



Raquel Alexandra Barreto Franco

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Estudo da Influência de Vários Espessantes em Dispersões Aquosas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Ana Mourão, Resiquímica, Resinas
Químicas, SA.

Co-orientador: Prof. Doutora Ana Ramos, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Ascensão Carvalho Miranda Reis, FCT/UNL

Arguente: Engenheira M^a da Conceição Mouro, Resiquímica

Vogais: Doutora Ana Patrícia Ferreira Filipe Mourão, Resiquímica

Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos, FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março de 2014

Raquel Alexandra Barreto Franco

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Estudo da Influência de Vários Espessantes em Dispersões Aquosas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia
Química e Bioquímica

Orientador: Doutora Ana Mourão, Resiquímica, Resinas
Químicas, SA.

Co-orientador: Prof. Doutora Ana Ramos, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Ascensão Carvalho Miranda Reis, FCT/UNL

Arguente: Engenheira M^a da Conceição Mouro, Resiquímica

Vogais: Doutora Ana Patrícia Ferreira Filipe Mourão, Resiquímica

Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos, FCT/UNL

Março de 2014

Estudo da influência de diferentes espessantes em dispersões aquosas

Copyright © Raquel Alexandra Barreto Franco, FCT-UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limitações geográficas, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Foi um enorme prazer ter realizado o meu estágio no âmbito da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química e Bioquímica numa empresa nacional, que continua a ocupar um lugar de destaque na Indústria Química.

A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio e colaboração de algumas pessoas. Assim, gostaria de agradecer a todos aqueles que, de uma forma direta ou indireta tornaram possível a concretização deste estágio.

Agradeço à minha orientadora Professora Ana Ramos pela disponibilidade e interesse com que sempre acompanhou o meu trabalho.

Ao administrador da Resiquímica, Resinas Química, S.A. Dr. Marcos Lagoa, e à Eng^a. Susana Carvalho a possibilidade de realizar este estágio.

À Eng^a Ana Mourão, pela forma como orientou o meu trabalho, por toda a confiança depositada em mim, pela sua disponibilidade o que contribuiu para que o estágio no Laboratório de Assistência Técnica se tornasse numa maravilhosa experiência.

Aos meus colegas Artur Correia, Abílio Pereira, Anca Puiu e Maria España (Laboratório de Assistência Técnica) pelo acompanhamento direto do meu trabalho, por todos os conhecimentos que me transmitiram, por terem sido autênticos professores e amigos, fazendo-me sentir como uma colega, aqui expresso a minha amizade e reconhecimento por todos eles.

Aos meus colegas Rui Noel, Isabel Miranda, Marta Santos (*Laboratório de Controlo de Qualidade, Resiquímica*) Jaime Silva, Rui Maia e Maria Godinho (*Laboratório de Investigação e Desenvolvimento*), pelos sorrisos, pelo companheirismo, pela disponibilidade e a boa disposição constantes.

À Eng^a Conceição Mouro, Eng^a Catarina Ralheta e ao Eng.^o Jorge Moniz pela simpatia, ajuda e conselhos.

À D. Madalena Silva pela amizade, carinho, preocupação e por todo o otimismo que sempre me transmitiu.

Aos estagiários presentes enquanto realizei o estágio pela amizade criada e pelo apoio.

Ao meu namorado André, pelo apoio, pela amizade, pelo positivismo e não esquecendo toda a paciência durante os meses de realização do estágio e do desenvolvimento da tese.

Por fim quero agradecer aos mais importantes, os meus pais por terem acreditado em mim, por me terem apoiado, animado em todos os momentos de maior tensão, pelo carinho e paciência que tiveram comigo, sem eles isto não seria possível. Agradeço ainda a minha querida irmã, que esteve sempre ao meu lado quando precisava de ajuda.

O meu muito obrigado, a todos que participaram desta conquista.

Resumo

A presente dissertação para a obtenção do grau de mestre em Engenharia Química e Bioquímica foi realizada no âmbito de um estágio no Laboratório de Assistência Técnica e de Aplicação da empresa Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.

O objetivo desta dissertação visou essencialmente o estudo da influência de vários espessantes no comportamento de dispersões com diferentes características. Os espessantes são um dos principais aditivos presentes na tinta. Estes controlam a viscosidade e a reologia desempenhando funções de anti-sedimentação, antiescorrimento e redução de salpicos.

Os espessantes podem ser classificados como orgânicos ou inorgânicos e dentro dos orgânicos estes podem ser divididos em associativos (HEUR, HASE) e não-associativos (ASE).

De acordo com o perfil reológico, os espessantes podem conferir um comportamento pseudoplástico ou newtoniano.

Dos espessantes em estudo todos apresentam um comportamento semelhante nas várias dispersões diferindo na quantidade necessária para espessar a dispersão.

De uma maneira geral, os espessantes associativos do tipo HEUR são os que conferem maiores viscosidades com menores quantidades de espessante comparativamente com os espessantes acrílicos (ASE e HASE).

Concluiu-se ainda que quando é alterada na dispersão a quantidade de emulsionante e o tipo de monómero estabilizador, os espessantes apresentam perfis de viscosidade diferentes.

Palavras-Chave: espessante, associativo, não-associativo, newtoniano, pseudoplástico, HEUR, HASE.

Abstract

The present master's dissertation on Chemical and Biochemical Engineering was conducted within the scope of a traineeship which took place at the laboratory of technical assistance of the company Resiquímica, Resinas Químicas, S.A.

The purpose of the work developed was to study the influence of different thickeners in aqueous dispersions.

Thickeners are one of the main additives present in a paint, controlling the viscosity and the rheology. They perform functions of anti-settling, anti-sag and reduce splashing.

The thickeners may be classified as organic or inorganic, in the organic group they can be divided in associative (HEUR, HASE) and non-associative (ASE).

According to the rheological profile, the thickeners may confer a pseudoplastic and newtonian behavior to the dispersions.

Concerning the thickeners studied, all of them present a similar behavior in the various dispersions, differing in the needed quantity to add to thicken the dispersion.

Generally, the associative thickeners of HEUR type are the ones who confer higher viscosities with less thickener amounts, compared with acrylic thickeners (ASE, HASE).

It is concluded that when the quantity of emulsifier and the monomer type are modified, the thickeners present different viscosity profiles.

