender do balanço entre as forças inter-moleculares que atuam entre as fases líquido e sólido e as forças intra-moleculares de cada fase. Se as forças inter-moleculares entre a superfície e o líquido forem superiores às forças intra-moleculares do líquido, o líquido molha a superfície, ou seja, espalha-se. Pelo contrário, se as forças inter-moleculares entre a superfície e o líquido forem inferiores às forças intra-moleculares do líquido, a gota simplesmente assenta na superfície com a menor área possível, ou seja, não molha a superfície. [5] [6]

Na Tabela 1 encontra-se o valor da tensão superficial de alguns compostos. A água, etilenoglicol e n-hexadecano são líquidos utilizados na medição dos ângulos de contacto; ferro e vidro são dois substratos utilizados neste estudo; os triglicerídeos são os principais constituintes da impressão digital, o perfluoropoliéter (PFPE) e o politetrafluoroetileno (PTFE) são apontados na literatura como compostos fluorados utilizados para diminuir a tensão superficial de revestimentos.

*Tabela 1 - Tensão superficial de alguns compostos a 20 °C*

Composto	Tensão superficial a 20 °C/mN·m <sup>-1</sup>
Água [7]	72,8
Ferro [7]	45,0
Vidro [7]	70,0
PFPE [8]	14-25
PTFE [7]	20
Etilenoglicol [7]	48,4
n-hexadecano [7]	27,5
Triglicerídeos [9]	25-32

O conceito de tensão superficial pode também ser enunciado como energia de superfície. A energia de superfície é a energia necessária para aumentar a área superficial e tem unidades de J·m<sup>-2</sup>, ou equivalentemente N·m<sup>-1</sup>, em unidades de força. Nesta dissertação será sempre referido o termo tensão superficial e usadas as unidades de N·m<sup>-1</sup>.

### Molhabilidade e ângulo de contacto

Para estudar revestimentos *anti-fingerprint* também é importante conhecer a relação entre molhabilidade e o ângulo de contacto. O equilíbrio da interface entre as três fases (gasosa, líquida e sólida) é descrito pela equação (1), equação de Young. [5]

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

A Figura 2 retrata os termos utilizados na equação de Young. O termo  $\gamma_{LV}$  é a tensão superficial entre o líquido e a fase gasosa,  $\theta$  é o ângulo de contacto medido no líquido,  $\gamma_{SV}$  é a tensão superficial entre o sólido e o vapor e  $\gamma_{SL}$  é a tensão superficial entre o sólido e o líquido.

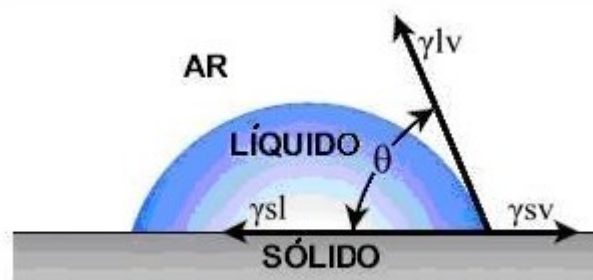


Figura 2 - Ângulo de contacto [10]

A molhabilidade é a tendência que um líquido tem para espalhar totalmente ou parcialmente sobre uma superfície sólida.

A Figura 3 ilustra a relação entre o valor do ângulo de contacto e a molhabilidade de um líquido, numa superfície.

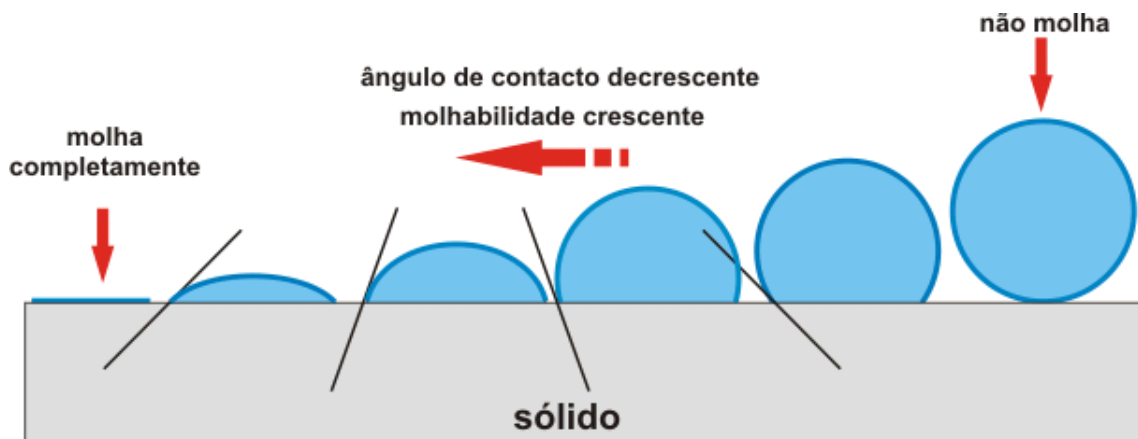


Figura 3 - Relação molhabilidade/ângulos de contacto [4]



Pela análise da Figura 3 verifica-se que quanto menor for o valor do ângulo de contacto do líquido com a superfície, maior é a molhabilidade do líquido. Assim, se o ângulo de contacto entre o líquido e o sólido for superior a  $90^{\circ}$  diz-se que o líquido tem pouca molhabilidade naquela superfície; se o ângulo de contacto entre o líquido e a superfície sólida for inferior a  $90^{\circ}$ , diz-se que o líquido molha, total ou parcialmente, a superfície em questão. É importante realçar que o mesmo líquido poderá ter molhabilidade diferente em diferentes substratos, dependendo da tensão superficial do substrato, como explicado anteriormente.

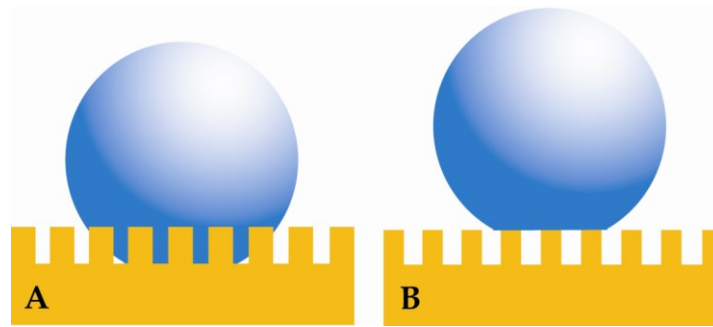
Uma superfície, ou substrato, pode ser classificada de acordo com o valor do ângulo de contacto do líquido com esta. A Tabela 2 mostra essa classificação quando o líquido em questão é água. A classificação na tabela pode ser facilmente adaptada quando o líquido é um óleo, substituindo o sufixo ou prefixo hidro por óleo.

*Tabela 2 - Classificação da superfície de acordo com a sua afinidade com a água [11]*

Ângulo de contacto ( $^{\circ}$ )	Superfície
~ 0	Superhidrofílica
> 30	Hidrofílica
30-90	Intermédia
90-140	Hidrofóbica
> 140	Superhidrofóbica

### 1.1.2 Rugosidade

A rugosidade é uma característica das superfícies sólidas que influencia a molhabilidade dos líquidos nestas superfícies; esta característica tem sido alvo de vários estudos. [12] [13] [14] Na literatura são propostos dois modelos sobre a influência da rugosidade na molhabilidade; segundo Wenzel a gota de líquido molha tanto a superfície sólida como as depressões impostas pela rugosidade (Figura 7.A); segundo Cassie-Baxter a gota assenta apenas sobre a superfície sólida, não cobrindo as depressões (Figura 7.B). [15]



**Figura 4 - A - Influência da rugosidade na molhabilidade: A - modelo de Wenzel; B - modelo de Cassie-Baxter [16]**

O modelo de Wenzel considera que existe uma relação entre o ângulo de contacto aparente,  $\theta_a$  - ângulo associado à superfície rugosa - e o fator de rugosidade,  $f$  - razão entre a área total da superfície e a área projetada. Esta relação é descrita pela equação (2). [15]

$$\cos \theta_a = f \cos \theta \quad (2)$$

O modelo de Cassie-Baxter defende que o ângulo aparente resulta da contribuição das diferentes fases, como mostra a equação (3). [15]

$$\cos \theta_a = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

A fração de superfície da fase 1 e 2 é representada por  $f_1$  e  $f_2$ , respetivamente. O ângulo na fase 1 e 2 é representado por  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , respetivamente. No caso dos revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos, a gota está em contacto com o sólido e o ar, logo as duas fases são a sólida e a gasosa.

Estes dois modelos ajudam a prever o ângulo de contacto, apesar de não ser claro quando usar cada um dos modelos. Vários autores [15] [17] têm vindo a desenvolver um modelo que avalie a influência da rugosidade nos revestimentos e preveja melhor os resultados experimentais. Apesar de nenhum destes modelos ser ainda satisfatório, há uma conclusão comum entre eles: a rugosidade das superfícies tem uma forte influência na molhabilidade.

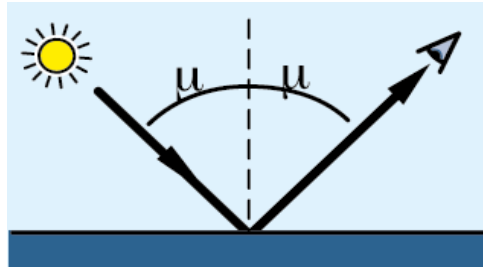
Quando é conferida rugosidade a um substrato, além de afetar a molhabilidade, a rugosidade vai também determinar as unidades de brilho do revestimento.

### *Brilho*

O brilho é um aspeto que poderá influenciar o desempenho dos revestimentos *anti-fingerprint*. O brilho pode ser definido como a luz difundida por um corpo, por exemplo, uma superfície. As superfícies têm vários níveis de classificação, entre extra mate e alto brilho, de

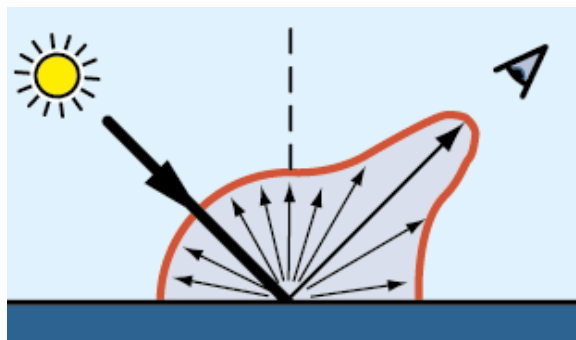
acordo com o número de unidades de brilho (UB) que apresentam e o ângulo de leitura utilizado.

Na Figura 4 é apresentada uma superfície brilhante. Uma vez que a superfície é lisa, a luz incidente é refletida apenas numa direção com ângulos de incidência e de reflexão iguais.



*Figura 5 - Ângulo de incidência e reflexão numa superfície lisa [18]*

Numa superfície rugosa a luz incidente é refletida em várias direções, como mostra a Figura 5, apresentando a superfície um menor brilho.



*Figura 6 - Ângulo de incidência e reflexão numa superfície rugosa [18]*

O mesmo se aplica às tintas. Quando se trata de uma tinta brilhante, após cura do revestimento, a película obtida é lisa comportando-se como uma superfície brilhante, como mostra a Figura 6.A. Quando se adiciona uma certa quantidade de um agente mateante<sup>a</sup>, após cura do revestimento, as partículas do agente mateante conferem à superfície rugosidade, comportando-se a superfície como uma superfície com pouco brilho, como mostra a Figura 6.B. [19]

<sup>a</sup> Substância utilizada para reduzir o brilho de um revestimento.

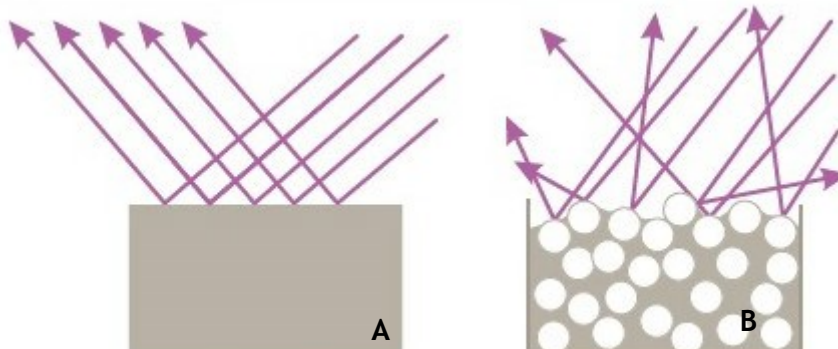


Figura 7 - A. Superfície brilhante; B. Superfície com pouco brilho [19]

## 1.2 Apresentação da Empresa

A CIN foi criada em 1917 como Companhia Industrial do Norte tendo passado, em 1926, a Corporação Industrial do Norte. É uma empresa que fabrica e distribui tintas e vernizes, com tripla certificação: ISO9001, ISO 140001 e OSHAS 18001. [20]

A CIN pertence ao Conselho Europeu de Fabricantes de Tintas (CEPE) e integra o *Coatings Research Group Inc*, o *Nova Paint Club*, a Associação Portuguesa de Tintas, entre outras. [21] Tem 7 unidades fabris em dois continentes, europeu (Portugal, Espanha e França) e africano (Angola e Moçambique), e quatro centros de Investigação e Desenvolvimento (I&D).

A CIN atua em três áreas de negócio - Decorativos, *Protective Coatings* e Indústria - e é líder nacional desde 1992 e líder ibérica desde 1995. [20] Tem mais de 1000 colaboradores em todo o mundo.

## 1.3 Contributos do Trabalho

O interesse das empresas de tintas, nomeadamente da CIN, nos revestimentos *anti-fingerprint* é disponibilizar no mercado tintas e vernizes com vantagens competitivas e que melhorem o conforto no uso de, por exemplo, mobiliário metálico e aparelhos eletrónicos. Ao ser aplicado numa superfície, este tipo de revestimentos vai facilitar o processo de limpeza e consequente redução no consumo de produtos de limpeza, uma mais-valia para o meio ambiente. Em termos estéticos tornará a superfície com um aspeto mais limpo, uma vez que por mais que seja tocada, vai minimizar as manchas das impressões digitais pois torna-as menos visíveis.

## 1.4 Organização da Tese

Esta tese será dividida em seis capítulos que abordam os seguintes tópicos:

- Capítulo 1 - Introdução: enquadramento e descrição do projeto, onde é realizada a apresentação do projeto e são abordados os conceitos de tensão superficial, molhabilidade, ângulos de contacto, brilho e rugosidade, conceitos chave neste projeto. Também é feita uma breve apresentação da CIN e é descrito o contributo que este projeto poderá dar à empresa;
- Capítulo 2 - Estado da arte: são descritos estudos realizados e publicados até ao momento na área dos revestimentos *anti-fingerprint* e revestimentos com propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas;
- Capítulo 3 - Materiais e métodos: neste capítulo são apresentados os produtos comerciais e aditivos utilizados nas pós-adições e os métodos nos quais se basearam os ensaios realizados;
- Capítulo 4 - Resultados e discussão: apresentação dos resultados obtidos ao longo do projeto, sua interpretação e discussão;
- Capítulo 5 - Conclusão: apresentação das principais conclusões do projeto;
- Capítulo 6 - Avaliação do trabalho realizado: neste capítulo serão apresentadas as limitações do projeto e o trabalho futuro a realizar no âmbito deste estudo. Será feita uma apreciação final de todo o percurso.

## 2 Contexto e Estado da Arte

São poucas as publicações na área dos revestimentos *anti-fingerprint*. Quando alargado o campo de pesquisa para revestimentos com propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas são inúmeros os resultados. Este campo de pesquisa está em constante desenvolvimento, sendo publicados estudos dia após dia.

Um dos pontos-chave neste estudo é saber o que é uma impressão digital e qual a sua composição.

### 2.1 Impressão digital

Nos dedos dos seres humanos podem observar-se nervuras ou linhas - a impressão digital - que são simplesmente uns relevos na nossa pele que tornam as mãos e pés antiderrapantes. A impressão digital é a marca deixada por estas nervuras, quando tocam numa superfície; estas marcas são constituídas por gorduras e água. [22] Em 2012, Chih-Hao Huang [23], numa patente sobre tintas *anti-fingerprint*, relata que a impressão digital é constituída por 55 % de triglicerídeos, 25 % por monoésteres, 12 % por esqualeno e 8 % por outras substâncias onde se inclui a água. Assim pode concluir-se que o revestimento para ser *anti-fingerprint* terá de repelir a água e óleos, uma vez que estes são os principais constituintes das impressões digitais.

De forma a tornar todos os ensaios comparáveis será necessário simular uma impressão-digital. A norma DIN 53160:2010 [24] apresenta uma solução composta por água, cloreto sódio, ácido láctico, ureia e hidróxido de amónia para acerto do pH a 6,5. Esta solução tem como objetivo imitar o suor dos humanos e é utilizada para testes em diversos produtos.

### 2.2 Revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos

Uma vez que os óleos têm uma tensão superficial inferior à da água (ver Tabela 1) torna-se mais difícil desenvolver superfícies oleofóbicas, quando comparado com a facilidade para obter superfícies hidrofóbicas. [25] [26] É conhecido que, quando a tensão superficial da superfície que vai ser tocada é maior que a tensão superficial das substâncias constituintes da impressão digital, a impressão digital mancha a superfície tocada. Pelo contrário, quando a tensão superficial da superfície que vai ser tocada é menor que a tensão superficial das substâncias constituintes da impressão digital, a impressão digital marca precariamente a superfície tocada, sendo este o resultado pretendido. [23] Assim, o objetivo dos estudos no

campo dos revestimentos *anti-fingerprint* com propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas é desenvolver um revestimento com uma menor tensão superficial que a dos óleos e da água existentes na impressão digital humana.

### 2.2.1 Composição dos revestimentos

Para formular um revestimento que ofereça à superfície uma tensão superficial menor que a tensão superficial dos constituintes das impressões digitais, é necessário incluir na formulação destes revestimentos compostos também com um valor baixo de tensão superficial, como por exemplo o PFPE que apresenta uma tensão superficial entre 14 e 25 mN·m<sup>-1</sup>. [23] Assim, em vários estudos experimentais sobre revestimentos com propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas, os autores recorrem à adição de compostos fluorados aos revestimentos em desenvolvimento.