Key-words: thickener, associative thickener, non-associative, newtonian, pseudoplastic, HEUR, HASE

Lista de abreviaturas

AA- ácido acrílico

AMA- ácido metacrílico

ASE- alkali-swellaable and alkali-soluble emulsions

CMC- Concentração micelar crítica

HASE- Hydrophobically modified alkali-swellaable emulsion

HEUR- Hydrophobically modified ethoxylated urethanes

PVC – Concentração de pigmentos em volume

T_g – Temperatura de transição vítrea

TMFF – Temperatura mínima de formação de filme

Simbologia

τ – Tensão de cisalhamento

γ – Taxa de cisalhamento

η – Viscosidade de um fluido

Índice Geral

Agradecimentos	v
Resumo	ix
Abstract	xi
Lista de abreviaturas	xiii
Índice de Figuras	xvii
Índice de Tabelas	xix
Índice de Equações	xxi
1. Objetivos e enquadramento do trabalho.....	1
2. Introdução	3
2.1. A empresa Resiquímica.....	3
2.2. Breve História e Química dos Polímeros	6
2.3. Emulsão Aquosa	8
2.4. Polimerização em emulsão.....	12
2.4.1. Morfologia homogénea e heterogénea	14
3. Introdução às tintas	15
3.1. Breve História das Tintas.....	15
3.2. Noções gerais sobre tintas	16
3.2.1. Constituintes de uma tinta	16
3.3. Formulação de Tintas.....	23
3.3.1. Concentração de Pigmentos em Volume (PVC).....	23
3.4. Produção de Tintas de Base Aquosa	26
4. Reologia das tintas	29
4.1.1. Tipos de comportamentos reológicos	31
5. Espessantes.....	33
5.1. Espessantes celulósicos.....	33
5.2. Espessantes não- associativos	34
5.3. Espessantes associativos.....	35
5.3.1. HEUR	36
5.3.2. HASE	38
5.4. Espessantes inorgânicos.....	40
5.5. Influência dos espessantes na reologia.....	41
6. Parte experimental	43
6.1. Propriedades do produto Tal e Qual.....	43
6.1.1. Viscosidade de Brookfield.....	43
6.1.2. Viscosidade de Stormer.....	44
6.1.3. Viscosidade de ICI Cone & Plate.....	44
6.1.4. pH.....	45

7.	Apresentação e discussão dos resultados experimentais	47
7.1.	Estudos dos espessantes em emulsões aquosas	47
7.2.	Alterações das variáveis do ligante	60
7.3.	Produção de esmaltes aquosos	63
8.	Conclusão	66
9.	Bibliografia.....	68
10.	Anexos	70
10.1.	Anexo A.....	70
10.2.	Anexo B.....	76
10.3.	Anexo C.....	79

Índice de Figuras

Figura 1: Complexo industrial Resiquímica, Resinas Químicas S.A, (adaptado de [2]).	4
Figura 2: Diferentes sequências de copolímero.	6
Figura 3: Curva de distribuição de pesos moleculares.	7
Figura 4: Tipo de ramificação dos polímeros.	8
Figura 5: Morfologia dos polímeros (adaptado de [4]).	8
Figura 6: Molécula de emulsionante.	11
Figura 7: Micela.	11
Figura 8: Processo de produção de uma emulsão aquosa.	12
Figura 9: Mecanismo de polimerização (adaptado de [3]).	13
Figura 10: Estruturas possíveis de partículas poliméricas com morfologia heterogénea (adaptado de [8]).	14
Figura 11: Constituintes de uma tinta.	16
Figura 12: Tipos de cargas (adaptado de [6]).	18
Figura 13: Mecanismo de ação anti-espuma (adaptado de [12]).	20
Figura 14: Repulsão electrostática (adaptado de [12]).	21
Figura 15: Exemplos de aplicações com e sem espessante (adaptado de [12]).	22
Figura 16: Representação esquemática de um filme com PVC ca. 80% (adaptado de [6]).	24
Figura 17: Representação esquemática de um filme com PVC ca. 45% (adaptado de [6]).	24
Figura 18: Representação esquemática de um filme com PVC ca. 20% (adaptado de [6]).	25
Figura 19: Representação esquemática de um filme com PVC crítico (adaptado de [6]).	25
Figura 20: a) Dispersor; b) Efeito doughnut da dispersão (adaptado de [6]).	26
Figura 21: Processo de dispersão.	27
Figura 22: Régua Hegman.	27
Figura 23: Modelo reológico típico (adaptado de [12]).	29
Figura 24: Modelo de placas paralelas (adaptado de [12]).	30
Figura 25: Curvas de fluxo para os diferentes tipos de fluídos.	30
Figura 26: Comportamento tixotrópico e reopético.	32
Figura 27: Tensão de cedência.	32
Figura 28: Espessantes (adaptado de [15]).	33
Figura 29: Espessante não associativo em presença de partículas de emulsão (adaptado de [18]).	34
Figura 30: Espessamento hidrodinâmico (adaptado de [15]).	35
Figura 31: Mecanismo associativo (adaptado de [18]).	36
Figura 32: Estrutura química de um espessante HEUR (adaptado de [19]).	37
Figura 33: Diagrama representativo de um espessante HEUR (adaptado de [19]).	37
Figura 34: Mecanismo de um espessante HEUR (adaptado de [19]).	37
Figura 35: Mecanismo de um espessante HASE em água a) e numa emulsão aquosa b) (adaptado de [15]).	39

Figura 36: Estrutura tridimensional dos espessantes inorgânicos (adaptado de [12]).	40
Figura 37: Características reológicas e a sua correlação com o tipo de viscosidade (adaptado de [6]).	41
Figura 38: Viscosímetro de Brookfield.	43
Figura 39: Viscosímetro Stormer.	44
Figura 40: Viscosímetro ICI – Cone & Placa.	44
Figura 41: Potenciômetro.	45
Figura 42: Comportamento do espessante 14 nas dispersões.	49
Figura 43: Comportamento do espessante 15 nas dispersões.	50
Figura 44: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão A.	50
Figura 45: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão B.	51
Figura 46: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão C.	51
Figura 47: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão A.	52
Figura 48: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão B.	53
Figura 49: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão C.	53
Figura 50: Comportamentos dos espessantes newtonianos na dispersão D.	54
Figura 51: Comportamentos dos espessantes newtonianos na dispersão E.	55
Figura 52: Comportamentos dos espessantes newtonianos na dispersão F.	55
Figura 53: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão D.	56
Figura 54: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão E.	56
Figura 55: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão F.	57
Figura 56: Comportamento do espessante nas dispersões.	58
Figura 57: Comportamento do espessante 1 nas dispersões C, C.1 e C.2.	60
Figura 58: Comportamento do espessante 2 nas dispersões C, C.1 e C.2.	61
Figura 59: Comportamento do espessante 3 nas dispersões C, C.1 e C.2.	61
Figura 60: Comportamento do espessante 3 nas três zonas do perfil reológico.	62
Figura 61: Viscosidades dos esmaltes aquosos.	64
Figura 62: Resultados de brilho especular.	64

Índice de Tabelas

Tabela 1: Principais estruturas do dióxido de titânio (adaptado de [6]).	18
Tabela 2: Percentagens de ligante e PVC consoante o tipo de tinta (adaptado de [6]).	23
Tabela 3: Características dos espessantes associativos [20].	39
Tabela 4: Lista de espessantes a testar.	48
Tabela 5: Características das dispersões.	48
Tabela 6: Viscosidade inicial das dispersões	49
Tabela 7: Estabilidade das dispersões com o uso dos espessantes em estudo	59
Tabela 8: Alterações das variáveis da dispersão 3.	60
Tabela 9: Estabilidade das dispersões que sofreram alterações nas variáveis do ligante	63
Tabela 10: Viscosidades dos esmaltes aquosos.	63

Índice de Equações

Equação 1: Peso molecular médio em número.....	7
Equação 2: Peso molecular médio em peso.	7
Equação 3: Concentração de Pigmentos em Volume	24
Equação 4: Tensão de cisalhamento.	29
Equação 5: Taxa de cisalhamento.	29
Equação 6: Viscosidade de um fluido.	30

1. Objetivos e enquadramento do trabalho

Os polímeros estão presentes em diversas aplicações do nosso quotidiano tais como nas tintas. Uma tinta é constituída por inúmeros componentes, designadamente os pigmentos/cargas, o ligante, os solventes e por fim um conjunto de aditivos que têm como finalidade melhorar determinadas características, sendo indispensáveis para a formulação de uma tinta. É dentro deste grande grupo que se encontram os espessantes. Estes aditivos têm como objetivo atuar no controlo da viscosidade e garantir uma ótima estabilidade de forma a impedir que pigmentos e cargas sedimentem com o tempo. A sua principal característica é garantir as propriedades reológicas adequadas a um sistema.

O comportamento dos espessantes é influenciado pelo tipo de ligante também denominado por dispersão.

Este trabalho tem como ponto principal o estudo da influência de diferentes espessantes em dispersões aquosas, englobando como objetivos específicos:

- Estudar o comportamento de vários tipos de espessantes em dispersões aquosas com diferentes morfologias;
- Compreender como os espessantes atuam quando são alteradas variáveis do ligante, tais como a quantidade de emulsionante e o tipo de monómero estabilizador;
- Avaliação do comportamento dos espessantes em tintas de alto brilho com elevado teor de ligante, ou seja, esmaltes aquosos;

Os objetivos específicos anteriormente apresentados são de grande interesse para a Resiquímica, Resinas Químicas, S.A. empresa onde foi realizado todo o trabalho prático, uma vez que se trata de uma empresa produtora de dispersões aquosas cuja finalidade é essencialmente a indústria das tintas.

2. Introdução

2.1. A empresa Resiquímica

A. História

A 4 de Janeiro de 1957 foi fundada a Resintela, antecessora da Resiquímica, através da iniciativa das empresas: Socer- Sociedade Central de Resinas, SARL; *Sepulchre Lda.*; *Reichhold Chemie AG*.

A 21 de Abril de 1961, a sociedade adotou a denominação de Resiquímica- Resinas Químicas, Lda.. A Socer, Sociedade Central de Resinas, participava no seu capital a 25% e foi o grande impulsionador da empresa com o objetivo de promover maior valor acrescentado ao produto de base da sua atividade de extração da resina do pinheiro: a colofónia. Para isso, aliou-se a parceiros internacionais com competência na área da química dos polímeros.

Em 1963 houve aumento do capital social iniciando-se uma nova etapa, com a produção de Resinas Alquídicas e algumas Resinas de Poliéster.

Em 1966 com a entrada do grupo Hoechst AG surgiram novas perspetivas de expansão, nomeadamente a produção e distribuição de Emulsões de Polímeros. Esta integração conduziu a um avanço ao nível tecnológico com investimentos de larga escala em novas unidades de produção e em modernos equipamentos de instrumentação e controlo da qualidade, tornando a Resiquímica como o maior produtor de resinas sintéticas em Portugal.

Em Fevereiro de 1995, a empresa implementou um sistema para a qualidade, tendo sido certificado pelo Instituto Português da Qualidade (IPQ).

Em 1997, o capital detido pela Hoechst AG foi transferido para o grupo Clariant. No mesmo ano, a empresa foi certificada pela Associação Portuguesa de Certificação (APCER), de acordo com o referencial NP EN ISO 9001.

A 9 de Dezembro de 2002, o GRUPO SOCER adquiriu a totalidade do capital social através da venda da Clariant International, tornando-se no único detentor do capital da Resiquímica, Resinas Químicas, Lda.

No ano seguinte, a Resiquímica passa a Sociedade Anónima, passando a designar-se por *Resiquímica- Resinas Químicas S.A* [1, 2].

B. Actividade da empresa

O complexo industrial *Resiquímica*, situado em Mem-Martins apresenta actualmente uma área com cerca de 67 000 m² (figura 1).



Figura 2.1 Complexo industrial Resiquímica, Resinas Químicas S.A, (adaptado de [2]).

A *Resiquímica* produz matérias-primas para indústrias nacionais e internacionais de tinta, vernizes, adesivos e materiais compósitos entre muitos outros. A sua gama de produtos, que foi evoluindo ao longo de mais de 50 anos, concentra-se em resinas alquídicas, emulsões aquosas de polímeros, poliésteres insaturados e, mais recentemente, resinas acrílicas de base solvente.

O recurso às novas tecnologias de automação e controlo permitem supervisionar os processos de produção bem como os de armazenagem e outros, de qualquer ponto da empresa. Esta capacidade tecnológica traduz-se em rigor. Desde as temperaturas, a tempos de espera, caudais e quantidades, tudo é controlado e registado de forma automática, de modo a obter produto com grande qualidade e segurança na instalação. Para isso, cada fábrica possui o seu laboratório devidamente equipado, de forma a garantir a qualidade do produto final [2].

C. Laboratórios

Atualmente, a *Resiquímica* dispõe de três modernos laboratórios, equipados com os mais avançados recursos para as suas áreas de atuação: Controlo da Qualidade, Assistência Técnica e Investigação e Desenvolvimento. Os três laboratórios interagem entre si e com os restantes setores da empresa, tendo como objetivo o fornecimento de um serviço ajustado aos diversos mercados e à inteira disposição do cliente.

Aliando a experiência de mercado à elevada qualificação dos elementos mais jovens, esta área totaliza mais de 15 % dos colaboradores da empresa, metade dos quais com qualificação superior [1, 2].

D. Qualidade, ambiente e segurança

A Resiquímica- Resinas Químicas, S.A. tem implementado o Sistema de Gestão da Qualidade e um Sistema de Gestão Ambiental, de acordo com as normas NP EN ISO 9001 e NP EN ISO 14001, respectivamente. Para a certificação escolheu a APCER – Associação Portuguesa de Certificação. Esta confere à empresa certificados de conformidade, a possibilidade de utilização de símbolos de certificação e a utilização de bandeiras.

A empresa possui uma Estação de Tratamento de Águas Residuais, que sofreu uma expansão no ano de 1999, com intuito de minimizar a produção de resíduos, o consumo de recursos naturais e a produção de efluentes líquidos. A ETAR está equipada com uma moderna tecnologia tendo um sistema de arejamento único em Portugal e tecnologia de automação e controlo que permitem supervisionar e comandar os processos à distância.

A Resiquímica é uma empresa preocupada com a segurança de pessoas e bens, bem com a prevenção de acidentes procurando identificar e avaliar riscos decorrentes da sua atividade, atuando no sentido da sua minimização.

Está situada num meio urbano, onde as questões de segurança são muito sensíveis com repercussões no ambiente, em caso de acidente. As preocupações ao nível da segurança são visíveis nos investimentos efetuados: controlo automático da produção, equipamentos mais seguros e meios de apoio à emergência e também nos procedimentos implementados. As boas práticas de segurança são uma preocupação que se reflete na atitude dos colaboradores e na prestação do seu trabalho. Isto é conseguido com a formação continua aos colaboradores [2].