Block *et al.* [27] estudaram revestimentos *anti-fingerprint* com propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas usando um aditivo polimérico contendo flúor, o PFPE. Esta combinação faz com que os ângulos de contacto da água e do óleo sejam elevados. Por sua vez, a resistência e a durabilidade do revestimento são obtidas com a adição de compostos de sílica. Em 2009, Sarkar *et al.* [28] estudaram a molhabilidade e a superhidrofobicidade de revestimentos contendo polímeros de hidrocarbonetos ou polímeros de hidrocarbonetos fluorados. Nos revestimentos com polímeros de hidrocarbonetos obtiveram um ângulo de contacto com a água de 75° e no revestimento com polímeros de hidrocarbonetos fluorados de 105°. Quando impuseram nano-rugosidade nas superfícies conseguiram aumentar os ângulos para 135° e 165°, respetivamente.

Em 2011, Huang [23] registou uma patente sobre um método para formular um revestimento *anti-fingerprint*. O processo descrito pelo autor consiste na mistura de duas soluções: uma é a mistura de um polímero fluorado com um solvente à base de um fluorocarbono; e outra é composta pela mistura de nanopartículas com um solvente à base de um fluorocarbono. Misturando estas duas soluções obtiveram o revestimento *anti-fingerprint*. Após aplicar o revestimento por pintura numa superfície, este sofre uma cura entre 80 °C e 120 °C, durante um intervalo de tempo compreendido entre trinta minutos a duas horas. Tal como Huang, vários autores defendem que a utilização de nanopartículas ajuda a conferir aos revestimentos propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas, uma vez que reduzem a área de contacto das três fases (líquida, gasosa e sólida). Em 2003 Yan *et al* [29] estudaram a dispersão de nanopartículas de carbonato de cálcio em polifluoreto de vinilideno (PVDF). Aplicaram numa superfície um revestimento nano-rugoso de PVDF e carbonato de cálcio. Aliando a rugosidade e porosidade dos diferentes tamanhos de nanopartículas, alcançaram um ângulo de contacto com a água de 153°. Em 2011, Basu e Kumar [30] formularam um

revestimento superhidrofóbico com nanopartículas, incorporando nanopartículas de sílica numa emulsão de PTFE. Para uma proporção otimizada de partículas de sílica e emulsão de PTFE obtiveram um elevado ângulo de contacto com a água de 165°. Concluíram também que o grau de hidrofobicidade do revestimento era dependente da quantidade de nano sílica utilizada. Em 2013, Motlagh *et al.* [31] formularam um revestimento superhidrofóbico, superoleofóbico e resistente à corrosão, aplicado em aço inoxidável por pulverização. O revestimento foi aplicado em multicamadas, contendo a camada superior partículas de sílica. Estas partículas foram ainda modificadas com um polímero fluorado para diminuir a tensão superficial do revestimento. O ângulo de contacto máximo obtido para a água foi de 165°, para o etilenoglicol foi de 157° e para o óleo combustível 116°. Os autores deste artigo concluem que os valores dos ângulos de contacto observados se devem à textura da superfície conferida pelas partículas de sílica e aos compostos fluorados.

Alguns investigadores procuram utilizar compostos denominamos “verdes” para obter revestimentos com propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas. Estes compostos não apresentam toxicidade e podem conferir aos revestimentos algumas propriedades iguais às das superfícies hidrofóbicas que se encontram na natureza, como a flor de lótus, referida anteriormente. Por exemplo, Rengasamy e Mannari [32], em 2013, estudaram revestimentos produzidos a partir de compostos verdes. Fabricaram revestimentos de poliuretano, com propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas, a partir de polióis de soja. Estes polióis de soja podem substituir os polióis de base petrolífera e têm propriedades muito interessantes, além de serem sintetizados a partir de compostos bio renováveis. Acrescentaram ainda compostos siloxanos para aumentar a hidrofobicidade e compostos fluorados para aumentar a oleofobicidade.

Após análise das publicações apontadas anteriormente pode concluir-se que os compostos fluorados e a nano-rugosidade conferida, por exemplo, por partículas de sílica, potenciam as propriedades oleofóbicas e hidrofóbicas dos revestimentos. Além disso, uma vez que atualmente há uma enorme preocupação com o meio ambiente, é possível fabricar revestimentos hidrofóbicos e oleofóbicos a partir de bio-compostos.

Este estudo incidirá nos revestimentos que contêm compostos fluorados e compostos de sílica na sua formulação. Apenas será equacionada a incorporação de nano-partículas nos revestimentos caso os resultados obtidos não sejam satisfatórios, uma vez que as nano-partículas podem acarretar alguns riscos para a saúde humana. Segundo um artigo publicado pela Agência Europeia para a Segurança e a Saúde no Trabalho [33], as nanopartículas são consideradas perigosas para a saúde humana pois podem entrar no corpo humano causando efeitos cardiopulmonares, efeitos na autoimunidade, cancro e alteração de estruturas



proteicas. Estes efeitos serão determinados pelas características das nanopartículas em questão. [34]

## 2.3 Métodos de determinação da tensão superficial num revestimento sólido

Na literatura encontram-se vários modelos para calcular a tensão superficial a partir do valor dos ângulos de contacto: Zisman, Fowkes, OWRK (Owens-Wendt-Rabel and Kaelble), Extended Fowkes, Wu, Acid-Base Theory, Equation of State theory, Schultz 1 e Schultz 2. [35] Estes métodos diferem da informação que necessitam (por exemplo, componentes polar, dispersiva, ácido e/ou base dos líquidos, etc.), número mínimo de líquidos a utilizar na medição dos ângulos de contacto e a aplicação a que se destina (por exemplo sólidos apolares, sistemas de baixa energia, etc.). Assim, e tendo em conta as necessidades para o presente estudo, será aprofundado o método de OWRK, uma vez que é um método universal e usado em muitos estudos relatados na literatura.

### 2.3.1 Modelo de *Owens-Wendt-Rabel and Kaelble*, OWRK

Em 1964, Fowkes concluiu que a tensão superficial podia ser obtida do somatório das componentes dispersiva e polar da tensão superficial na interface sólido-líquido-ar, como mostra a equação (4):

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (4)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial total,  $\gamma^d$  é a componente dispersiva da tensão superficial e  $\gamma^p$  é a componente polar da tensão superficial. Após esta descoberta, Fowkes estudou apenas a componente dispersiva da tensão superficial. [36]

*Owens-Wendt-Rabel and Kaelble* aprofundaram o estudo da componente dispersiva e estudaram, também, a contribuição da componente polar para o valor total da tensão superficial. Assim, chegaram à equação (5):

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} - 2\sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} \quad (5)$$

Combinando a equação (5) com a equação (1) obtém-se a equação (6) que traduz o modelo de OWRK.

$$\sqrt{\gamma_{sv}^d \gamma_{lv}^d} + \sqrt{\gamma_{sv}^p \gamma_{lv}^p} = \frac{1}{2} \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (6)$$

A equação (7) é equivalente à equação (6), apenas facilitando a leitura de variáveis.

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \frac{\gamma_1}{\sqrt{\gamma_1^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (7)$$

Como há duas variáveis desconhecidas na equação (7) -  $\gamma_s^p$  e  $\gamma_s^d$  - são utilizados pelo menos dois líquidos, para medição de ângulos de contacto, com valores de tensão superficial, componente dispersiva e polar, conhecidos. Pelo menos um líquido polar e um líquido apolar devem ser escolhidos, como por exemplo a água e o n-hexadecano, respetivamente. [37] Uma vez que a equação (7) é uma equação do tipo  $y = mx + b$ , através de uma regressão linear  $\frac{1+\cos\theta}{2} v_s \sqrt{\frac{\gamma_1^p}{\gamma_1^d}}$  pode calcular-se as duas incógnitas,  $\gamma_s^p$  e  $\gamma_s^d$ . Utilizando a equação 4 obtém-se o valor da tensão superficial do sólido. [38].

## 3 Materiais e métodos utilizados

### 3.1 Materiais

Foram selecionados dois vernizes para este estudo, um de base aquosa e outro de base solvente, e foram selecionados um conjunto de aditivos para melhorarem o desempenho destes vernizes quanto à funcionalidade *anti-fingerprint*, propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas e facilidade de limpeza. A Tabela 3 apresenta os aditivos usados.

Tabela 3 - Aditivos testados

Nome	Composição	Base	Verniz onde foi testado
A1	Solução fluorada; 25 % sólidos	WB	Poliuretano 2K
A2	Fluoropolímero; 33 % sólidos	WB	Poliuretano 2K
B1	Aditivo anti-mancha	WB	Poliuretano 2K
C1	Cera com 40 % sólidos	WB	Poliuretano 2K
D1	Silanos, siloxanos e polímeros fluorados	SB	Alquídico
E1	Cera de polietileno e PTFE	WB	Poliuretano 2K
F1	Dispersão aquosa de silicone	WB	Poliuretano 2K
G1	Sílica com grande porosidade	WB	Poliuretano 2K
H1	Dispersão aquosa de polietileno e PTFE	WB	Poliuretano 2K
H2	Polietileno e PTFE	WB SB	Poliuretano 2K Alquídico
I1	Poliuretano com 1 cadeia de PFPE	WB	Poliuretano 2K

Inicialmente optou-se por uma pós adição de 2 % em massa de cada aditivo ao verniz no qual foi testado, à exceção do aditivo I1 em que foi adicionado em 30 % em massa, de acordo com a recomendação do fabricante, uma vez que tem um teor de matéria ativa muito reduzido.

- Verniz de base aquosa

Verniz de poliuretano de dois componentes (2K). Este verniz endurece como resultado da reação dos grupos hidroxilo reativos da resina acrílica - componente 1 - com os grupos isocianato do endurecedor - componente 2. Esta reação ocorre à temperatura ambiente; para que ocorra na totalidade é recomendado que a razão NCO/OH seja aproximadamente igual a 1,5, sendo a proporção de mistura calculada de forma a obter este valor. O verniz é brilhante e possui boas características químicas, mecânicas e boa durabilidade.

- Verniz de base solvente

Verniz de natureza alquídica. Foi escolhido este produto por ser compatível com a pós-adição do aditivo D1. Este aditivo tem de ser diluído com um solvente específico existente na formulação do verniz.

## 3.2 Métodos

Após aplicação dos vernizes aditivados, os revestimentos desenvolvidos foram avaliados utilizando três técnicas distintas, como a seguir se descreve.

### 3.2.1 Avaliação do revestimento após marca e limpeza da impressão-digital

Foi desenvolvido um método com o objetivo de simular a marca de uma impressão digital e perceber como ficaria a superfície após limpeza. Para o ensaio utilizou-se a solução [24] de suor artificial<sup>b</sup> apresentada na secção 2.1. A esta formulação adicionou-se 0,8 % em massa de creme de mãos “*Johnson’s body care*”, sendo esta a fração mássica máxima possível de dispersar na solução. De forma a quantificar a quantidade de gordura na solução artificial de suor extraiu-se a gordura com o solvente orgânico tetracloroetileno e utilizou-se o método padrão 5520c de análise por FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrometry*). [39] Utilizando este método, estima-se que a concentração de gordura da solução artificial de suor com o creme é de 744,7 mg/l.

Utilizando a solução artificial apresentada anteriormente estudou-se o aspeto do revestimento após aplicar a solução e após a sua limpeza. É de referir que devido à dificuldade em obter fotografias de qualidade da solução no revestimento (falta de contraste), foi necessário corar a solução com um corante vermelho. Em todos os ensaios foi sempre utilizado 0,6 g de algodão embebidos em 2 mL de solução e o algodão aplicado no revestimento com um peso de 1 kg durante três segundos. Foram utilizados diferentes ciclos de limpeza com um pano seco, para limpeza do revestimento. Este ensaio foi realizado na superfície com o verniz base e em todas as superfícies com verniz base mais a pós-adição dos aditivos. Durante o ensaio foram retiradas algumas fotografias em momentos-chave. Para a obtenção das fotografias foi utilizada uma lupa *Nikon SMZ18* e a aplicação informática *Nis-Elements D*, sempre com uma ampliação de 12x. Foi obtida uma fotografia do revestimento antes do ensaio; após 30 s e 2 min de retirar o peso e o algodão; e após cada ciclo de limpeza, desde 1 até 5 ciclos de limpeza.

---

<sup>b</sup> Em conformidade com a norma *DIN 53160:2010*.

Para avaliação do revestimento foi criada uma escala classificativa, apresentada na Tabela 4.

**Tabela 4 - Classificação e avaliação do revestimento após limpeza**

Classificação	Avaliação
0	Não mancha
1	Limpo com 1 ciclo
2	Limpo com 2 ciclos
3	Limpo com 3 ciclos
4	Limpo com 4 ciclos
5	Limpo com 5 ou mais ciclos

Pela análise da Tabela 4 percebe-se que um revestimento classificado com 0 é um revestimento ideal onde não ficam marcadas as impressões digitais; um revestimento classificado com 5 é, por outro lado, um revestimento que só fica limpo ao final de 5 ou mais ciclos. Esta escala foi criada de forma a ser perceptível e simples a comparação de revestimentos relativamente aos ciclos de limpeza necessários.

### 3.2.2 Medição dos ângulos de contacto e cálculo da tensão superficial

Para calcular a tensão superficial do revestimento foi utilizado o modelo teórico apresentado na equação (7). De forma a obter o valor de tensão superficial foi necessário medir os ângulos de contacto utilizando os três líquidos padrão apresentados na Tabela 5.

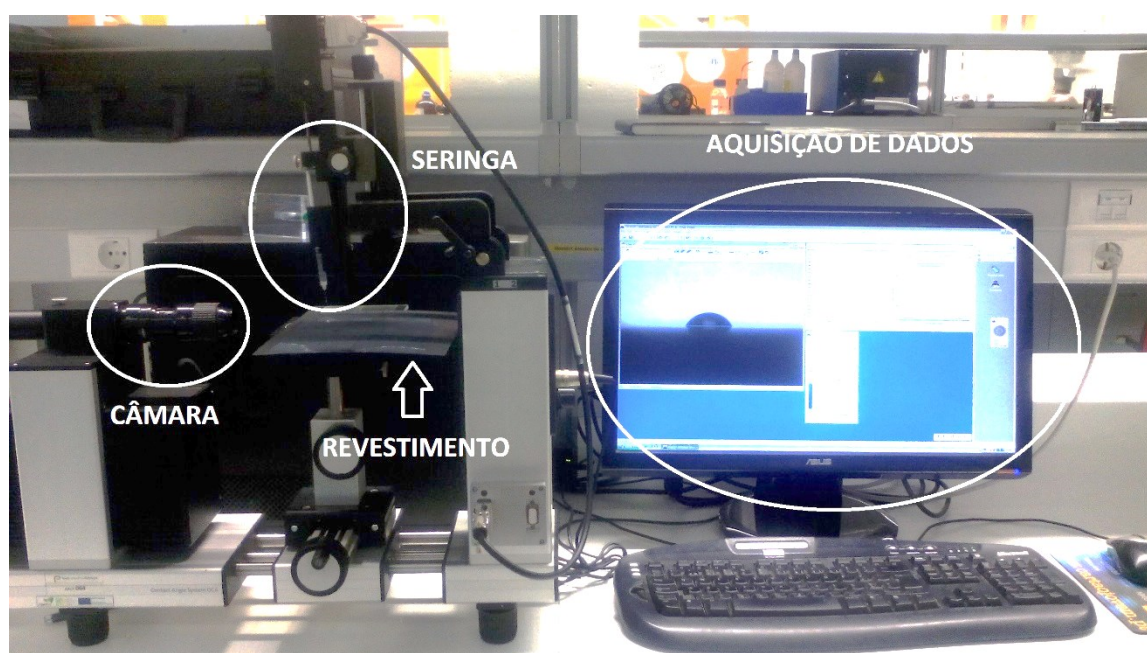
**Tabela 5 - Propriedades físicas dos líquidos utilizados, retirado da aplicação informática SCA20**

Líquido	Água	Etilenoglicol	n-Hexadecano
Fórmula química	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub>
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	0,998	1,110	0,773
$\mu/\text{mPa}\cdot\text{s}$	1,0	21,8	3,4
$\gamma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	72,8	48,0	27,5

Optou-se pelos três líquidos, água, etilenoglicol e n-hexadecano, pois preenchem os requisitos para serem usados na medição da tensão superficial. Além disso são utilizados por autores em alguns estudos publicados. [40] [41] Foram utilizados três líquidos padrão uma vez que assim a regressão linear para o cálculo da tensão superficial é mais rigorosa.

Na medição dos ângulos de contacto foi utilizado um equipamento da DATAPHYSICS, modelo OCA 15 com a aplicação informática SCA20. Existem vários métodos para medição do ângulo de contacto; no presente estudo optou-se por utilizar o método da gota séssil uma vez

que é um dos métodos mais simples. A Figura 8 apresenta o equipamento utilizado. Durante o ensaio, a seringa (acessório do equipamento da Figura 8) deposita uma gota, na superfície a estudar, com um volume estipulado pelo operador, neste caso 4  $\mu\text{L}$ . De seguida a câmara capta a imagem da gota e, com a ajuda da aplicação informática, o ângulo de contacto é determinado. O ângulo de contacto é calculado a partir da tangente ao perfil da gota. A aplicação informática cria um ficheiro com o valor do ângulo em cada leitura e o erro associado. Cada ensaio realizado considera a medição em cinco gotas de cada líquido padrão, aplicadas sobre a mesma amostra. Por seu lado, cada medição é a média de cem leituras adquiridas a uma velocidade de uma leitura por segundo.



*Figura 8 - Equipamento utilizado para leitura de ângulos de contacto*

Não sendo contemplado para o cálculo da tensão superficial, foram ainda medidos os ângulos de contacto utilizando uma solução artificial de suor com creme de mãos (ver secção 3.2.1). Este ensaio foi efetuado de forma a tentar uma aproximação à situação real de quando alguém toca uma superfície. Utilizando a marca de uma impressão-digital humana o ensaio aproximar-se-ia mais da realidade mas não seria possível comparar os revestimentos entre si, uma vez que, o método não seria padronizado.

### 3.2.3 Medição do brilho

Como referido no ponto 1, uma característica importante dos revestimentos estudados neste projeto é o brilho.

Neste ensaio, o brilho foi medido de acordo com a norma nacional e europeia<sup>c</sup> em vigor. Utilizou-se um refletómetro com geometria de 20°, 60° ou 85° devidamente calibrado e as leituras foram efetuadas paralelamente à aplicação. Cada tipo de geometria adequa-se a um tipo de revestimento: a geometria de 20° é utilizada nos revestimentos que apresentam um brilho especular a 60° superior a 70 UB; a geometria de 85° é utilizada nos revestimentos que apresentam um brilho especular a 60° inferior a 10 UB; quando o valor do brilho se encontra no intervalo [10;70] UB é usada a geometria de 60°.