2.2. Breve História e Química dos Polímeros

Os polímeros sempre fizeram parte do cotidiano humano. Desde os tempos mais remotos que o homem usa polímeros naturais como amido, celulose e seda, entre outros.

Em 1922, Hermann Staudinger iniciou os seus estudos teóricos de estrutura e propriedade dos polímeros naturais e sintéticos. Staudinger mostrou que os polímeros são constituídos por moléculas em forma de longas cadeias formadas a partir de moléculas menores, por meio de polimerização. Demorou mais de uma década para que o seu trabalho fosse aceite pela comunidade científica. Em 1953 Hermann Staudinger ganhou o prémio Nobel da Química com a acreditação de uma nova área da Química Orgânica, a química macromolecular.

Foi com a II Guerra Mundial que surgiu um grande desenvolvimento na indústria dos polímeros. A oferta limitada ou restrita de materiais naturais, como a seda e a borracha exigiu a necessidade de criar substitutos sintéticos, como Nylon e a borracha sintética.

Depois da descoberta do poliestireno, polietileno, PVC, poliamidas (Nylon) e poliéster, o conhecimento dos mecanismos de polimerização contribuiu para o nascimento de diversos materiais que nos rodeiam nos dias de hoje.

Atualmente seria difícil imaginar a vida sem a utilização dos polímeros, uma vez que eles são utilizados em quase todas as áreas das atividades humanas, principalmente na indústria automóvel, de embalagens, de revestimentos e de vestuário.

A palavra “*polímero*” tem origem grega e significa “muitas unidades”. Os polímeros são macromoléculas de elevado peso molecular constituídas por unidades básicas, a que se dá o nome de monómeros. A ligação entre as moléculas de monómero para formarem o polímero é uma ligação covalente. A reação química que conduz à formação de polímeros designa-se por reação de polimerização e o número de unidades estruturais repetidas numa macromolécula é chamado grau de polimerização.

Os polímeros podem ser de origem natural (polissacarídeos, proteínas, gomas, borracha natural), semi-sintética (por exemplo os derivados da celulose) ou sintética (plásticos, fibras, elastómeros).

Os homopolímeros são constituídos por cadeias em que há apenas repetição de um único tipo de monómero. Os copolímeros são formados por unidades repetitivas diferentes entre si que podem adotar diferentes sequências (figura 2) [3, 4].

AAABBAABBAABBAAB – Copolímero bloco

ABABABABABABABAB – Copolímero alternado

ABBABAABABBAB – Copolímero aleatório

AAAAAAAAAAAAA- Copolímero ramificado ou enxertado

B B B B
B B B B

Figura 2.2: Diferentes sequências de copolímero.

As características mais importantes de um polímero são: a massa molar e sua distribuição, a existência ou não de ramificação, a sua morfologia e as características térmicas.

A massa molar de um polímero pode ser calculada multiplicando o número de unidades de monómero que se repetem (grau de polimerização) pelo peso molecular de cada monómero. No entanto, como não é possível garantir que todas as macromoléculas tenham o mesmo grau de polimerização diz-se que os polímeros não possuem uma massa molar definida, mas uma distribuição de massas molares. São frequentemente utilizados dois tipos de médias das massas molares, ou dos pesos moleculares, o peso molecular médio em número, \overline{M}_n e o peso molecular médio em peso, \overline{M}_w .

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i}$$

Equação 1: Peso molecular médio em número.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i^2}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} w_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} w_i}$$

Equação 2: Peso molecular médio em peso.

Em que w_i , N_i e M_i são respetivamente, o peso ou fração de cadeias de massa M_i , o número de moles e a massa molecular de cada uma das cadeias i .

A razão entre \overline{M}_n e \overline{M}_w é designada de índice ou grau de polidispersão. Quanto maior for o índice mais dispersa será a distribuição de tamanhos de cadeias, ou seja, é constituído por cadeias de tamanho menos semelhantes. A figura 3 ilustra a curva de distribuição de pesos moleculares.

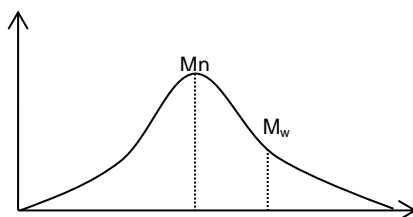


Figura 2.3: Curva de distribuição de pesos moleculares.

Relativamente ao tipo de ramificação, o polímero pode ser linear, ramificado ou reticulado. O tipo de ramificação está relacionado com a quantidade de centros reativos que originaram o crescimento do polímero. Os centros reativos são geralmente os grupos funcionais dos monómeros. Assim, podem existir polímeros de cadeia linear (a) ou polímeros ramificados sob a forma de Estrela (b), Dendrítos (c), Pente (d) e polímeros reticulados (e) (figura 4) [4, 5].

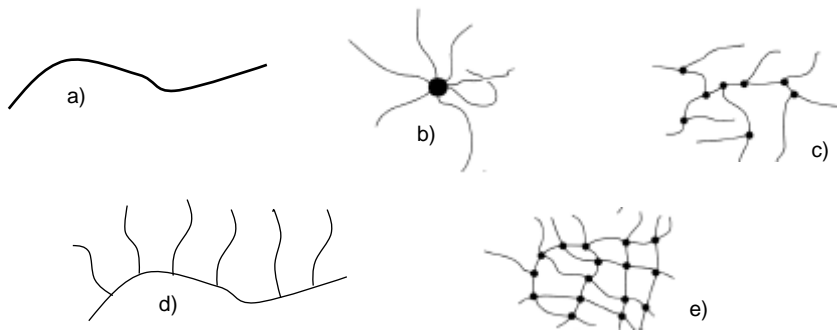


Figura 2.4: Tipo de ramificação dos polímeros.

Em relação à sua morfologia, os polímeros podem ser amorfos (a), cristalinos (b) ou semicristalinos (c) (figura 5) [4].

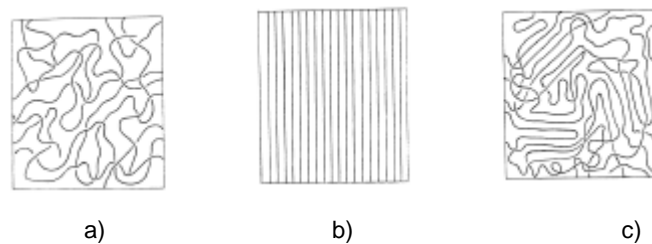


Figura 2.5: Morfologia dos polímeros (adaptado de [4]).

Os polímeros podem ser classificados como termoplásticos, elastômeros e termoendurecíveis. Os termoplásticos quando aquecidos até a sua temperatura de fusão e após sofrerem arrefecimento retomam as suas características iniciais. Estes possuem cadeias lineares ou ramificadas. Os elastômeros são polímeros fracamente reticulados que sofrem uma grande deformação sob baixas tensões aplicadas, mas eliminada a tensão retomam a sua dimensão inicial. Os termoendurecíveis são fortemente reticulados, sem temperatura de fusão definida, porque a essa temperatura se degradam por quebra da reticulação [4].

2.3. Emulsão Aquosa

As dispersões aquosas são constituídas por polímeros que se encontram na forma de partículas esféricas sólidas com tamanho médio na ordem dos décimos de micrómetro dispersas no meio aquoso. Estas são produzidas a partir de uma reação de polimerização em dispersão, que se dá num meio que não reage, meio esse, onde tanto o monómero, como o polímero são pouco solúveis, ou até mesmo, insolúveis. Devido a isso, é necessário existir componentes que dispersem as partículas de monómero e polímero, impedindo assim, que estas se separem da fase líquida. Assim, é assegurada a estabilidade da dispersão.

Exemplos de polímeros nesta forma são as dispersões acrílicas puras, estireno-acrílicas, vinílicas-acrílicas, vinílicas-butadieno, poliuretanos e algumas resinas epoxídicas.

Seguidamente apresentam-se os constituintes de uma emulsão aquosa [3].

A. Água

A água geralmente é a matéria-prima presente em maior quantidade nas dispersões aquosas, correspondendo a 40-60% do total do produto final. É designada por fase contínua, pois é nesta fase que são emulsionadas as partículas de polímero e que se dá a reação de polimerização. A água também permite a dissolução dos surfactantes, iniciadores e reguladores de pH, assim como possibilita a dissipação de calor da reação.

A qualidade da água é bastante importante, pois, os ajustes de formulação das dispersões, dependem do tipo de água que se utiliza. A principal característica a considerar numa água a utilizar numa dispersão aquosa é o teor de sais. Quanto maior a concentração dos iões cálcio e magnésio, maior a dureza da água. Durezas elevadas desativam as funções dos emulsionantes enquanto durezas baixas aumentam a atividade destes, o que se manifestará numa viscosidade mais elevada.

Além do controlo da dureza da água, é necessário um controlo bacteriológico de forma a utilizar a água o mais tratada possível.

B. Monómeros

Conjuntamente com a água, os monómeros são os compostos presentes em maior quantidade. O tipo de monómeros e a quantidade em que cada um está presente no polímero determinam as propriedades do produto final, sendo as mais relevantes a resistência à água, à alcalinidade, à intempérie e a dureza do filme. A dureza pode ser avaliada de acordo com a temperatura mínima de formação de filme (TMFF) e a temperatura de transição vítrea (T_g), sendo diretamente proporcional a estas.

Os monómeros podem dividir-se nos seguintes grupos:

- **Monómeros duros**- estireno, metacrilato de metilo, cloreto de vinilo, acetato de vinilo, acrilonitrilo;
- **Monómeros macios**- Ésteres acrílicos, etileno, éster do ácido versático, butadieno, ésteres maleicos;

Além dos chamados monómeros principais temos:

- **Monómeros estabilizadores** têm como função assegurar a estabilização do polímero, uma vez que formam uma esfera hidrofílica em torno da partícula e podem actuar como colóides protetores internos e simultaneamente controlar as características reológicas. Exemplo destes monómeros são o ácido metacrílico, acrilamida e a metacrilamida, entre outros.
- **Monómeros reticulantes** são os principais responsáveis pela otimização de propriedades, como resistência à esfrega húmida, propriedades mecânicas e resistência química.

A escolha dos monómeros é fundamentalmente determinada pelas propriedades físicas e químicas necessárias no produto final e, em consequência, a maior parte das dispersões aquosas são produzidas usando mais do que um monómero para se poderem atingir as propriedades desejadas.

Os polímeros que constituem a dispersão podem ser homopolímeros ou copolímeros, consoante são formados pelo mesmo tipo de monómeros ou monómeros diferentes [3, 6, 7].

C. Iniciadores

Os iniciadores são os compostos responsáveis pelo início da reação de polimerização. A função destes é quebrar a ligação dupla existente entre os átomos de carbono do monómero e assim fazer com que as moléculas de monómero se adicionem umas às outras. Os iniciadores mais comuns para reações em fase aquosa são compostos em cujas moléculas existe uma ligação fraca entre dois átomos de oxigénio (água oxigenada, persulfato de potássio, hidroperóxido de butilo terciário). Esta ligação parte-se e formam-se espécies químicas muito reativas, os radicais, que se ligam imediatamente à molécula de monómero mais próxima. Esta molécula de monómero fica por sua vez muito reativa e liga-se a outra molécula de monómero. Este processo continua até que todo o monómero seja consumido.

A quebra das ligações entre os átomos de oxigénio do iniciador pode dar-se por ação da temperatura ou por ação química.

A quantidade de iniciador tem que ser rigorosamente controlada. Sendo utilizada uma quantidade muito elevada a reação pode ser tão rápida que seja difícil de controlar e o produto poderá ficar com as características alteradas, principalmente em termos de diâmetro de partícula, por outro lado, com uma quantidade insuficiente a reação não se inicia, havendo a acumulação de monómero [3].

D. Surfactantes

Numa polimerização em emulsão, tanto os monómeros como os polímeros são insolúveis ou fracamente solúveis na fase contínua.

Para que o produto seja estável, isto é, para que os monómeros antes de polimerizados e depois o polímero fiquem convenientemente dispersos é necessário introduzir na formulação um grupo de substâncias que são simultaneamente compatíveis com a água e com os monómeros e polímeros. Esta função é desempenhada pelos emulsionantes e colóides protetores.

Numa dispersão podemos ter apenas emulsionantes, emulsionantes e colóides protetores ou apenas colóides protetores.

Em termos de constituição e propriedades, os emulsionantes e os colóides protetores são muito diferentes. Os emulsionantes são constituídos por moléculas que têm duas partes distintas: uma que tem uma grande afinidade pelo monómero e polímero, não polar

(hidrofóbica) e outra que tem grande afinidade pela água, polar (hidrofílica). Na figura 6 está representada uma molécula de emulsionante.

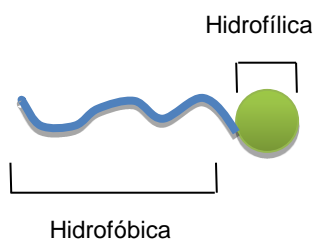


Figura 2.6: Molécula de emulsionante.

A carga da parte hidrofílica determina o tipo de emulsionante: aniônico, catiónico ou não- iônico (ausência de carga elétrica).

Quando os emulsionantes se encontram em solução aquosa formam agregados em que todas as partes que têm grande afinidade pelo polímero se orientam para a mesma zona, ficando as partes com afinidade pela água todas em contacto com a água da dispersão. Este agregado denomina-se por micela (figura 7). É dentro destas que se irá dar a polimerização. Quando, por algum motivo, estas micelas são destruídas, a estabilidade da dispersão está em risco, o que conduz a dificuldades na polimerização e conseqüentemente o aparecimento de agregados. Na formulação das dispersões aquosas, os emulsionantes estão sempre acima da concentração micelar crítica (CMC). Esta designação é dada à concentração acima da qual se dá a formação de micelas.