Uma vez que não existia um valor expectável de brilho dos revestimentos com os aditivos testados, e de forma a os revestimentos serem comparados sempre nas mesmas condições, o brilho neste projeto foi sempre medido utilizando a geometria de 60°.

---

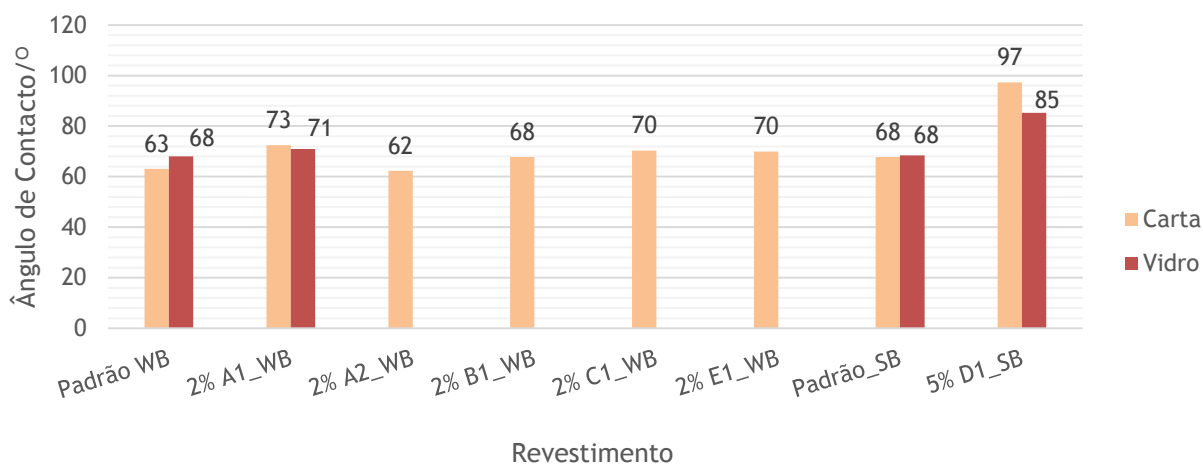
<sup>c</sup> NP EN ISO2813

## 4 Resultados experimentais

Durante este trabalho foram testados 9 aditivos de base aquosa e 2 de base solvente nos vernizes anteriormente referidos. Para otimizar o tempo disponível para a realização do trabalho experimental optou-se por se fazer uma pré-avaliação destes aditivos para posterior seleção dos que apresentassem melhor desempenho. No final foi formulado um verniz aditivado para uma caracterização mais aprofundada. Todos os resultados são apresentados de seguida.

### 4.1 Pré-avaliação dos revestimentos aditivados

Para estudar a influência nos vernizes dos aditivos apresentados na Tabela 3, decidiu-se testar a sua pós-adição em massa. Após preparação de todas as misturas aplicou-se uma película de 100  $\mu\text{m}$  húmidos em carta *leneta* preta e vidro liso transparente, com um aplicador de espiral. As Figuras 9 a 12 apresentam os valores dos ângulos de contacto com água, etilenoglicol e n-hexadecano, e valores de tensão superficial dos revestimentos.



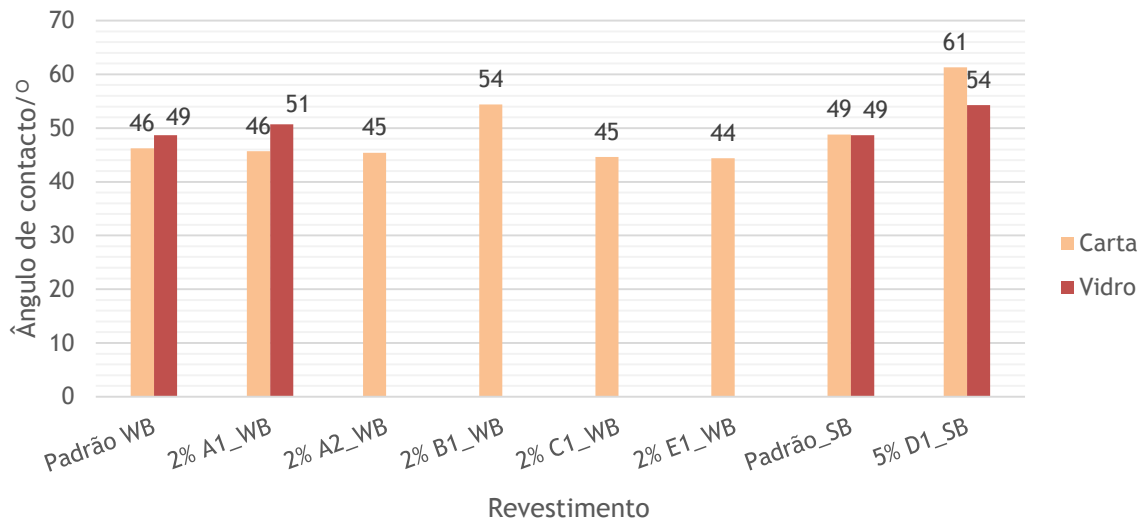
**Figura 9** - Ângulos de contacto com a água

Analisando a Figura 9, onde são apresentados os valores dos ângulos de contacto com a água, verifica-se que para a aplicação do verniz de base solvente com 5% de D1<sup>d</sup> há uma

<sup>d</sup> Uma vez que os resultados com 2% deste aditivo não foram relevantes decidiu-se aumentar a concentração do aditivo para 5% e proceder os ensaios com esta concentração.

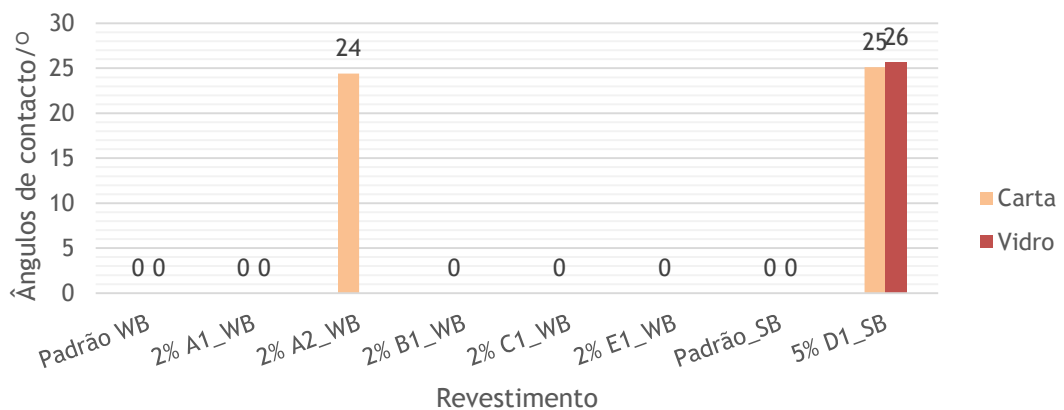


diferença significativa entre os valores obtidos na carta e no vidro. Quando se compara a aplicação na carta com a aplicação no vidro há uma redução de cerca de  $12^\circ$  no valor do ângulo de contacto. Esta diferença é também verificada para a aplicação do verniz padrão (sem aditivo) de base aquosa: quando se compara a aplicação na carta com a aplicação no vidro há um aumento de cerca de  $5^\circ$  no valor do ângulo de contacto.

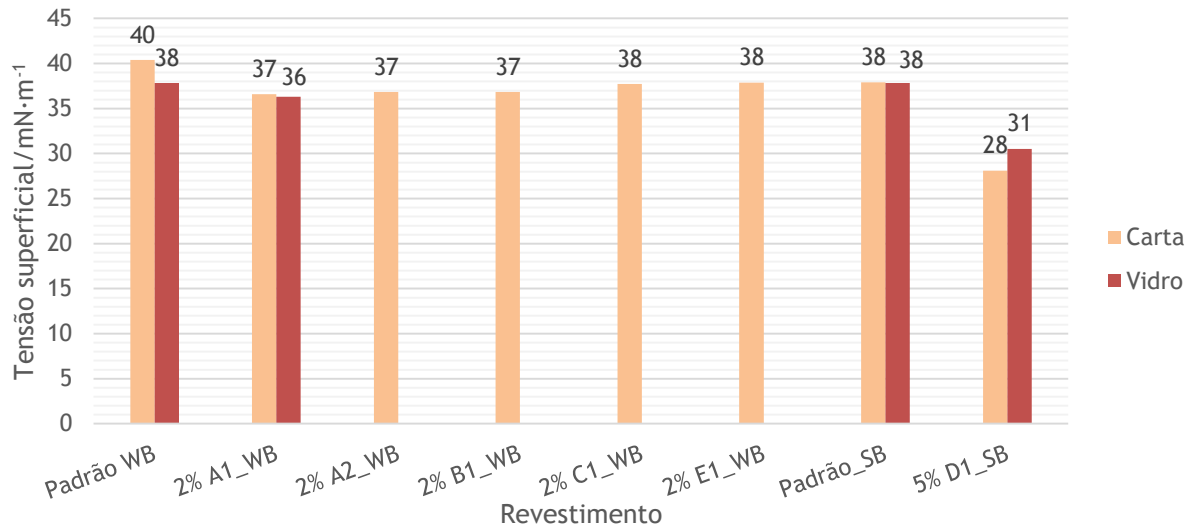


**Figura 10** - Ângulo de contacto com o etilenoglicol

Analisando a Figura 10, onde são apresentados os valores dos ângulos de contacto com o etilenoglicol, verifica-se que para a aplicação do verniz base solvente com 5% de D1 e do verniz de base aquosa com 2% de A1 há também uma diferença significativa entre os valores obtidos na carta e no vidro. Comparando a aplicação na carta com a aplicação no vidro verifica-se um aumento de 11% no revestimento com A1 e uma redução de cerca de 11% no revestimento com D1.



**Figura 11** - Ângulos de contacto com o n-hexadecano



**Figura 12 - Tensão superficial**

Analisando a Figura 11 verifica-se que não há diferenças significativas no valor dos ângulos de contacto com o n-hexadecano, quando comparadas as aplicações em carta e vidro. Consequentemente, as diferenças nos valores dos ângulos de contacto, referidas neste ponto, correspondem a uma diferença nos valores de tensão superficial dos revestimentos: comparando a aplicação em carta com a aplicação em vidro verifica-se uma redução de cerca 5 % no revestimento padrão e um aumento de cerca de 10 % no revestimento com D1. (Figura 12)

Os resultados obtidos neste estudo sugerem que as diferenças nos valores medidos e calculados anteriormente poderão surgir devido à influência do tempo de cura da película de verniz ou também devido à influência do substrato, teses estudadas nas secções 4.2 e 4.3, respetivamente.

## 4.2 Influência do tempo de cura da película

De forma a responder a uma das questões que surgiu durante a primeira série de ensaios (secção 4.1), procedeu-se à realização duma segunda série de ensaios, estes com o objetivo de estudar a influência do tempo de cura da película nos valores dos ângulos de contacto e assim da tensão superficial. Nesta série de ensaios aplicou-se uma película de tinta com espessura húmida de 100  $\mu\text{m}$  utilizando um aplicador de espiral. O substrato escolhido foi o vidro e os revestimentos utilizados foram as misturas com 2 % de A2 e 5 % de D1 e respetivos padrões.

As Figuras 13 a 16 mostram os resultados obtidos, tendo a película diferentes períodos de cura.

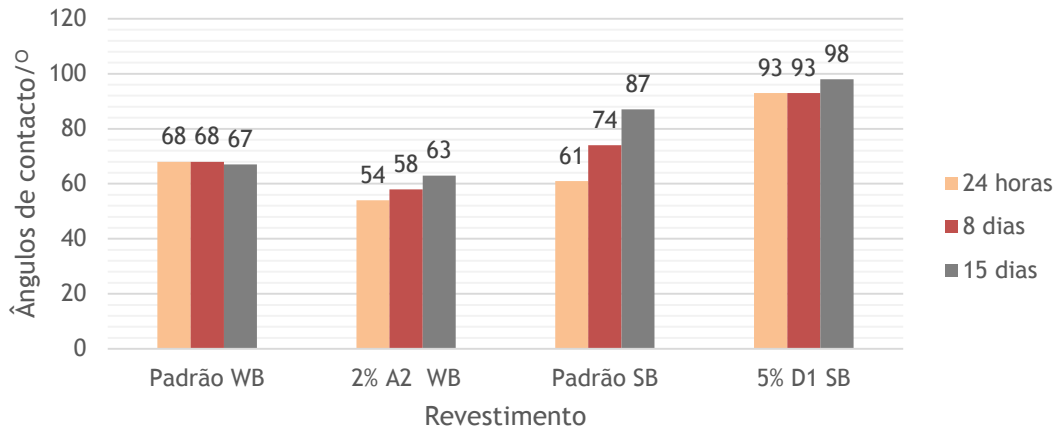


Figura 13 - Ângulos de contacto com a água

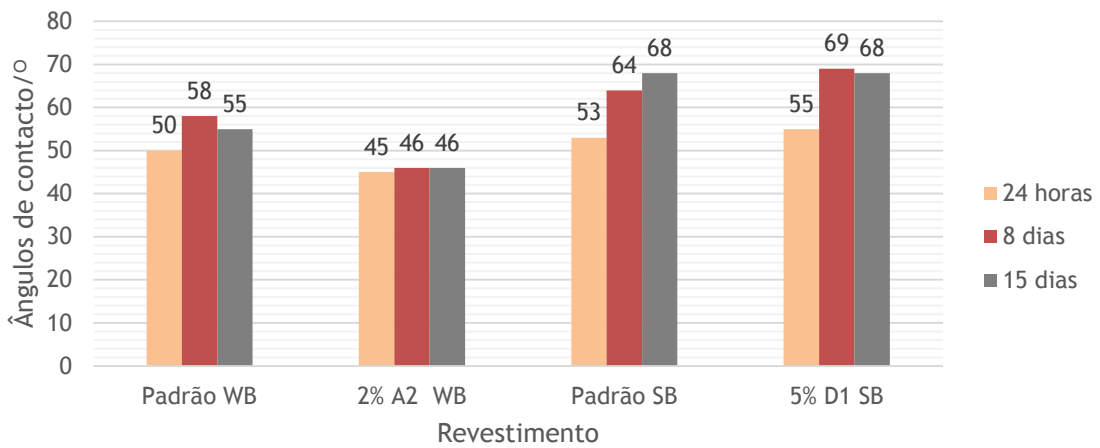


Figura 14 - Ângulos de contacto com o etilenoglicol

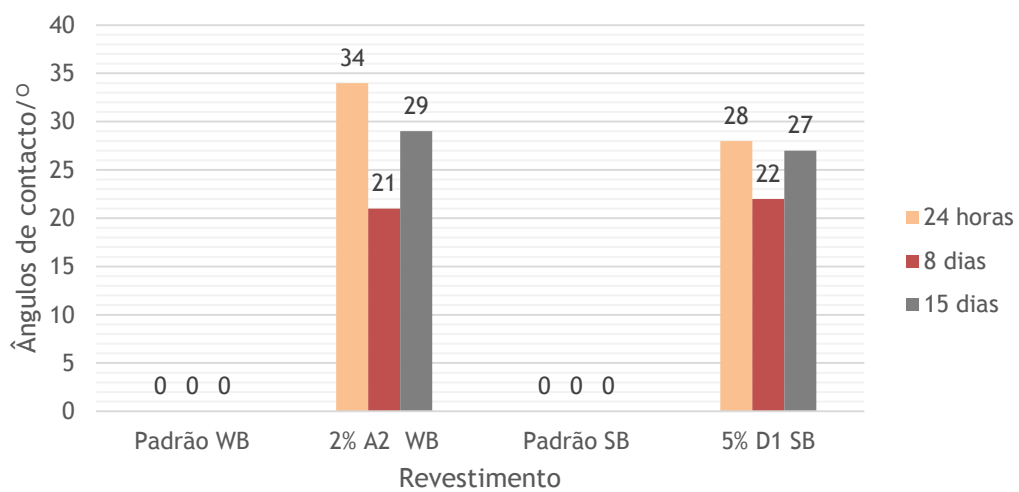
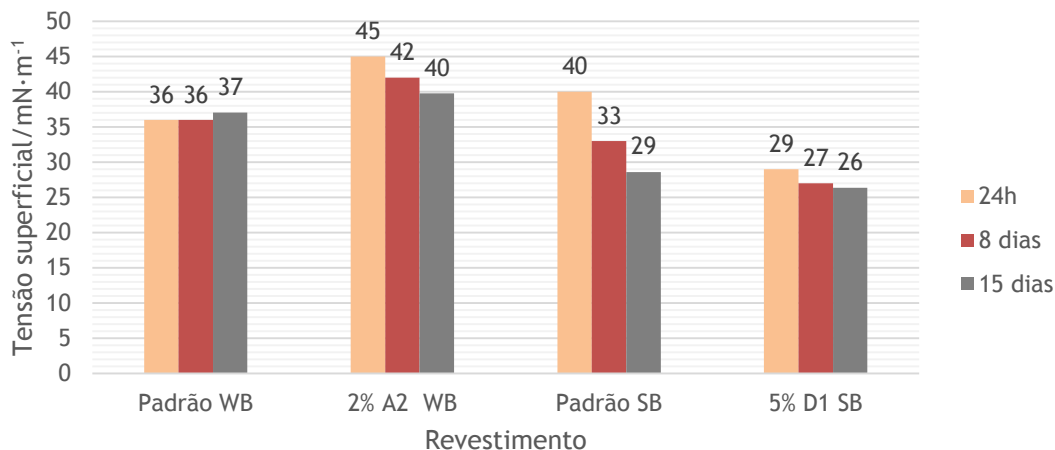


Figura 15 - Ângulos de contacto com o n-hexadecano



**Figura 16** - Tensão superficial dos revestimentos

Depois da análise das Figuras 13 a 16, verifica-se que após 24 h o revestimento é pouco estável. Entre 7 e 15 dias de cura não há diferenças significativas, salvo raras exceções em que o erro associado é elevado e por isso influencia os resultados. Assim optou-se por utilizar 7 dias de cura em todas as aplicações de forma a serem compráveis entre si.