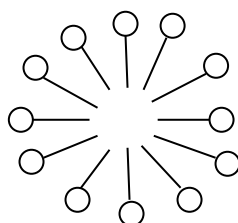


Figura 2.7: Micela.

O excesso ou falta de um emulsionante conduz a conseqüências tanto a nível da polimerização, como a nível de características do produto final. A falta de emulsionante traduz-se na formação de menos micelas, diminuindo a estabilidade do monómero, sendo mais difícil ocorrer a polimerização. Neste caso, é possível o aparecimento de agregados em maior ou menor quantidade levando a uma diminuição de viscosidade. Quando há excesso de emulsionante, há formação de micelas em demasia, conduzindo a uma viscosidade mais elevada, o que pode originar dificuldades na polimerização.

Os colóides protetores são polímeros com elevado peso molecular cujas cadeias contêm grupos de átomos com grande afinidade pela água. Os colóides protetores estabilizam as emulsões durante a polimerização e, conseqüentemente, permitem a estabilização das partículas de polímero. Devido ao seu elevado peso molecular e à sua estrutura, os colóides protetores são parcialmente incorporados nas partículas de polímero. Por estas razões, as dispersões aquosas estabilizadas com colóides protetores exibem uma estabilidade elevada quanto à resistência mecânica quando comparadas com as dispersões estabilizadas com

emulsionantes. Os colóides protetores mais utilizados na estabilização das dispersões são o poli(álcool vinílico) e os derivados de celulose.

Além destes quatro constituintes indispensáveis numa dispersão aquosa, há ainda outro tipo de compostos que intervêm na composição da maioria das dispersões aquosas. Salientam-se os coalescentes, agentes anti-espuma e conservantes e ainda os reguladores de pH que desempenham funções importantes na fase inicial e final da polimerização. O acerto de pH fase inicial tem como finalidade garantir que a polimerização se dê eficazmente. O acerto de pH no final tem como principal objetivo o de estabilizar a dispersão, impedindo-a de flocular durante a armazenagem [3, 7].

O processo de fabrico é representado de forma simplificada na figura 8.

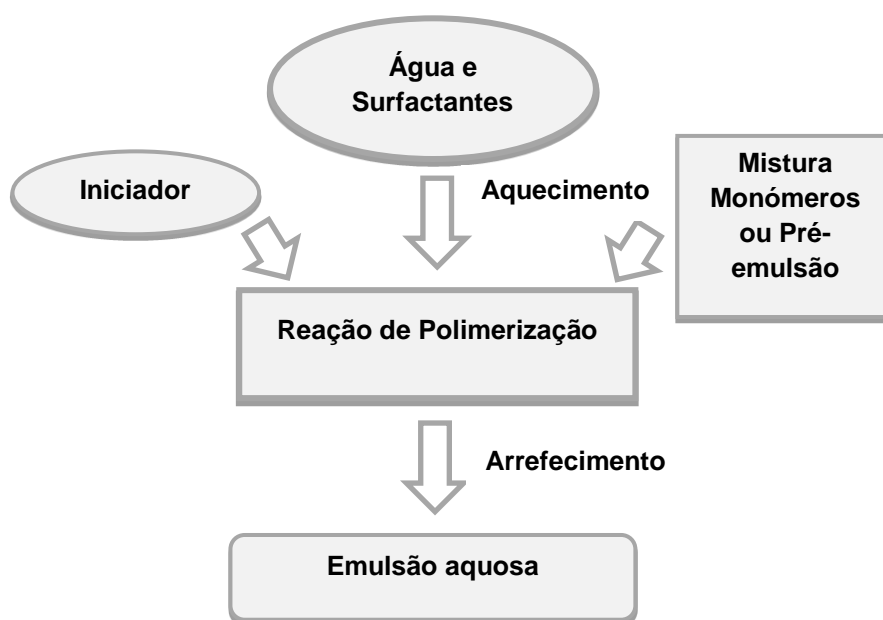


Figura 2.8: Processo de produção de uma emulsão aquosa.

2.4. Polimerização em emulsão

O processo de polimerização em emulsão desenvolve-se em três fases:

- Iniciação - formação dos radicais livres que vão transmitir a sua atividade às moléculas de monómero.
- Propagação - durante a qual as moléculas de monómero vão reagindo, formando-se moléculas de polímero.
- Terminação - quando já não há mais monómero livre e as cadeias de polímero terminam o seu crescimento.

Antes da iniciação figura 9 (a), a mistura que está dentro do reator é constituída pela fase aquosa, na qual se encontram as micelas do emulsionante. Dentro destas micelas está

solubilizada uma pequena parte de monómero. Quando as moléculas de iniciador se quebram para formar as espécies ativas figura 9 (b), estas entram nas micelas e ligam-se de imediato às moléculas de monómero dando início à polimerização. A partir deste instante passa a haver monómero e polímero nas micelas.

Na fase de propagação figura 9 (c), observa-se o crescimento das cadeias de polímero dentro das partículas já formadas através da adição de monómero livre. Nesta fase, a estabilidade das partículas é garantida pela adição de emulsificante.

A fase final do processo de polimerização em emulsão, terminação, ocorre quando já existe pouco monómero livre disponível e as cadeias de polímero param o seu crescimento figura 9 (d). A polimerização termina e o produto fica na sua forma final: as cadeias de polímero ficam envolvidas nas micelas de emulsificante, o que lhes garante a estabilidade na fase aquosa.

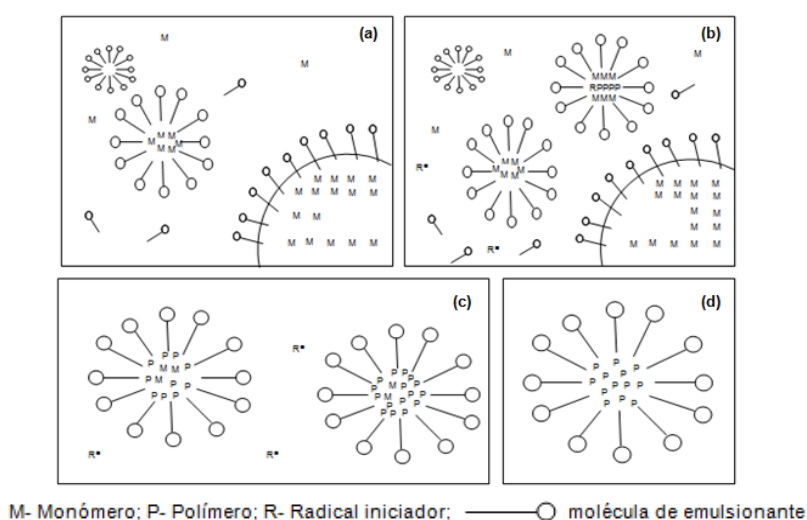


Figura 2.9: Mecanismo de polimerização (adaptado de [3]).

Devido às boas condições de transferência de calor através da fase aquosa, o calor de polimerização pode ser removido facilmente e a polimerização processa-se rapidamente. Por outro lado, uma vez que o polímero não é solúvel na fase contínua (água), o comprimento do polímero, isto é, o seu peso molecular, não influencia a viscosidade do produto. Estes dois fatores permitem a produção de polímeros de alto peso molecular.