### 4.3 Influência do substrato

Esta série de ensaios foi realizada para responder à segunda questão: será que o substrato influencia os resultados dos ângulos de contacto? Foram aplicadas respetivamente, 1, 2 e 3 camadas em vidro e carta de um revestimento com um aditivo de base aquosa e outro de base solvente, e respetivos padrões. Cada camada de revestimento foi aplicada com aplicador de espiral e com uma espessura húmida de 100  $\mu\text{m}$ . Os ângulos de contacto foram lidos para cada revestimento / substrato e posteriormente foi calculado o valor de tensão superficial. No substrato com uma camada as leituras foram efetuadas após 7 dias de cura; no ensaio com duas camadas, a segunda camada foi aplicada após 24 h de cura da primeira camada e as leituras foram efetuadas após 7 dias de cura da segunda camada; no ensaio com três camadas, a segunda e a terceira camada foram aplicadas após 24 h de cura da primeira e segunda camada, respetivamente, e as leituras foram efetuadas após 7 dias de cura da terceira camada. Na Tabela 6 encontram-se os resultados obtidos.

**Tabela 6** - Ângulos de contacto com 1, 2 e 3 camadas em vidro e carta

Revestimento	Nº camadas	AC água/º			AC etilenoglicol/º			AC n-hexadecano/º			Tensão superficial/ mN·m <sup>-1</sup>		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Padrão_SB	Carta	68	62	73	49	60	60	0	0	0	38	38	34
	Vidro	78	60	70	58	61	62	0	0	0	32	39	34
5%D1_SB	Carta	97	92	94	61	68	67	25	22	26	28	27	27
	Vidro	85	99	97	54	68	76	26	21	26	31	27	24
Padrão_WB	Carta	63	62	56	46	52	49	0	0	0	40	40	43
	Vidro	68	70	63	49	52	51	0	0	0	38	36	40
2%A2_SB	Carta	62	51	49	45	40	38	24	32	33	40	47	48
	Vidro	54	48	48	45	39	37	34	28	34	45	49	49

Analisando o revestimento aditivado com D1, verifica-se que há um aumento de cerca de 12 % no ângulo de contacto com a água, quando se compara a aplicação em carta com o vidro com 1 camada; esta diferença diminui para duas e três camadas, não sendo significativa a partir das duas camadas. Analisando o revestimento aditivado com A2, verifica-se que há um aumento de cerca de 42 % quando comparados os ângulos de contacto com o n-hexadecano lidos no substrato com uma camada, entre a aplicação em vidro e em carta.

Efetuada esta análise para todos os resultados conclui-se que em alguns revestimentos há diferenças significativas nos valores obtidos apenas com uma camada. De forma a minimizar uma possível influência do substrato nos valores lidos no revestimento, todos os ensaios subsequentes foram efetuados aplicando sempre 2 camadas de 100 µm húmidos com 24 h de cura entre cada uma.

Após este ensaio foi excluído o produto de base solvente e os aditivos compatíveis com este produto. Os resultados obtidos com os aditivos de base aquosa eram promissores e, sendo este tipo de tecnologia mais amiga do ambiente, optou-se por seguir apenas com esta via.

#### 4.4 Influência do método de aplicação

Após ter sido avaliada a influência do substrato utilizado e do tempo de cura da película na tensão superficial da mesma, decidiu-se estudar a possível influência do método de aplicação. Anteriormente todos os ensaios foram efetuados utilizando um aplicador de espiral de 100 µm de espessura húmida, mas, na prática, este tipo de revestimento deverá ser aplicado à pistola. Assim foi necessário estudar se esta mudança no método de aplicação teria influência nos resultados obtidos.

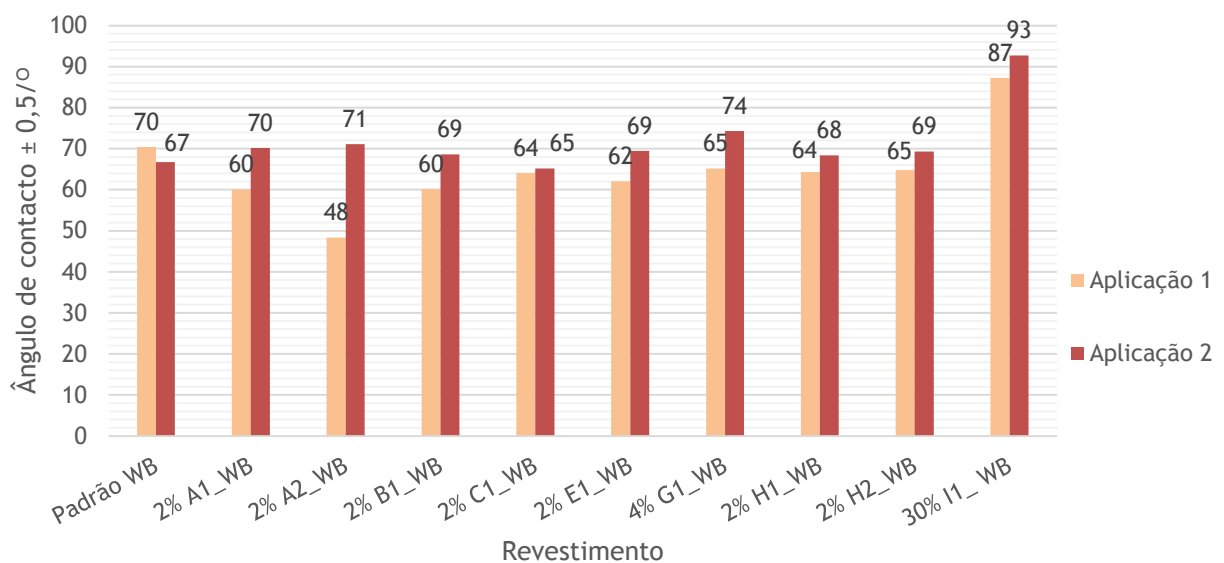
Para tal utilizou-se todos os parâmetros definidos anteriormente: leitura dos resultados 7 dias após aplicação final do produto e aplicou-se duas camadas para eliminar a possível influência do substrato. Assim utilizou-se dois métodos de aplicação diferentes e compararam-se os seus resultados:

○ Aplicação 1

Foram aplicadas duas camadas do verniz de poliuretano 2K aditivado utilizando um aplicador de espiral de 100  $\mu\text{m}$  de espessura húmida, com 24 h de cura entre cada camada. O substrato utilizado foi o vidro.

○ Aplicação 2

Foram aplicadas duas camadas, sendo a primeira camada com uma tinta aquosa de poliuretano 2K na cor cinza e a segunda camada com o verniz de poliuretano 2K com os aditivos. Esta aplicação foi feita utilizando uma pistola convencional de ar comprimido com copo de alimentação por gravidade. Utilizou-se como substrato chapa de ferro lisa.



**Figura 17 - Ângulos de contacto entre a água e o revestimento.**

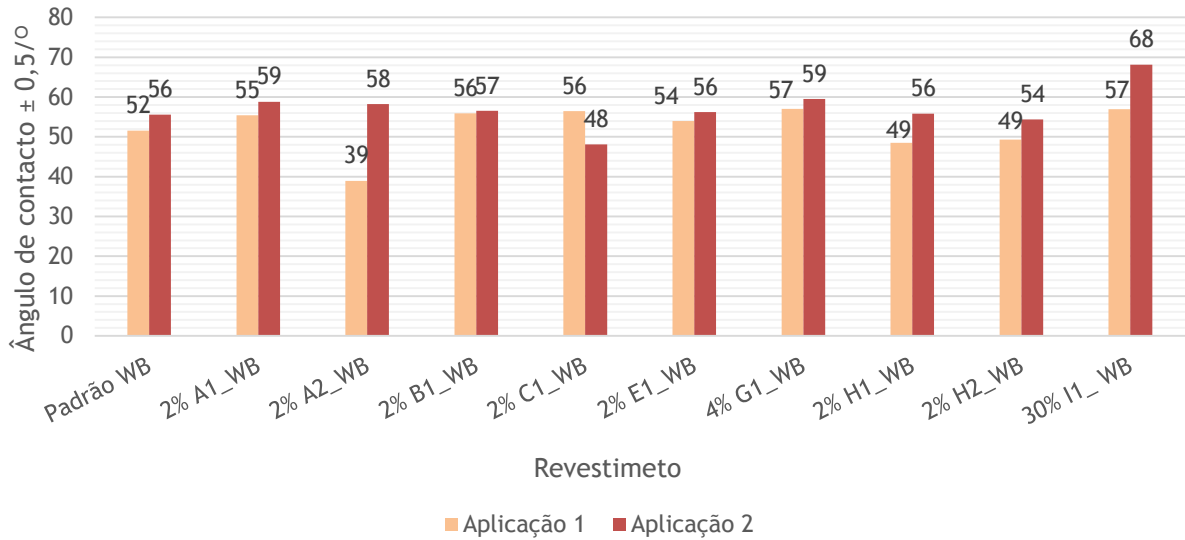


Figura 18 - Ângulos de contacto entre o etilenoglicol e o revestimento.

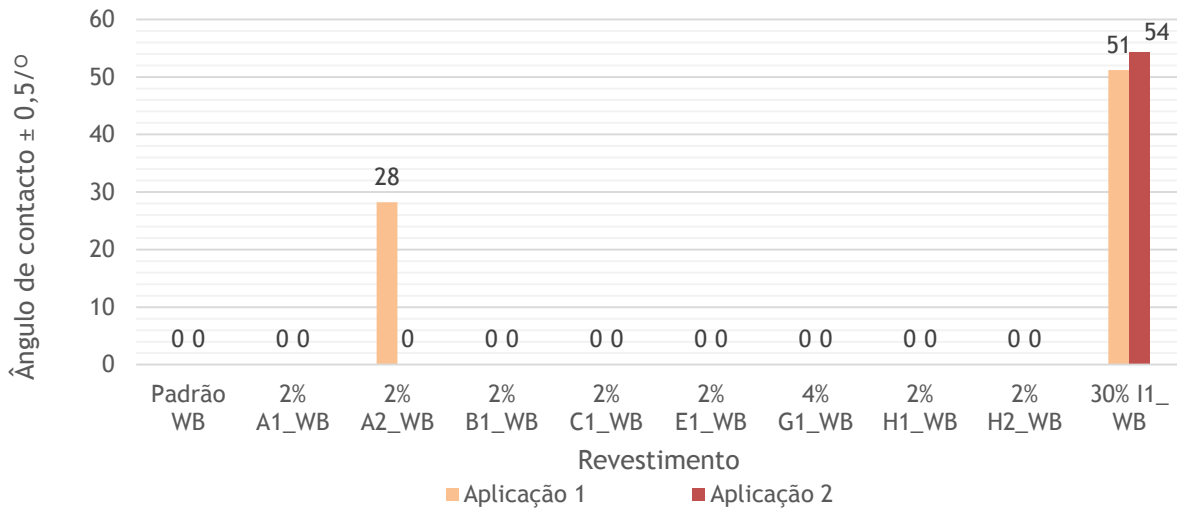


Figura 19 - Ângulos de contacto entre o n-hexadecano e o revestimento.

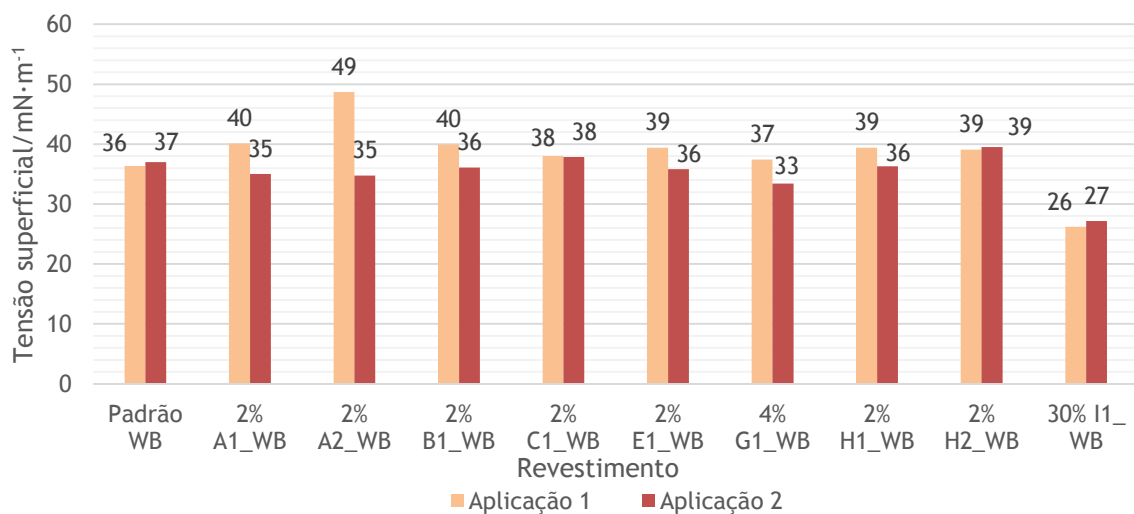
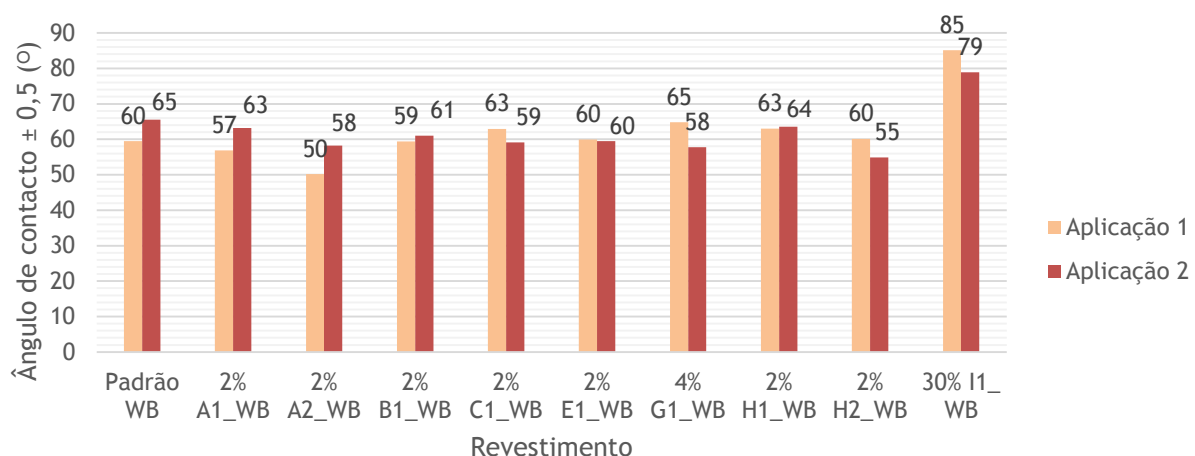


Figura 20 - Tensão superficial dos revestimentos estudados.

Analisando as Figuras 17 a 19 percebe-se que em alguns revestimentos há diferenças significativas quando se compara os resultados dos ângulos de contacto obtidos com as duas aplicações. Em alguns revestimentos verifica-se um aumento do ângulo de contacto enquanto noutros se verifica um decréscimo. Consequentemente as mesmas conclusões são tiradas quando se estuda os valores calculados de tensão superficial apresentados na Figura 20.

Focando esta análise no revestimento aditivado com I1 verifica-se que para os valores dos ângulos de contacto obtidos com a água e etilenoglicol há um aumento de 6° e 11°, respetivamente, quando se muda o método de aplicação do 1 para o 2. Os resultados obtidos para os ângulos de contacto com o n-hexadecano não são afetados significativamente. O valor da tensão superficial, apresentado na Figura 20, também não é afetado pelo método de aplicação.

A Figura 21 apresenta os valores obtidos dos ângulos de contacto utilizando a solução de suor artificial.

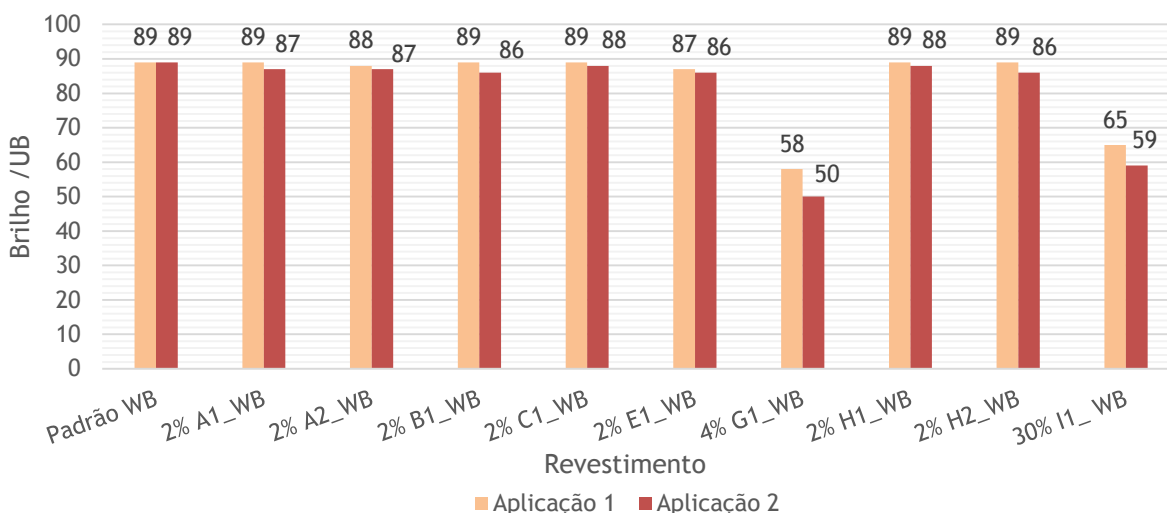


**Figura 21** - Ângulos de contacto entre a solução artificial de suor e o revestimento.

Pela análise da Figura 21 verifica-se que há uma diferença provocada pelos diferentes métodos de aplicação, em alguns revestimentos, como por exemplo o padrão, revestimento aditivado com A1, revestimento aditivado com H2 e revestimento aditivado com I1.

Na Figura 22 são apresentados os valores de brilho medidos nas várias aplicações. Nos revestimentos aditivados com G1 e I1 o brilho é afetado significativamente pelos diferentes métodos de aplicação. A aplicação à pistola (aplicação 2) provoca um decréscimo no brilho próximo de 10 % no revestimento aditivado com I1 e cerca de 14 % no revestimento aditivado com G1.





**Figura 22** - Unidades de brilho em cada revestimento estudado.

Uma vez que o método de aplicação recomendado para um revestimento deste tipo será a aplicação à pistola (aplicação 2), consideraram-se os resultados obtidos para a aplicação 2 para avaliar o comportamento dos aditivos testados.

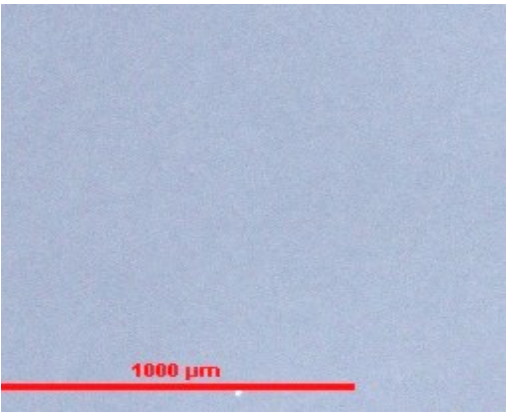
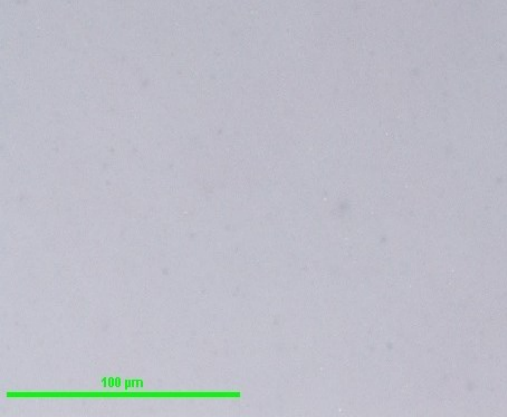
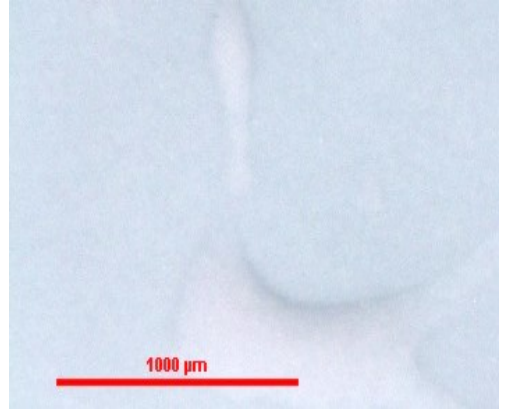
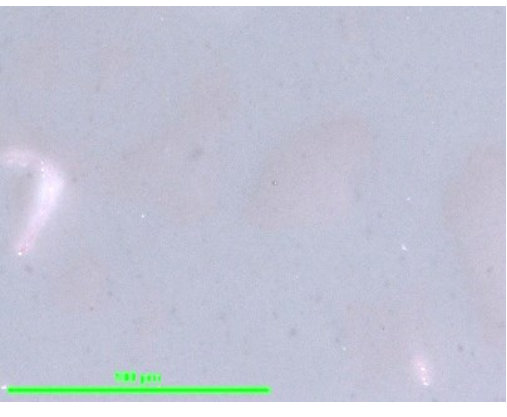
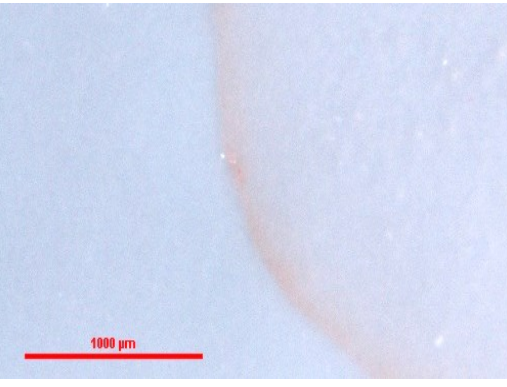
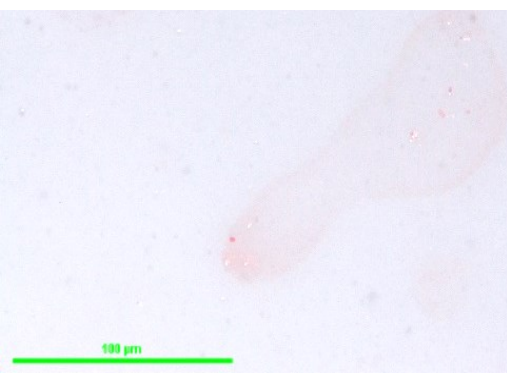
Após análise dos resultados conclui-se que revestimento aditivado com I1 é o que apresenta um comportamento mais satisfatório nos ensaios anteriores. Comparando o padrão com o revestimento com I1 verifica-se que o aditivo I1 provoca um aumento de 39 % no ângulo de contacto com a água; um aumento de 21 % no ângulo de contacto com o etilenoglicol; quanto ao ângulo de contacto com o n-hexadecano após se obter molhabilidade total do n-hexadecano no padrão (ângulo igual a 0°), o aditivo I1 provocou um aumento para 54°. Este aumento nos valores dos ângulos de contacto com os três líquidos provocou uma diminuição da tensão superficial igual a 27 %. O ângulo de contacto com a solução artificial de suor aumenta 22 % quando se compara o padrão com o revestimento aditivado com I1; o brilho sofre um decréscimo de 34 % em relação ao padrão.

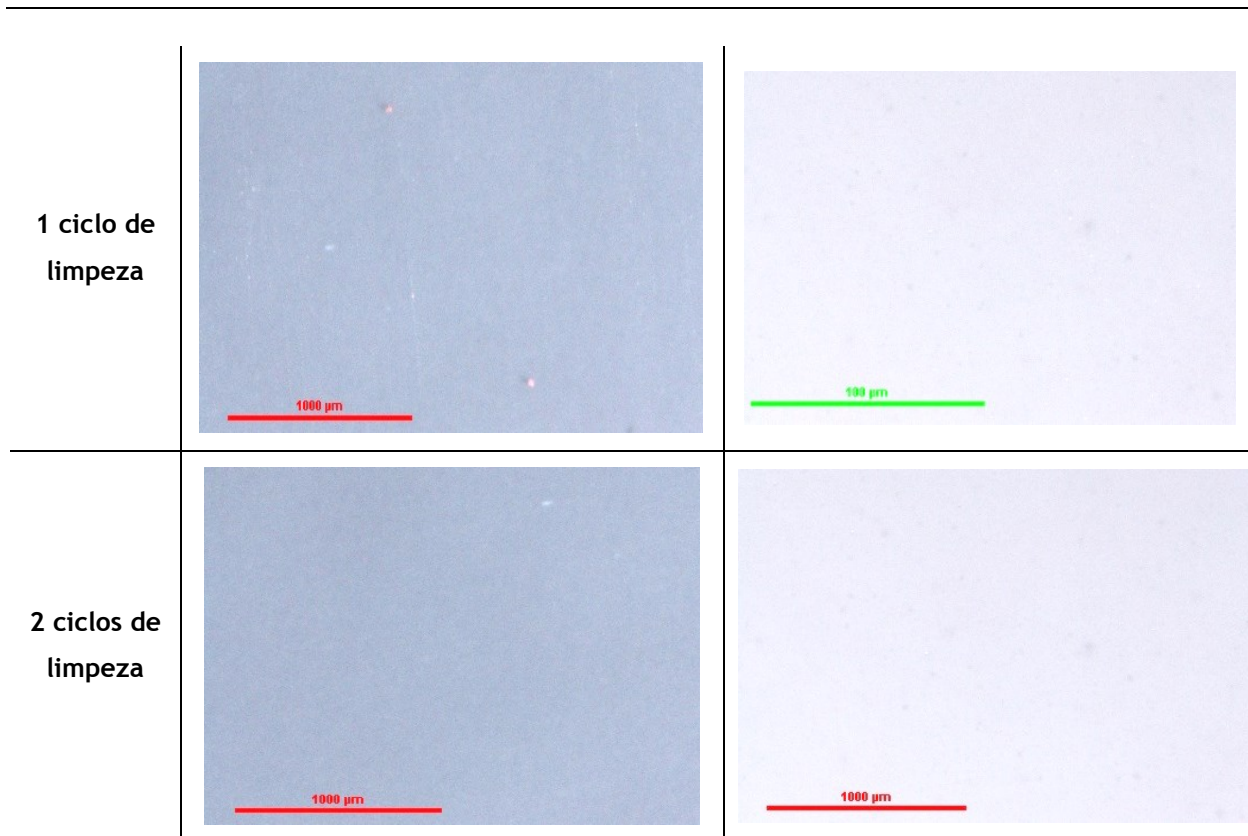
Utilizando este aditivo conseguiu-se uma aproximação aos resultados pretendidos quanto aos ângulos de contacto: um aumento significativo dos ângulos de contacto com os líquidos padrão e solução artificial do suor, diminuindo assim a molhabilidade; uma diminuição da tensão superficial do revestimento de forma a diminuir a molhabilidade e afinidade dos líquidos com o revestimento. A diminuição do brilho obtida também pode favorecer este revestimento pois as marcas das impressões digitais ficarão menos visíveis.

## 4.5 Avaliação do revestimento após marca e limpeza da impressão-digital

De modo a avaliar e comparar todos os revestimentos quanto à simulação da marca de uma impressão-digital e à facilidade de limpeza, efetuou-se um ensaio utilizando o procedimento apresentado na secção 3.2.1.

*Tabela 7 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital.*

	Revestimento padrão base aquosa	Revestimento aditivado com 30 % I1
Antes do ensaio		
30 s após retirar peso e algodão		
2 min após retirar peso e algodão		



Selecionou-se o revestimento com o aditivo que promove um melhor desempenho relativo à facilidade de limpeza e respetivo padrão, apresentando as fotografias na Tabela 7. No Apêndice A, nas Tabelas 12 a 15 encontram-se todas as fotografias relativas a todos os revestimentos que não são apresentados na Tabela 7.

Após a realização do ensaio e análise das fotografias apresentadas na Tabela 7 e nas Tabelas 12 a 15 do Apêndice A, classificaram-se os revestimentos utilizando a escala criada e apresentada na Tabela 4. A classificação aplicada a cada revestimento é apresentada na Tabela 8.

**Tabela 8** - Classificação dos revestimentos quanto à facilidade de limpeza.

Revestimento	Classificação
Padrão WB	2
2 % A1_WB	3
2 % A2_WB	5
2 % B1_WB	5
2 % C1_WB	3
2 % E1_WB	3
4 % G1_WB	3
2 % H1_WB	3
2 % H2_WB	2
30 % I1_WB	1

Como mostra a Tabela 8, todos os revestimentos têm uma classificação associada e assim é mais fácil compará-los. Pela análise da Tabela 8 conclui-se que apenas o revestimento aditivado com I1 fica totalmente limpo com apenas 1 ciclo de limpeza. Para remover os vestígios da solução de suor artificial no revestimento padrão são necessários dois ciclos de limpeza. O revestimento aditivado com H2 é equiparável ao revestimento padrão, enquanto todos os outros ficam totalmente limpos com três ou mais ciclos de limpeza. Assim conclui-se que o único aditivo que melhora as características de facilidade de limpeza, em relação ao padrão, é o aditivo I1.

#### 4.6 Formulação de um verniz de fácil limpeza

Dos resultados anteriores concluiu-se que o aditivo I1 é o que tem um melhor desempenho quanto ao aumento dos ângulos de contacto e consequente diminuição da tensão superficial, aumento da capacidade de facilidade de limpeza e diminuição da visibilidade das manchas das impressões digitais devido ao decréscimo do brilho, todos estes aspetos em relação ao padrão. Assim, e de modo a realizar um estudo mais completo do desempenho do aditivo, formulou-se o componente 1 (resina acrílica com grupo hidroxilo reativo), de um verniz de poliuretano 2K de base aquosa, com 30% do aditivo I1, em massa, e o respetivo padrão. O componente 2 utilizado foi um endurecedor de isocianato. Os componentes 1 e 2 têm uma natureza química igual à dos componentes 1 e 2 do produto de poliuretano descrito no ponto 3.1. Após concluir a produção do verniz padrão (formulação 1) e do verniz com I1 (formulação 2) foi medida a viscosidade<sup>e</sup>. Foi notória a diminuição no valor desta, na versão 2 em relação à versão 1, redução próxima dos 50%, provocada pelo aditivo I1, o que implicou um ajuste na quantidade do aditivo reológico utilizado na formulação.

Anteriormente ao estudo da mistura dos dois componentes do verniz, iniciou-se a caracterização do componente 1 padrão e aditivado. Na Tabela 9 encontram-se os valores obtidos, após acerto de viscosidade, tendo como referência os limites máximo e mínimo estabelecidos para controlo do produto.

---

<sup>e</sup> Viscosidade Ford4, em segundos, segundo a norma ASTM D1200.

**Tabela 9 - Resultados do componente 1 após acerto de viscosidade.**

Característica	Formulação 1	Formulação 2
Aspeto físico <sup>f</sup>	2	2
Massa volúmica <sup>g</sup> /g·mL <sup>-1</sup>	1,054	1,073
Matéria volátil <sup>h</sup> /%	56,9	57,3
pH <sup>i</sup> /Unidades pH	8,2	8,3
Viscosidade Ford4/s	66	65

Todos os valores apresentados na Tabela 9 encontram-se dentro os limites definidos para cada característica. Uma vez estudadas as duas formulações do componente 1, partiu-se para o estudo do comportamento do verniz após mistura com o componente 2. Foram utilizadas proporções de mistura diferentes para cada formulação do componente 1 de modo a assegurar-se uma razão NCO/HO de cerca de 1,5. Na formulação 1 do verniz utilizou-se uma proporção de mistura em volume de 3:1 (componente 1:componente 2) enquanto na formulação 2 se utilizou uma proporção de mistura de 4:1 em volume (componente 1:componente 2). Após a mistura estudou-se a duração desta, ou seja, o tempo durante o qual o produto continua a ser aplicável e mantém as suas características. Para tal aplicaram-se as duas versões à pistola, em chapa de ferro liso, desde o momento da mistura e em intervalos de tempo sucessivos de 30 min. Em termos de viscosidade, ambas as versões mantiveram-se aplicáveis dentro do intervalo pretendido, 90 min a 120 min. Após este estudo verificou-se que o aspeto de película<sup>j</sup> da formulação 2 não estava conforme, ou seja, apresentava defeitos tais como diferenças de brilho e efeito “casca de laranja” - película com aspeto ondulado e de alastramento insuficiente (fina), parecida com a casca de uma laranja . Após 30 min de mistura verifica-se um decréscimo acentuado do brilho. Assim a duração de mistura desta formulação é de 30 min. De forma a tentar eliminar os defeitos da película, foi adicionado à formulação 2 uma pequena quantidade de um solvente (glicol). Este solvente permitirá melhorar a lacagem da película.

Após aplicação da formulação 2 com pós-adição deste solvente verificou-se que o aspeto de película melhorou bastante, tendo aumentado o brilho. Assim o aspeto de película

<sup>f</sup> Segundo a norma ENISO1513. O aspeto físico tem uma classificação associada: 1 - Não passa; 2 - Passa.

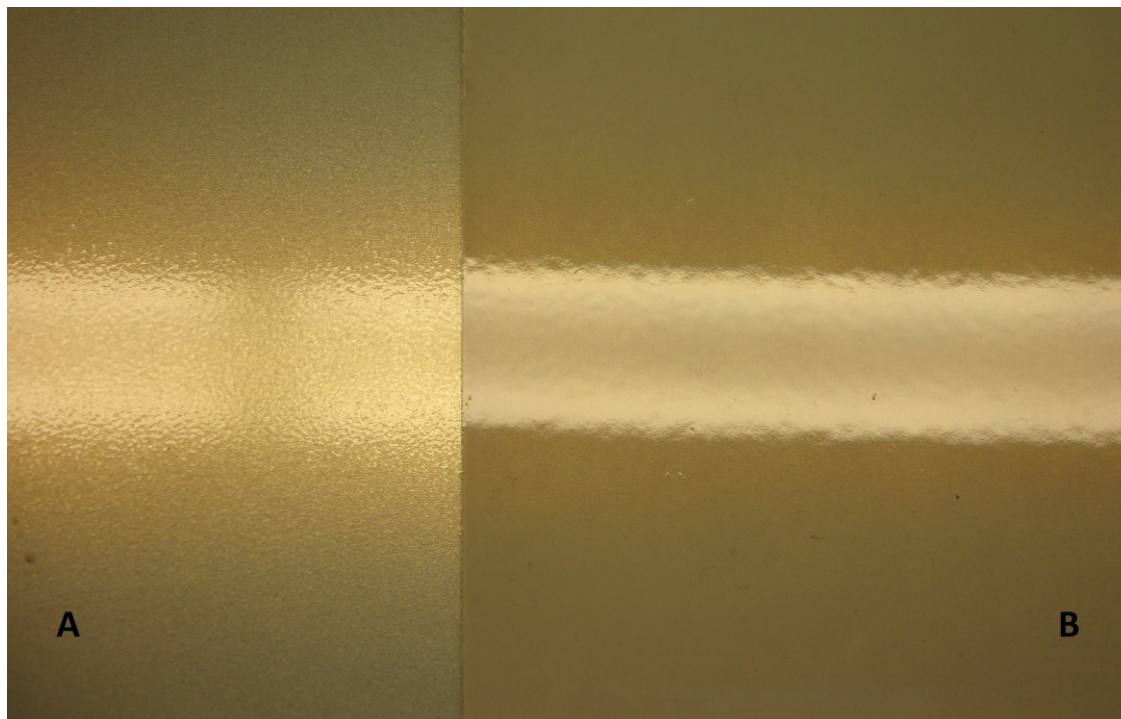
<sup>g</sup> Percentagem em massa. Segundo a norma ENISO2811-1.

<sup>h</sup> Segundo a norma ENISO3251.

<sup>i</sup> Segundo norma interna da empresa.

<sup>j</sup> Segundo norma interna da empresa. O aspeto da película tem uma classificação associada: 1 - Não passa; 2 - Passa

passou a ser classificado como 2. Na Figura 23 é utilizado o reflexo da luz para mostrar o efeito “casca de laranja”.