Na polimerização em emulsão é possível obter dispersões com diferentes propriedades físicas (morfologia/cristalinidade, distribuição de tamanho de partículas, propriedades de formação de filmes) bem como polímeros com diferentes propriedades químicas (composição, distribuição de massa molar) [3, 7].

2.4.1. Morfologia homogénea e heterogénea

As dispersões heterogéneas são produzidas, normalmente, em dois estágios consecutivos de uma reação de polimerização em emulsão com diferentes tipos de monómeros. Permitindo a combinação de uma fase polimérica flexível (T_g abaixo da temperatura ambiente) com uma outra fase polimérica rígida (T_g acima da temperatura ambiente).

A morfologia das partículas é controlada por fatores termodinâmicos e cinéticos. Para a produção de partículas heterogéneas são necessárias pelo menos duas famílias de polímeros incompatíveis entre si. Quanto maior a incompatibilidade, maior será a extensão da heterogeneidade, o que pode ser avaliado analisando as diferenças de polaridade entre as fases, sendo este o parâmetro que afeta a termodinâmica do sistema. O parâmetro que afeta a cinética inclui a maneira como os monómeros são adicionados. Existindo diversas formas para a sua adição. Dependendo da alimentação destes, é possível a partir de uma formulação com uma composição monomérica comum obter polímeros com morfologias diferentes e consequentemente produtos com características finas distintas.

Além da morfologia, outro aspeto que difere num sistema heterogéneo em relação a um homogéneo é a TMFF, temperatura mínima de formação de filme. Esta característica depende da composição monomérica (relação entre monómeros duros e macios). Em sistemas heterógenos pretende-se combinar uma baixa TMFF com uma elevada elasticidade, com uma elevada resistência ao empilhamento e elevada dureza.

No entanto, num sistema homogéneo para se obter a mesma TMFF e a mesma dureza, seria necessário utilizar uma mistura monomérica mais rica em monómeros com T_g elevada para conferir rigidez e posterior adição de coalescentes no sentido de diminuir a TMFF de modo a formar um filme homogéneo. Sendo estas metodologias desaconselháveis do ponto de vista ambiental e de legislação. Tal não acontece com a morfologia heterogénea que não necessitam de adição de coalescentes porque a sua morfologia têm a capacidade de baixar a TMFF. Dependendo das variáveis do processo de polimerização (incompatibilidade entre as diferentes fases, tipo de monómeros, tipo de iniciadores, tipo de emulsionante) é possível obter polímeros com sistemas heterogéneos com morfologias diferentes tais como o núcleo coroa, núcleo coroa invertida, estruturas semi- esféricas e estruturas com inclusões (figura 10) [7, 8].



Figura 2.10: Estruturas possíveis de partículas poliméricas com morfologia heterogénea (adaptado de [8]).

3. Introdução às tintas

3.1. Breve História das Tintas

As tintas e revestimentos ocupam um lugar dominante na história cultural da Humanidade.

As tintas existem desde os tempos pré-históricos, exemplo disso são os vestígios dos povos de então. Essas tintas eram feitas à base de gordura animal e terras coradas ou pigmentos naturais, tais como o ocre. Naturalmente estas pinturas não possuíam nenhuma durabilidade a não ser em ambientes favoráveis à sua conservação (cavernas).

Apesar de, as tintas atuais, apresentarem produtos com um grau de sofisticação muito superior, o certo é que os constituintes base continuam a ser o ligante e os pigmentos, tal como no passado.

Há cerca de 6 000 anos, os europeus começaram a usar as primeiras tintas para a construção de habitações. Queimavam pedra calcária, misturavam-na com água e aplicavam a mistura resultante, denominada cal, nas suas casas de barro, de modo a protegê-las e decorá-las. Na mesma altura, os povos do sudoeste asiático tinham já desenvolvido a arte da fabricação de lacas, enquanto na Índia, a partir da secreção de um inseto era possível extrair-se a goma-laca, usada na preparação de um verniz para proteger e embelezar objetos e superfícies de madeira. Os chineses possuíam o conhecimento do fabrico da laca preta da resina da árvore *Rhus Vernicidera*, usada para ornamentar objetos, considerados extremamente valiosos.

Watin, em 1773, foi o primeiro a descrever tecnicamente a indústria de tintas e vernizes tal como a conhecemos hoje. Copal e âmbar foram as principais resinas durante a época da Revolução Americana. As resinas e os óleos eram fermentados antes da incorporação, para serem purificados. Durante muitos séculos a formulação de uma tinta foi uma arte sigilosa, cuidadosamente guardada e passada de geração em geração. Como as tintas eram preparadas em pequenas quantidades, eram utilizados moinhos arcaicos e métodos de misturas manuais caros que apenas estavam disponíveis para um pequeno número de pessoas.

Só com a Revolução Industrial é que as tintas e os revestimentos conquistaram o mundo. O rápido avanço tecnológico criou novos e vastos mercados para as tintas e revestimentos.

Ao longo de décadas, as formulações das tintas tornaram-se cada vez mais complexas. Hoje protegem e embelezam os substratos e conferem-lhes propriedades funcionais, como por exemplo: anti- derrapagem, isolamento, condução e reflexão.

As tintas e revestimentos desempenham um papel indispensável no mundo atual e revestem a maioria dos objetos que nos rodeiam no dia-a-dia. São disso exemplo desde eletrodomésticos, edifícios, carros, barcos, aviões a computadores.

As tintas contribuem para a durabilidade dos objetos, contribuindo para a economia de recursos naturais [9, 10].

3.2. Noções gerais sobre tintas

Existem diversas definições para o termo tinta. A norma NP 41-1982 – “Tintas e Vernizes. Terminologia. Definições” apresenta uma dessas definições [11]:

“ Composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após fusão, diluição ou dispersão em produtos voláteis, é convertida ao fim de um certo tempo, numa película sólida, corada e opaca”

3.2.1. Constituintes de uma tinta

Uma tinta é constituída pelo extrato seco e pelo veículo volátil. A parte sólida, a película aderente ao substrato na aplicação do produto, engloba o veículo fixo, pigmentos, cargas e aditivos. A parte volátil constituída pelos solventes e aditivos é composta principalmente por água, no caso do revestimento de base aquosa, ou solventes orgânicos, no caso do revestimento de base solvente, tendo como principal função tornar a mistura suficientemente fluída para a sua aplicação em filme.