*Figura 23 - Aspeto da película. A - Formulação 2; B - Formulação 2 com pós-adição de solvente de glicol.*

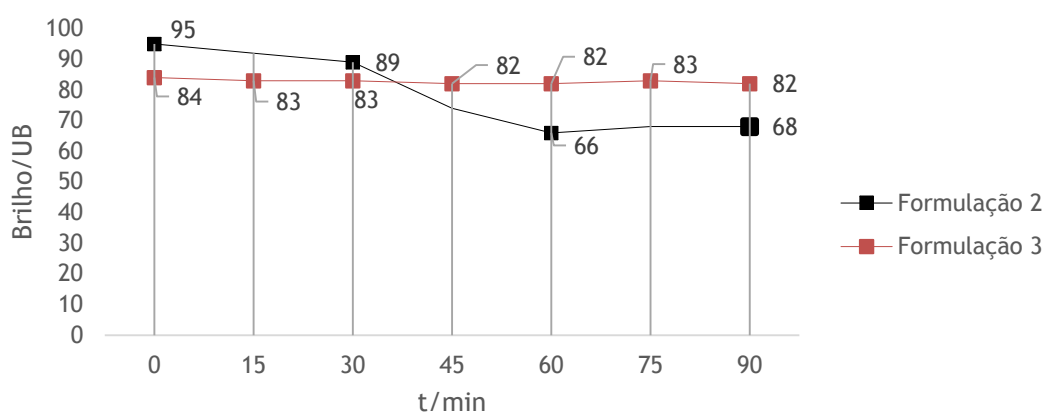
A formulação 3 do componente 1 foi criada com o objetivo de otimizar a quantidade de espessante para obter a viscosidade pretendida após formulação e incluir o glicol atrás referido. Esta formulação foi então produzida e estudada. A Tabela 10 apresenta os valores obtidos na versão 3, comparando com a versão 2.

*Tabela 10 - Características da formulação 2 vs formulação 3.*

Característica	Formulação 3	Formulação 2
Aspeto físico	2	2
Massa volúmica/g·mL <sup>-1</sup>	1,072	1,073
Matéria volátil/%	59,8	57,3
pH/Unidades pH	8,2	8,3
Viscosidade Ford4/s	66	65

Todos os valores apresentados na Tabela 10 encontram-se entre os limites, máximo e mínimo, definidos para cada característica, utilizados para controlo do produto. Comparando as duas versões, conclui-se que não há nenhuma característica que tenha variado significativamente. Uma vez mais, após o estudo da formulação 3/componente 1, partiu-se

para o estudo da mistura. Como a fração de sólidos do grupo OH não foi alterada utilizou-se a mesma proporção de mistura que na formulação 2 - 4:1 (em volume, componente 1:componente 2). O verniz apresentou um valor de viscosidade dentro do intervalo pretendido quando os componentes 1 e 2 são misturados. Quanto à duração de mistura, aplicou-se o produto à pistola com intervalos de tempo de 15 min em chapa de ferro liso. Nesta formulação, o intervalo de tempo de aplicação foi reduzido uma vez que a formulação 2 apresentava 30 min de duração de mistura. Na formulação 3, aplicada nas mesmas condições do que a formulação 2, o produto manteve-se aplicável ao fim de 90 min. A Figura 24 ilustra o brilho obtido em cada aplicação, para as duas formulações.

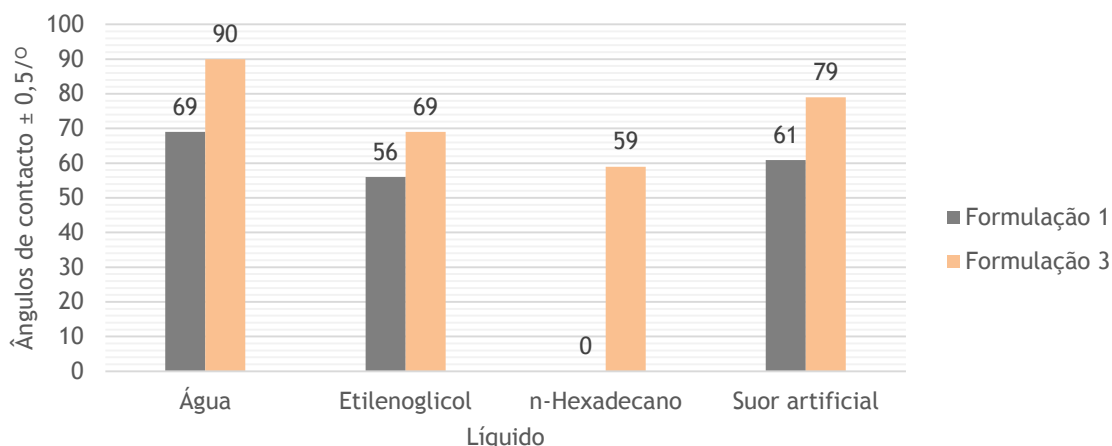


**Figura 24** - Brilho das formulações 2 e 3, durante o estudo da duração de mistura. A linha foi adicionada para facilitar a leitura.

O decréscimo do valor do brilho da formulação 2 (Figura 24), ao longo do tempo de mistura, deve-se ao facto de a película apresentar defeitos. A luz incidente é refletida em várias direções causando uma diminuição das unidades de brilho. Quanto maior o tempo após mistura, mais evidentes são as irregularidades que surgem na formulação 2 e consequentemente, menor é o valor do brilho. Quando se observa a formulação 3 verifica-se que o brilho se manteve ao longo dos 90 min<sup>k</sup>, uma vez que a película é uniforme e sem defeitos visíveis.

Os ângulos de contacto, tensão superficial e facilidade de limpeza das formulações 1, verniz padrão, e 3, verniz aditivado e modificado, são apresentados na Figuras 25 e Tabela 11.

<sup>k</sup> Após 90 min a mistura apresentava uma viscosidade elevada em relação ao momento inicial e por isso não foi possível continuar a aplicá-la.



**Figura 25** - Ângulos de contacto nas formulações 1 e 3.

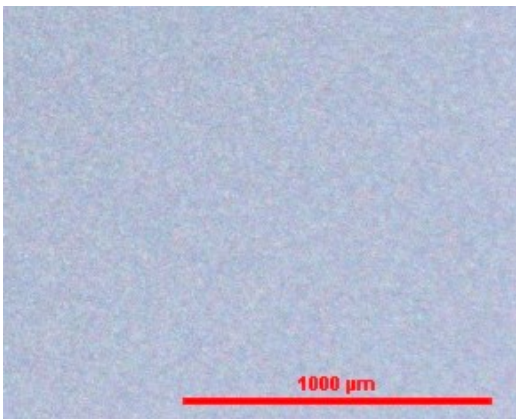
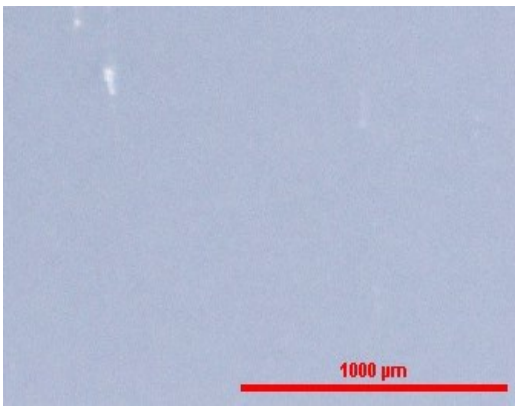
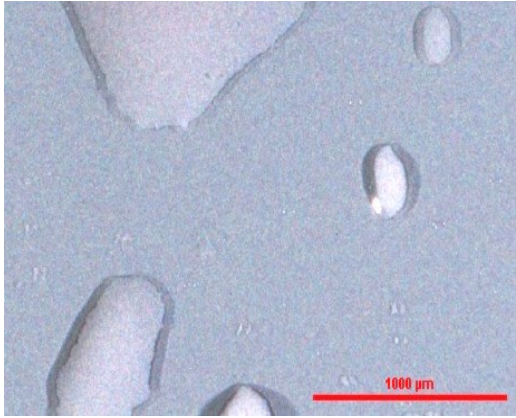
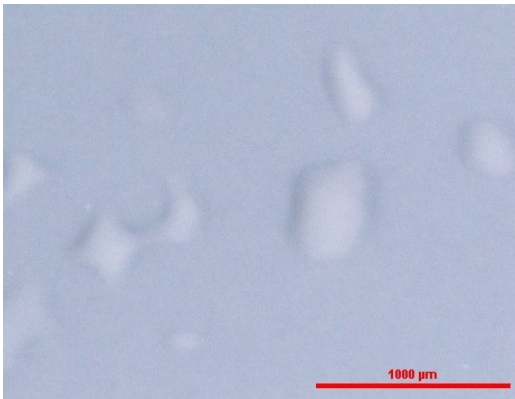
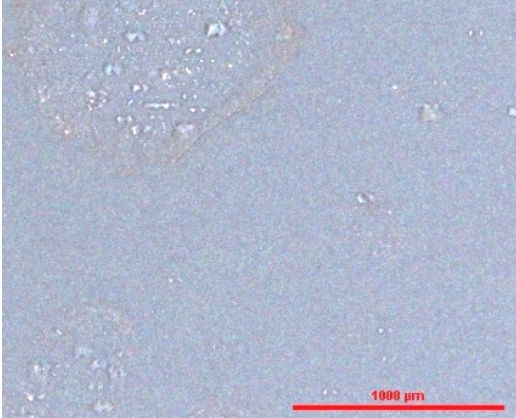
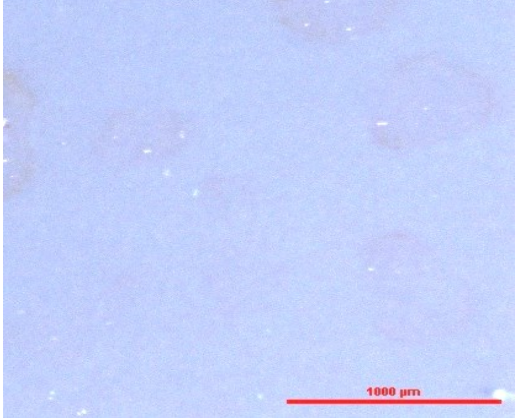
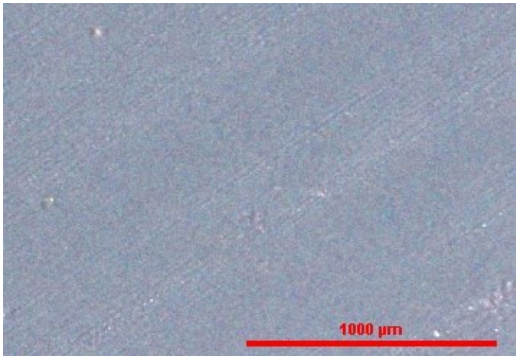
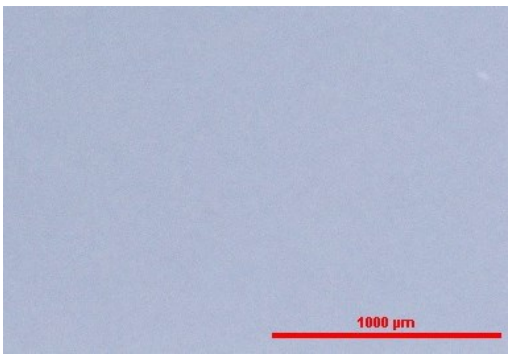
Verifica-se que há um aumento significativo dos ângulos de contacto na formulação 3, em relação à formulação 1. Na formulação 3 verifica-se um aumento de aproximadamente 30 % no ângulo de contacto com a água, cerca de 23 % com o etilenoglicol e 30 % com a solução de suor artificial. Quanto ao n-hexadecano, uma vez que no padrão a molhabilidade era total, o aditivo provocou um aumento do ângulo de  $0^{\circ}$  para  $59^{\circ}$ . Consequentemente, também se verificou uma variação no valor da tensão superficial dos revestimentos. A formulação 1 apresenta uma tensão superficial igual a  $36 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  e a formulação 3 apresenta uma tensão superficial igual a  $22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . O aditivo I1 originou uma diminuição de cerca de 40 % na tensão superficial do revestimento.

O brilho do revestimento foi uma característica que também variou com a adição do aditivo I1. A formulação 1 (padrão) apresenta 89 UB e a formulação 3 apresenta 83 UB. Apesar deste decréscimo, a formulação 3 continua a ser um produto brilhante. Esteticamente, o decréscimo de brilho vai melhorar a aparência do revestimento no que se refere às manchas causadas pelas impressões digitais, uma vez que vão ser menos visíveis. Este decréscimo já tinha sido verificado quando efetuadas as pós-adições, valores apresentados no ensaio 4.

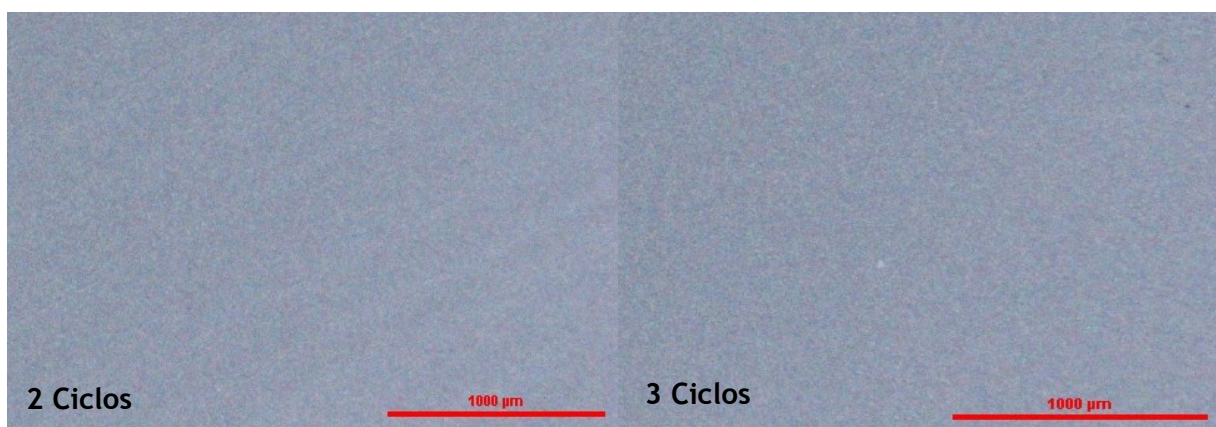
O procedimento apresentado na secção 3.2.1 foi também utilizado no presente ensaio de forma a comparar a formulação 1 com a formulação 3 quanto à facilidade de limpeza. A Tabela 11 apresenta as fotografias das superfícies em análise.



Tabela 11 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital.

	Formulação 1	Formulação 3
Antes do ensaio		
30 s após retirar peso e algodão		
2 min após retirar peso e algodão		
1 ciclo de limpeza		

Após análise das fotografias apresentadas na Tabela 11 pode concluir-se que após 1 ciclo de limpeza ainda há, nitidamente, vestígios da solução de suor artificial no verniz padrão (formulação 1) e que a formulação 3 apresenta um aspeto limpo, igual ao da fotografia captada antes do ensaio. Assim, utilizando a escala apresentada na Tabela 4, a formulação 3 é classificada como 1. A formulação 1 é classificada com 3, uma vez que só ao fim de três ciclos de limpeza fica com um aspeto igual ao aspeto antes do ensaio. A Figura 26 apresenta a formulação 1 com dois e três ciclos de limpeza.



*Figura 26 - Formulação 1 do revestimento com 2 e 3 ciclos de limpeza.*

Tendo em conta o custo das matérias-primas utilizadas na formulação 3, calculou-se aproximadamente o custo do produto formulado. Assim conclui-se que o verniz correspondente à formulação 3 deverá custar cerca de duas vezes mais do que o verniz de padrão. A adição de 30% em massa do aditivo I1 à formulação provocou um aumento significativo no preço do produto, justificando-se uma otimização deste na relação qualidade/preço.

## 5 Conclusões

Foi estudado o desenvolvimento de revestimentos *anti-fingerprint*, onde foram abordados conceitos como tensão superficial, ângulos de contacto, molhabilidade e brilho. Acerca da tensão superficial de um revestimento foi verificado que esta diminui com o aumento dos ângulos de contacto e que quanto menor for o seu valor menor será a molhabilidade de um líquido nesse revestimento. Foi também verificado que o decréscimo do brilho diminui a visibilidade das impressões digitais.

Foram realizados estudos com o objetivo de compreender se o tempo de cura da película e o substrato influenciavam os valores dos ângulos de contacto medidos. Após análise dos resultados concluiu-se que, para não haver influência nas medições dos ângulos de contacto, a aplicação deveria ser constituída por duas camadas, com 24 h de cura entre elas, eliminando assim a possível influência do substrato; outra conclusão tirada foi que o revestimento se encontrava estável ao fim de 7 dias de cura, eliminando assim a possível influência do tempo de cura do revestimento. Estes parâmetros foram também estabelecidos de forma a poder comparar as várias formulações em condições semelhantes.

De todos os aditivos testados durante este estudo concluiu-se que o aditivo I1 foi aquele que apresentou um melhor desempenho relativamente ao aumento dos ângulos de contacto e consequente diminuição do valor da tensão superficial. Apresentou também um melhor desempenho quanto à facilidade de limpeza.

De forma a estudar o comportamento do aditivo I1 incorporado numa formulação, partiu-se de um verniz poliuretano 2K (formulação 1), idêntico ao produto utilizado em pós-adição, de base aquosa e cura à temperatura ambiente, para produzir uma formulação 2 incluindo 30 % em massa deste aditivo. A formulação 2 foi otimizada de forma a originar os valores pretendidos de viscosidade, aspeto de película e brilho. A formulação 3 tem uma duração de mistura de aproximadamente 90 min e apresenta 83 UB. Em relação à formulação 1, a formulação 3 apresenta um aumento nos ângulos de contacto de 30 % com a água, 23 % com o etilenoglicol e um aumento de 0° para 59° com o n-hexadecano, a que corresponde uma diminuição na tensão superficial de 40 %. O ângulo de contacto com a solução de suor artificial aumentou cerca de 23 %. Quanto à facilidade de limpeza, os ciclos de limpeza passaram de 3 para 1 e o brilho diminuiu 7 %. Com estes resultados pode afirmar-se que o revestimento desenvolvido apresenta propriedades hidrofóbicas; apesar de não apresentar características oleofóbicas (pois o ângulo de contacto com o óleo apesar de elevado é inferior a 90°), o aditivo confere ao revestimento facilidade na limpeza de óleos e de manchas das

impressões digitais. Com o decréscimo do brilho as impressões digitais tornam-se menos visíveis.

Por fim concluiu-se que o verniz aditivado com I1 (formulação 3) custaria, aproximadamente, duas vezes mais que o verniz padrão (formulação 1).

Outras características do revestimento poderiam ter sido estudadas, não fosse a escassez de tempo. Por exemplo, a realização de testes de dureza, e.g. dureza ao lápis, dureza pendular e/ou dureza Hermelin, e testes à riscagem, tendo em conta a possível aplicação prática do produto desenvolvido.

## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos realizados

O objetivo principal deste projeto era desenvolver um revestimento *anti-fingerprint*, um verniz ou uma tinta, com propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, que aumentasse a facilidade de limpeza do substrato sobre o qual fosse aplicado e melhorasse a aparência estética do substrato.

Assim, e após este estudo, verifica-se que o objetivo principal foi cumprido. No final foi desenvolvido um verniz, que quando comparado com o padrão, apresenta propriedades hidrofóbicas e um ângulo de contacto elevado com os óleos etilenoglicol e n-hexadecano. Devido a estes elevados valores e à sua baixa tensão superficial, o revestimento desenvolvido é limpo com uma maior facilidade do que o padrão. Quanto ao brilho, apesar de o verniz desenvolvido apresentar menos brilho do que o padrão, continua a ser classificado como um produto brilhante.

### 6.2 Limitações e trabalho futuro

Alguns assuntos poderiam ter sido mais aprofundados caso o período de tempo de estudo fosse maior, os quais iriam proporcionar à empresa mais conhecimentos sobre o tema.

#### 6.2.1 Limitações do trabalho

No início, a quantidade de aditivos disponível era insuficiente para poder formular uma quantidade razoável de verniz (cerca de 1 kg), daí optar-se pela pós-adição em vernizes. Esta opção trouxe também uma vantagem: poder estudar o comportamento de cada aditivo sem utilizar grandes quantidades e sem desperdiçar matérias-primas para o fabrico de cada formulação.

O tempo de entrega das amostras de alguns aditivos também limitou o estudo apresentado, uma vez que, algumas amostras chegaram 4 meses após serem pedidas.

O revestimento desenvolvido, por ter uma tensão superficial tão baixa, não aceita repintura. Esta pode ser uma limitação para o consumidor final do produto.

### 6.2.2 Trabalho futuro

No futuro, alguns pontos poderão ser aprofundados. Procurar e testar outros aditivos para conferir propriedades *anti-fingerprint* às tintas/vernizes seria um dos pontos a desenvolver. O aditivo escolhido para a formulação do verniz, apesar do seu bom desempenho, apresenta um custo elevado o que requer uma otimização da formulação. A utilização deste aditivo na versão mais concentrada (com maior teor matéria ativa) também poderá ser uma vantagem, uma vez que, se aumentará a percentagem de sólidos totais, em massa, da formulação. Por outro lado, é necessário avaliar a estabilidade do produto desenvolvido e realizar testes de repintura.

Uma combinação de diferentes aditivos também poderá ser uma possibilidade, nomeadamente, estudar a influência da adição de um aditivo mateante à formulação 3.

## 6.3 Apreciação final

Apesar de existirem inúmeros estudos no campo de revestimentos com propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas, não tem havido um grande avanço no campo dos revestimentos, nomeadamente, das tintas e vernizes *anti-fingerprint*. Assim, esta tese constitui-se como início de um estudo importante para que a empresa possa lançar no mercado uma tinta ou verniz *anti-fingerprint*.

Este estudo possibilitou também aumentar o conhecimento no campo da tensão superficial e molhabilidade e aditivos que possam diminuir estas propriedades num produto. Apesar de o verniz formulado não apresentar propriedades oleofóbicas (ângulo de contacto inferior a 90°), apresenta propriedades hidrofóbicas, torna menos visíveis as impressões digitais deixadas no revestimento e facilita o processo de limpeza das manchas das impressões digitais. Embora neste momento a sua formulação apresente um custo elevado, com alguns estudos de otimização poder-se-á chegar a um produto com uma boa relação qualidade/preço de acordo com a sua funcionalidade.

Mesmo estando o estudo no seu início e havendo um caminho a percorrer até ao produto ideal, este é um projeto promissor e inovador.

## Referências

- [1] J. L. Nogueira, *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*, vol. 1, ARCP, Ed., 2008.
- [2] “Associação Portuguesa de Tintas,” [Online]. Available: [www.aptintas.pt](http://www.aptintas.pt). [Acedido em Novembro 2014].
- [3] D. P. A. Singh, A. Rahmanc, N. Kumarc, A. Aditid, M. Galluzzib, S. Boviob, S. Barozzie e E. Montanif, “Bio-inspired approaches to design smart fabrics,” *Materials & Design*, vol. 36, pp. 829-839, 2012.
- [4] L. S. Alhanati, “Alfaconnection,” [Online]. Available: [http://alfaconnection.net/pag\\_avsf/fqm0101.htm](http://alfaconnection.net/pag_avsf/fqm0101.htm). [Acedido em Setembro 2014].
- [5] P. C. Hiemenz e P. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 3<sup>a</sup> ed., New York: Marcel Dekker, Inc., 1997.
- [6] A. W. Neumann e J. K. Spelt, *Applied Surface Thermodynamics*, Marcel Dekker, Inc., 1996.
- [7] “Surface tension values of some common test liquids for surface energy analysis,” [Online]. Available: <http://www.surface-tension.de/>. [Acedido em Outubro 2014].
- [8] “Paint & Coatings Industry,” [Online]. Available: [www.pcimag.com](http://www.pcimag.com). [Acedido em Outubro 2014].
- [9] L. D. A. Chumpitaz, L. F. Coutinho e A. J. A. Meirelles, “Surface tension of fatty acids and triglycerides,” *Journal of the American Oil Chemists’ Society*, vol. 76, n<sup>o</sup> 3, pp. 379-382, 1999.
- [10] Ramé-hart, “Contact angle goniometers and tensiometers,” ramé-hart instrument co., [Online]. Available: <http://www.ramehart.com/contactangle.htm>. [Acedido em Outubro 2014].
- [11] “Olhar nano,” [Online]. Available: <http://www.olharnano.com/artigos/4001/63001/O%20efeito%20L%C3%B3tus>. [Acedido em Setembro 2014].
- [12] W. Chen, A. Y. Fadeev, M. C. Hsieh, D. Oner, J. Youngblood e T. J. McCarthy, “Ultrahydrophobic and ultralyophobic surfaces: some comments and examples,”

- Langmuir*, vol. 15, pp. 3395-3399, 1999.
- [13] A. B. D. Cassie e S. Baxter, “Wettability of porous surfaces,” 1944.
- [14] M. Miwa, A. Nakajima, A. Fujishima, K. Hashimoto e T. Watanabe, “Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces,” *Langmuir*, vol. 16, pp. 5754-5760, 2000.
- [15] X.-M. Li, D. Reinhoudt e M. Crego-Ca, “What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces,” *Chemical Society Reviews*, vol. 36, nº 1350-1368, 2007.
- [16] “In Tech,” [Online]. Available: [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com). [Acedido em Janeiro 2015].
- [17] K. Kubiak, M. C. T. Wilson, T. G. Mathia e P. Carval, “Wettability versus roughness of engineering surfaces,” *Wear*, vol. 271, pp. 523-528, 2011.
- [18] BYK - Gardner GmbH, *Introducción: Medición del brillo*, Nota técnica.
- [19] Evonik Industries, *Acematt - Matting agents for the coatings industry*, Technical Bulletin Fine Particles 21.
- [20] “Cin Coatings,” [Online]. Available: [www.cincoatings.com](http://www.cincoatings.com). [Acedido em Outubro 2014].
- [21] “Corporação Industrial do Norte, S.A.,” Cin, [Online]. Available: [www.cin.pt](http://www.cin.pt). [Acedido em Novembro 2014].
- [22] J. V. Nabais, “Química e crime, o caso das ID,” Departamento de Química da Universidade de Évora.
- [23] C.-H. Huang, “Method of manufacturing an anti-fingerprint paint and use of the anti-fingerpaint”. United States Patente US2012/0251706 A1, 4 Outubro 2012.
- [24] “DIN 53160 - Determination of the colourfastness of articles for common use - Part 2: Test with artificial sweat,” 2010. [Online]. Available: [www.beuth.de](http://www.beuth.de). [Acedido em Outubro 2014].
- [25] K. Liu, Y. Tian e L. Jiang, “Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application,” *Progress in Materials Science*, vol. 58, nº 4, pp. 503-564, 2013.
- [26] K. Fukada, S. Nishizawa e S. Shiratori, “Antifouling property of highly oleophobic substrates for solar cell surfaces,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, p. 103516, 2014.
- [27] S. Block, D. Kleyer, p. Hupfield, E. Kitaura, Y. Itami, T. Masutani e Y. Nakal, “New Anti-



- fingerprint Coatings,” *Paint & Coatings Industry*, vol. 24, nº 10, p. 88, 2008.
- [28] D. K. Sarkar, M. Farzaneh e R. W. Paynter, “Wetting and superhydrophobic properties of PECVD grown hydrocarbon and fluorinated-hydrocarbon coatings,” *Applied Surface Science*, vol. 256, pp. 3698-3701, 2010.
- [29] L. Yan, K. Wang e L. Ye, “Super hydrophobic property of PVDF/CaCO<sub>3</sub> nanocomposite coatings,” *Journal of Materials Science Letters*, vol. 22, nº 23, pp. 1713-1717, 2003.
- [30] B. J. Basu e V. D. Kumar, *Fabrication of Superhydrophobic Nanocomposite Coatings Using Polytetrafluoroethylene and Silica Nanoparticles*, Bangalore 560017, India: Surface Engineering Division, CSIR National Aerospace Laboratories, 2011.
- [31] N. V. Motlagh, F. C. Birjandi, J. Sargolzaei e N. Shahtahmassebi, “Durable, superhydrophobic, superoleophobic and corrosion resistant coating on the stainless steel surface using a scalable method,” *Applied Surface Science*, vol. 283, pp. 636-647, 2013.
- [32] S. Rengasamy e V. Mannari, “Hydrophobic and Oil-Resistant Coatings Based on Advanced Green Polyurethane Dispersions,” *Journal of Applied Polymer Science*, pp. 3874-3884, 2013.
- [33] Agência Europeia para a Segurança e a Saúde no Trabalho, “Factsheet 84 - Previsões de perigos sobre os riscos químicos emergentes relacionados com a segurança e a saúde no trabalho,” 2009.
- [34] A. J. Ferreira, J. Cemlyn-Jones e C. R. Cordeiro, “Nanoparticles, nanotechnology and pulmonary nanotoxicology,” *Revista Portuguesa de Pneumologia*, vol. 19, pp. 28-37, 2013.
- [35] D. F. Thomsen, *Practical Contact Angle Measurement (5)*, Kruss, Ed., 2008.
- [36] A. Y. Kwok e A. W. Neuman, “Contact angle measurement and contact angle interpretation,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 81, pp. 167-249, 1999.
- [37] Attension, *Surface free energy theory and calculations*, Theory note 4.
- [38] A. B. Figueiredo, D. V. Evtuguin, J. Monteiro, E. F. Cardoso, P. C. Mena e P. Cruz, “Structure - Surface property relationships of kraft papers: implication on impregnation with phenol-formaldehyde resin,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, pp. 2883-2890, 2011.
- [39] A. M. A. Pintor, “Use of Cork Byproducts as Sorbents for Oil and Grease Removal from Industrial Wastewaters,” Porto, 2014.
- [40] Z. Yan, W. Liu, H. Wang, K. Su e G. Xia-Hou, “Synthesis and characterization of novel fluorinated siloxane star-like copolymer with short perfluoroalkyl chain and used for

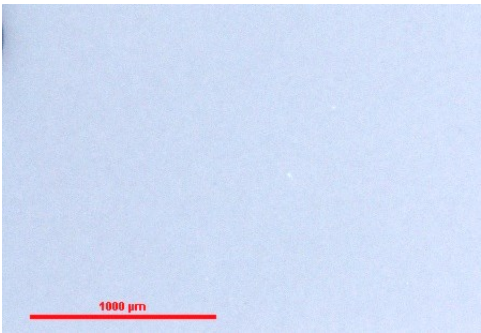
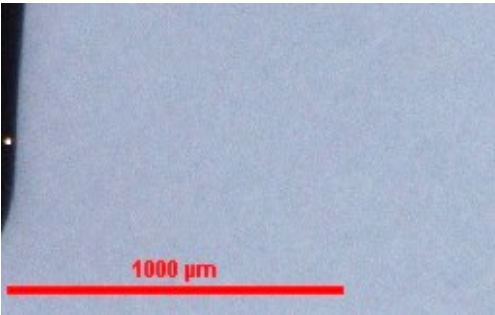
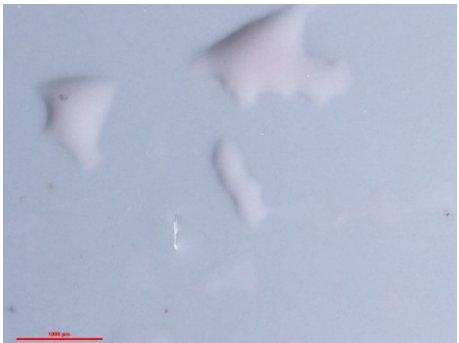
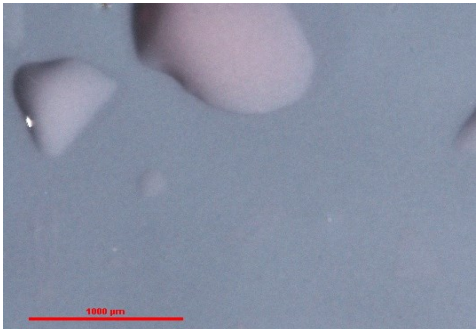
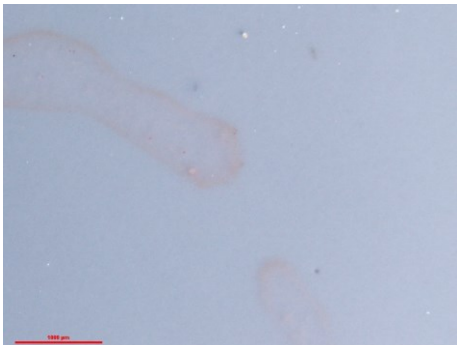
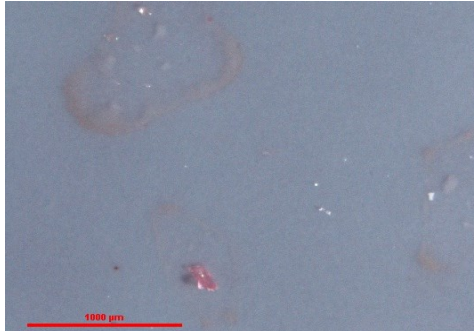
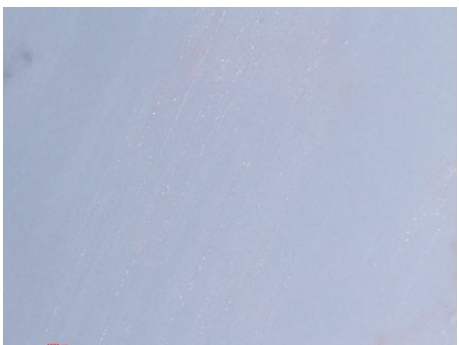

modification the epoxy resin,” *Journal of Fluorine Chemistry*, vol. 157, pp. 63-72, 2014.






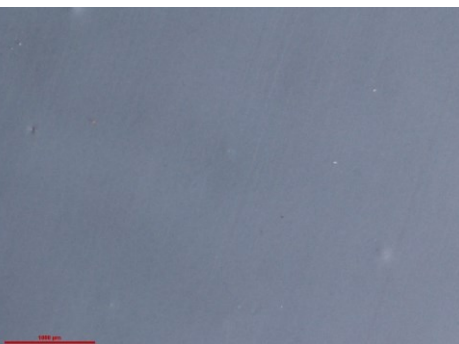

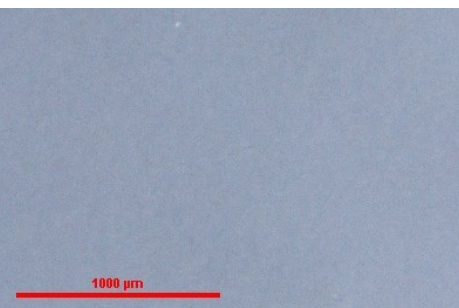
- [41] U. Cengiz e H. Y. Erbil, “Superhydrophobic perfluoropolymer surfaces having heterogeneous roughness created by dip-coating from solutions containing a nonsolvent,” *Applied Surface Science*, vol. 292, pp. 591-597, 2014.

# Apêndice A

Nas Tabelas 12 a 15 são apresentadas as fotografias dos revestimentos que não foram incluídas no ponto 4.5.

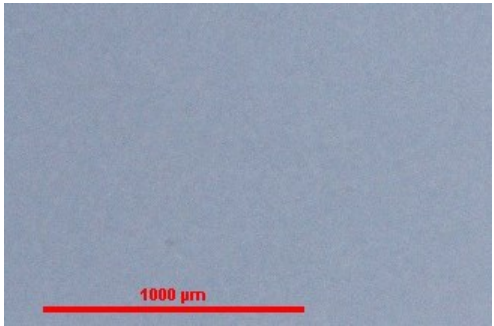
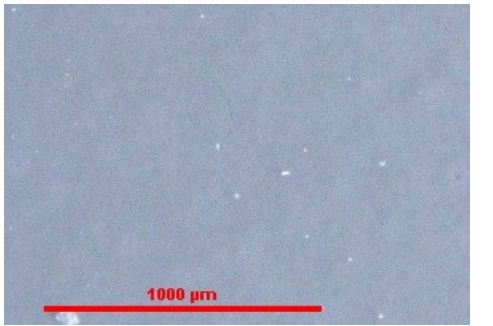
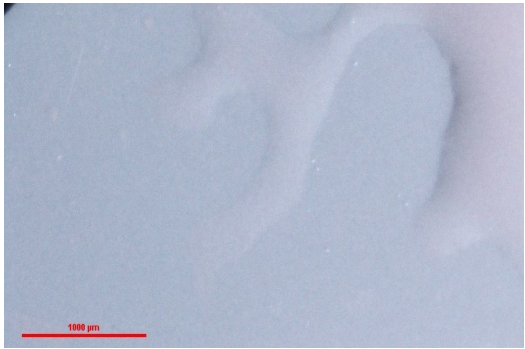
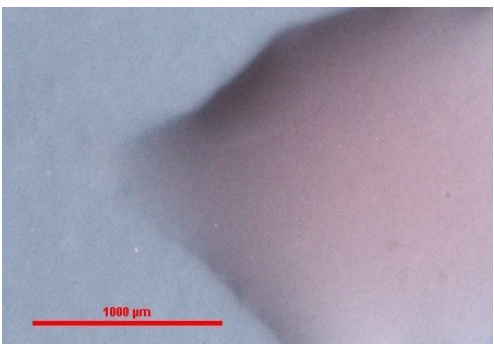
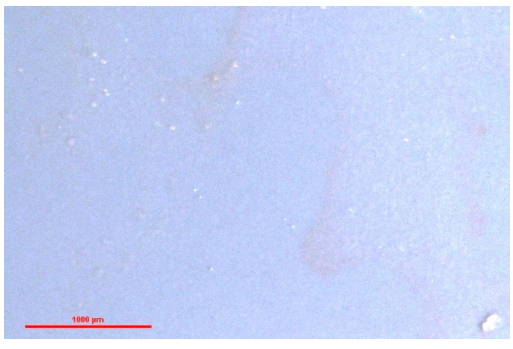
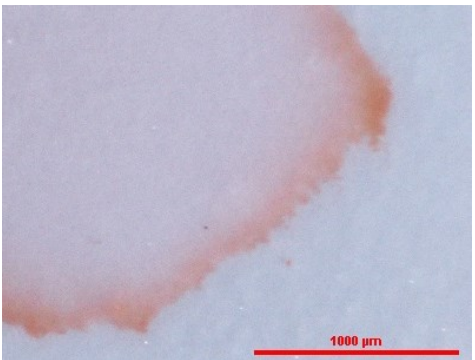
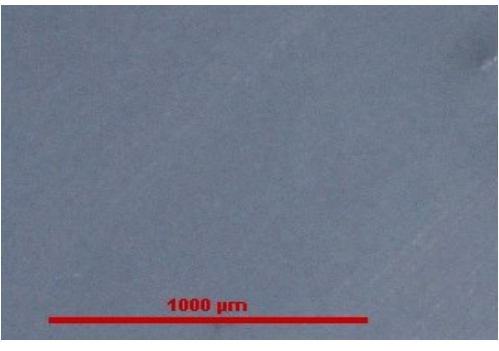

*Tabela 12 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital dos revestimentos aditivados com A2 e B1*

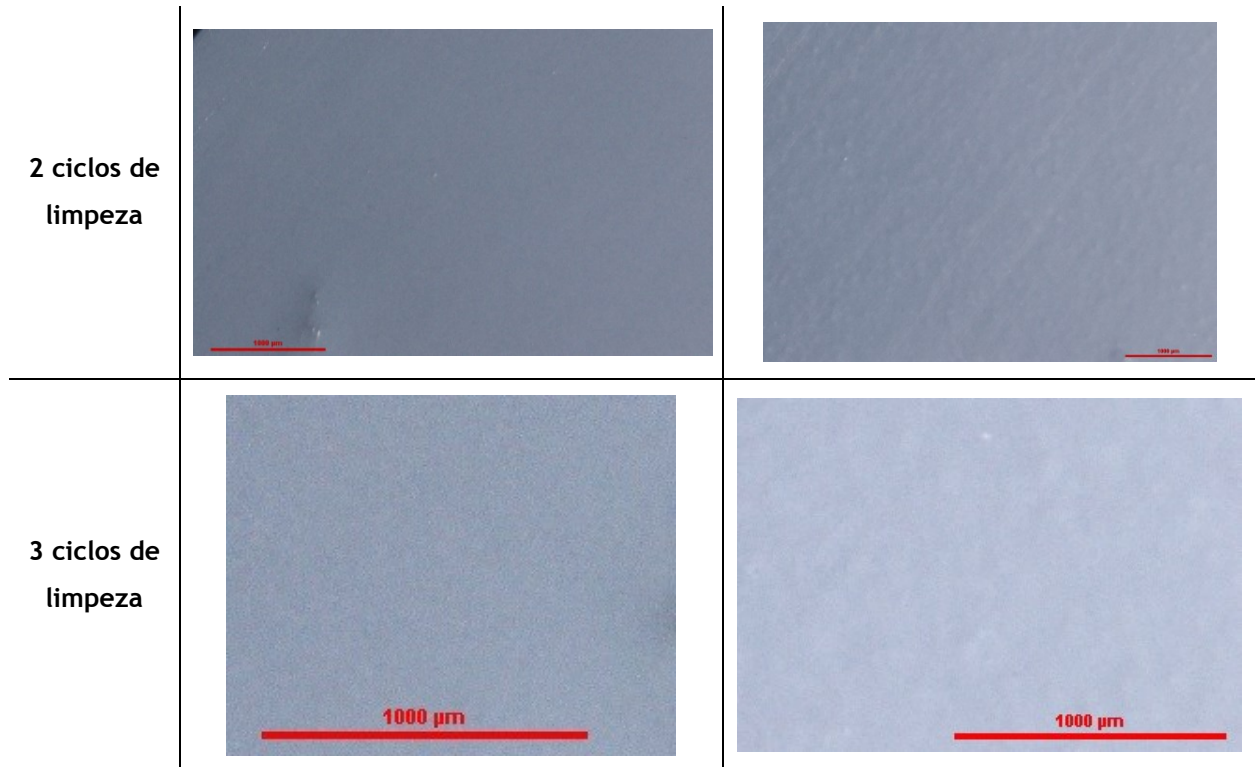
	Revestimento aditivado com 2 % A2	Revestimento aditivado com 2 % B1
Antes do ensaio		
30 s após retirar peso e algodão		
2 min após retirar peso e algodão		
1 ciclo de limpeza		

<p>2 ciclos de limpeza</p>		
<p>3 ciclos de limpeza</p>		
<p>4 ciclos de limpeza</p>		
<p>5 ciclos de limpeza</p>		

Na Tabela 12 são apresentadas as fotografias da série de ensaios apresentados na secção 4.5 dos revestimentos aditivados com A2 e B1. Comparando com o padrão, cujas fotografias são apresentadas na Tabela 7, conclui-se que estes dois revestimentos ficam limpos com mais três ciclos do que o padrão, ou seja, ficam limpos ao fim de cinco ciclos de limpeza.

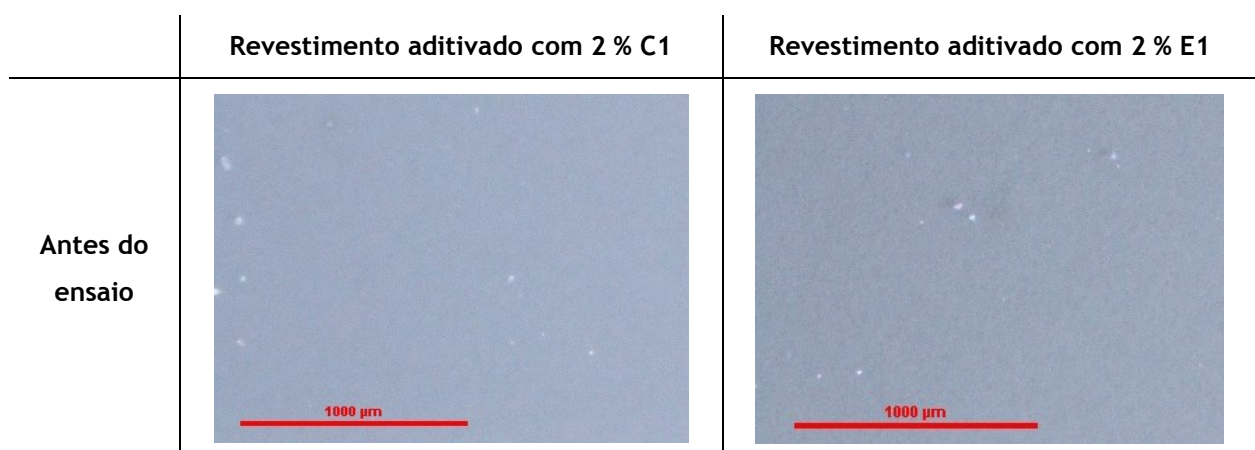
*Tabela 13 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital dos revestimentos aditivados com A1 e G1*

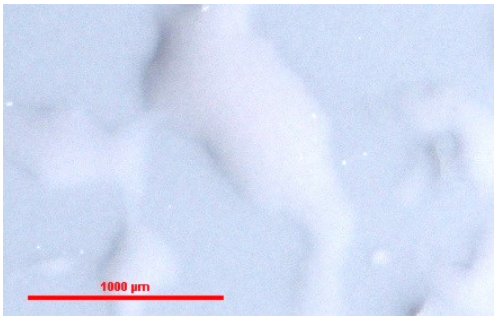
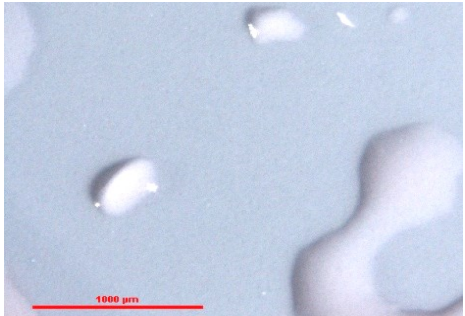
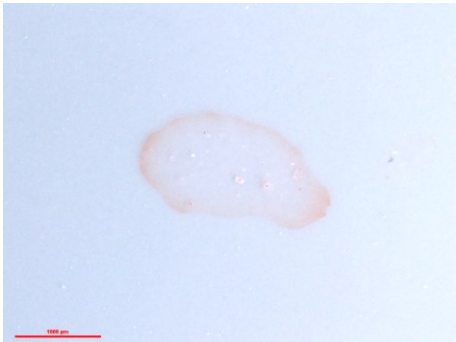
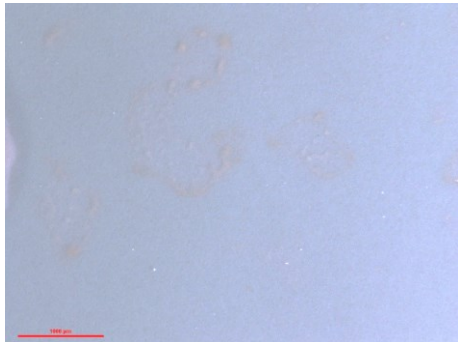

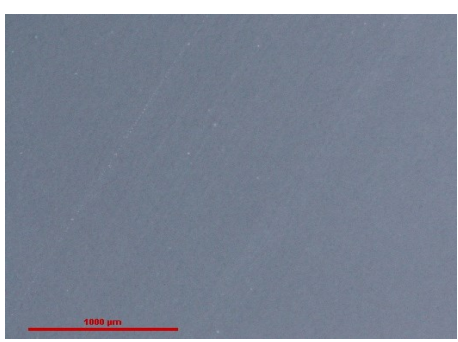

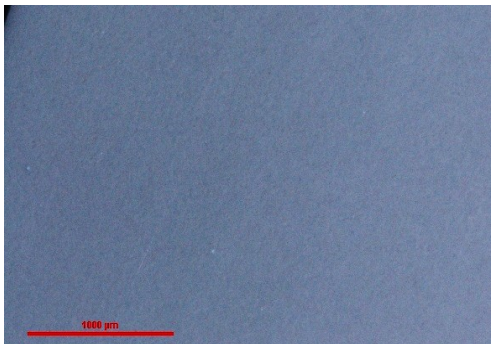
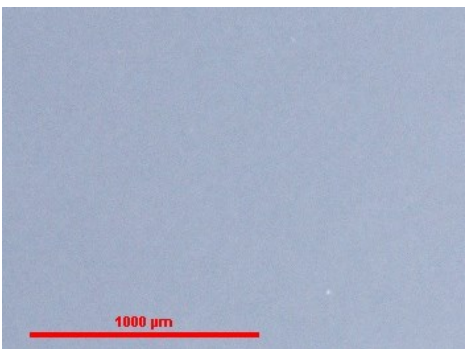
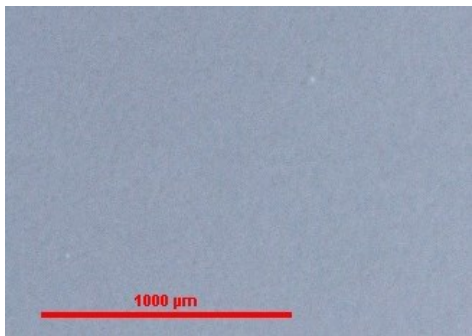
	Revestimento aditivado com 2 % A1	Revestimento aditivado com 4 % G1
Antes do ensaio	 Micrograph showing a smooth, uniform grey surface of the 2% A1 coating. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.	 Micrograph showing a smooth, uniform grey surface of the 4% G1 coating. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.
30 s após retirar peso e algodão	 Micrograph showing the 2% A1 coating after 30 seconds. The surface is mostly smooth but shows some faint, irregular reddish-brown smudges. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.	 Micrograph showing the 4% G1 coating after 30 seconds. A large, dark reddish-brown smudge is visible on the right side of the frame. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.
2 min após retirar peso e algodão	 Micrograph showing the 2% A1 coating after 2 minutes. The reddish-brown smudges are more pronounced and spread across the surface. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.	 Micrograph showing the 4% G1 coating after 2 minutes. The large reddish-brown smudge is very prominent and has expanded. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.
1 ciclo de limpeza	 Micrograph showing the 2% A1 coating after one cleaning cycle. The surface appears significantly cleaner and smoother than before. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.	 Micrograph showing the 4% G1 coating after one cleaning cycle. The surface appears much smoother and less stained than before. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.



Na Tabela 13 são apresentadas as fotografias da série de ensaios apresentados na secção 4.5 dos revestimentos aditivados com A1 e G1. Estes revestimentos ficam totalmente limpos ao fim de três ciclos de limpeza.

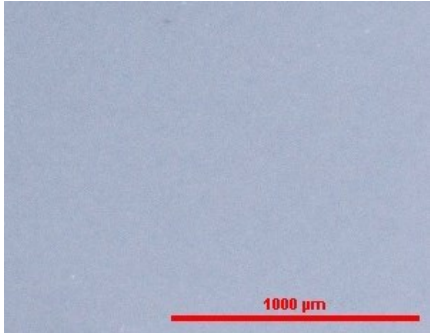
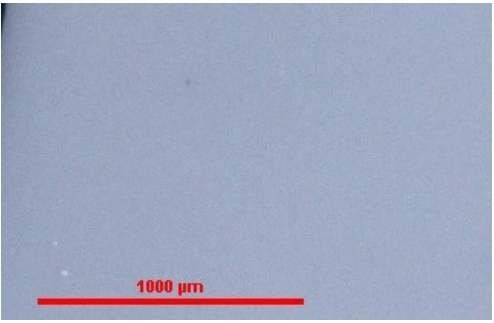
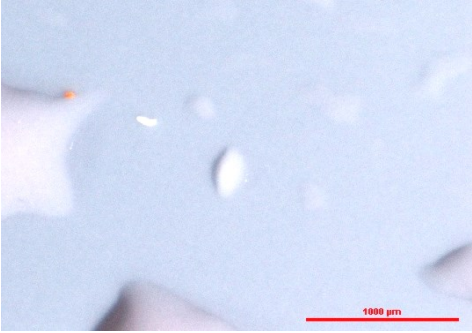





*Tabela 14 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital dos revestimentos aditivados com C1 e E1*



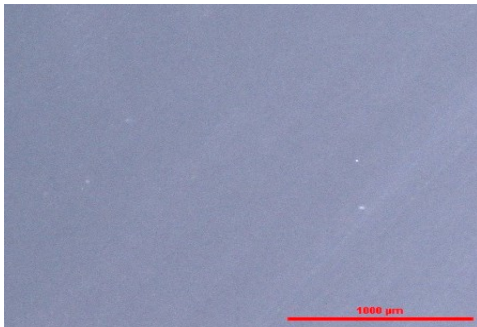
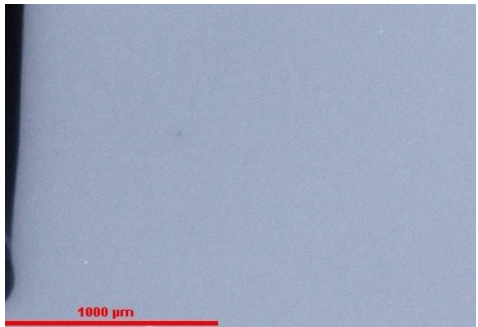
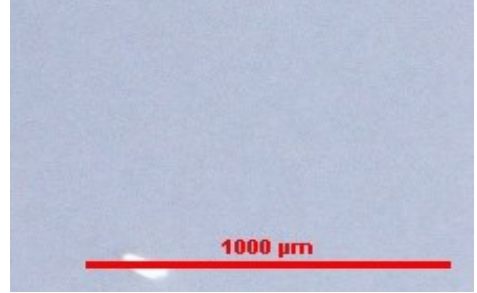
<p>30 s após retirar peso e algodão</p>		
<p>2 min após retirar peso e algodão</p>		
<p>1 ciclo de limpeza</p>		
<p>2 ciclos de limpeza</p>		
<p>3 ciclos de limpeza</p>		

Na Tabela 14 são apresentadas as fotografias da série de ensaios apresentados na secção 4.5 dos revestimentos aditivados com C1 e E1. Tal como os revestimentos aditivados com A1 e G1, estes revestimentos ficam totalmente limpos ao fim de três ciclos de limpeza.

*Tabela 15 - Fotografias antes e após marca e limpeza da impressão-digital dos revestimentos aditivados com H1 e H2*

	Revestimento aditivado com 2 % H1	Revestimento aditivado com 2 % H2
Antes do ensaio	 Micrograph showing a smooth, uniform surface of the H1 coating before the test. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.	 Micrograph showing a smooth, uniform surface of the H2 coating before the test. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.
30 s após retirar peso e algodão	 Micrograph showing the H1 coating 30 seconds after the test. The surface appears clean and smooth, with no visible residue. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.	 Micrograph showing the H2 coating 30 seconds after the test. The surface appears clean and smooth, with no visible residue. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.
2 min após retirar peso e algodão	 Micrograph showing the H1 coating 2 minutes after the test. The surface appears clean and smooth, with no visible residue. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.	 Micrograph showing the H2 coating 2 minutes after the test. The surface appears clean and smooth, with no visible residue. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.
1 ciclo de limpeza	 Micrograph showing the H1 coating after one cleaning cycle. The surface is completely clean and smooth. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.	 Micrograph showing the H2 coating after one cleaning cycle. The surface is completely clean and smooth. A red scale bar at the bottom indicates 1000 µm.



<p>2 ciclos de limpeza</p>		
<p>3 ciclos de limpeza</p>		<p><u>Não se aplica</u></p>

Na Tabela 15 são apresentadas as fotografias da série de ensaios apresentados na secção 4.5 dos revestimentos aditivados com H1 e H2. O revestimento aditivado com H1 fica totalmente limpo ao fim de três ciclos. O revestimento aditivado com H2 fica totalmente limpo ao fim de dois ciclos, equiparando-se ao revestimento padrão.

A classificação dos revestimentos, cujas fotografias são apresentadas nas Tabelas 12 a 15, encontra-se na Tabela 7 (capítulo 4).