As tintas são constituídas por uma grande variedade de matérias-primas que são divididas nos seguintes grupos (figura 11):

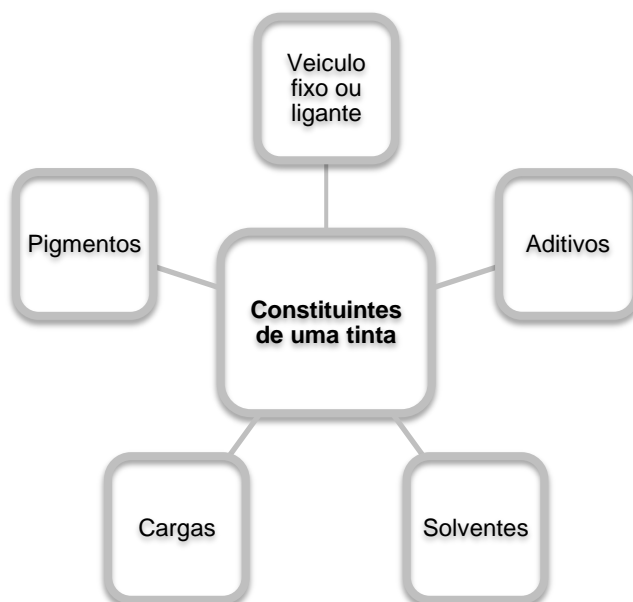


Figura 3.1: Constituintes de uma tinta.

Estes componentes não funcionam independentemente, interagem entre si química e fisicamente para originar produtos com as características pretendidas.

A. Pigmentos

Os pigmentos são partículas sólidas com granulometria bastante fina. Segundo a norma NP 41 a definição de pigmentos é [11]:

“Substâncias sólidas, em geral finamente divididas, praticamente insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade ou certas características especiais”

Este constituinte é bastante importante, porque é o principal contribuidor para a opacidade permitindo que a tinta cubra completamente a base. Esta matéria-prima é usada para modificar as propriedades ópticas das tintas. As características dos pigmentos devem-se à combinação de dois efeitos: absorção e difracção da luz visível com a qual interagem. A cor é determinada, fundamentalmente, pela absorção da luz, enquanto a opacidade resulta da sua difracção. A cor do pigmento é essencialmente influenciada pela sua estrutura química, no entanto, a opacidade é afectada pelo índice de refração. Além de proporcionarem propriedades ópticas, os pigmentos fornecem à tinta outras características, tais como: durabilidade, brilho, resistência mecânica, protecção à exposição de raios UV e protecção contra a corrosão [12]. O tamanho e a forma das partículas do pigmento afectam a sua aglomeração ou empacotamento no ligante da tinta. Para conferir estas propriedades, os pigmentos têm de estar dispostos uniformemente no ligante. Apesar de se encontrarem em suspensão quando a tinta é misturada, estes são incorporados mecanicamente [13].

Os pigmentos podem ser classificados de acordo com a sua natureza química (pigmentos inorgânicos e pigmentos orgânicos) ou consoante o processo de obtenção (pigmentos naturais e pigmentos sintéticos) [14]. Pode-se ainda diferenciar os pigmentos segundo a cor: pigmentos pretos absorvem a totalidade da luz, pigmentos coloridos absorvem selectivamente a luz e pigmentos brancos que praticamente não absorvem luz. Os pigmentos brancos são incorporados em quase todas as tintas, de forma a ajustar a cor final e a opacidade. Estes devem ter as seguintes propriedades: um elevado índice de refração, estabilidade, quase isenção de cor, estado sólido, insolubilidade em água e um tamanho de partícula adequado (ca. 20nm).

Um exemplo de um pigmento branco é o dióxido de titânio, um dos mais usados na indústria. O dióxido de titânio pode assumir duas estruturas cristalinas diferentes: rutilo e anatase. Existem dois métodos para a produção de dióxido de titânio, o método sulfato que produz as duas estruturas cristalinas, anatase e rutilo e o método cloreto que apenas origina rutilo [6, 13]. Na tabela 1 encontram-se as principais características das duas formas estruturais do dióxido de titânio.

Tabela 3.1: Principais estruturas do dióxido de titânio (adaptado de [6]).

Tipo de cristal		Estrutura cristalina	Índice de refração	Densidade g/ml	Dureza (MOHS)	Tamanho da partícula (µm)
Rutilo			2,7	4,2	6,0-6,5	0,3
		● Titânio ○ Oxigênio				
Anatase			2,55	3,9	5,5-6	0,3

B. Cargas

Segundo a norma NP 41- 1982 a definição de carga é a seguinte [11]:

“Substância inorgânica sob a forma de partículas mais ou menos finas, de fraco poder de cobertura, insolúvel nos veículos, empregue como constituinte de tintas com o fim de lhes modificar determinadas propriedades.”

As cargas, que são também designadas por pigmentos auxiliares, consistem em compostos inorgânicos com um índice de refração inferior a 1.7 distinguindo-se assim dos pigmentos [6]. Por sua vez, estas oferecem um poder de cobertura muito menor que a dos pigmentos.

Proporcionam volume a um custo relativamente pequeno e interferem em diversas características como por exemplo controlar a reologia da tinta, prevenir a sedimentação de pigmentos, melhorar a aplicação da tinta, reduzir o brilho, aumentar o poder de cobertura de pigmentos brancos como o dióxido de titânio, melhorar algumas propriedades mecânicas ou reforçar as características de barreira à difusão de água e de gases agressivos. A luminosidade, a forma e o tamanho médio das partículas são alguns parâmetros a ter em conta no momento da escolha de uma carga.

Na figura 12 estão representadas alguns exemplos de cargas, sendo o carbonato de cálcio a carga de uso mais comum, tendo em conta as diversas propriedades que exhibe: baixo preço, boa molhagem e opacidade melhorada quando se recorre a graus micronizados [6, 14].

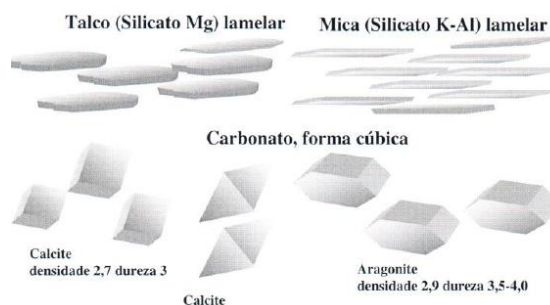


Figura 3.2: Tipos de cargas (adaptado de [6]).

C. Ligante

Segundo a norma NP 41- 1982 [11], o ligante, também conhecido como veículo, dispersão ou emulsão, pode definir-se como:

“ Conjunto de componentes das tintas, vernizes ou produtos a eles similares que permitem a formação de uma película sólida”.

O ligante é um dos constituintes principais da tinta consiste num polímero complexo, responsável pela formação e coesão do filme uma vez que agrega os vários sólidos presentes na tinta, os pigmentos e cargas de diâmetros variáveis, fixando-os ao substrato. O ligante apresenta ainda outras particularidades importantes uma vez que condiciona a tinta nas suas propriedades mecânicas (por exemplo, a elasticidade), na resistência química (por exemplo, resistência à alcalinidade), na resistência ao envelhecimento devido à intempérie e à radiação UV, no brilho e na pegajosidade superficial e resistência ao empilhamento, que se traduzem numa maior ou menor captação de poeiras [6, 14].

As tintas podem ser classificadas quanto à natureza do ligante que entra na sua composição do seguinte modo [3]:

- Acrílicas puras – baseadas em dispersões aquosas cujo polímero é composto por um monómero duro e por um monómero macio. Como por exemplo, o metacrilato de metilo e acrilato de butilo, respetivamente.
- Vinílicas- Dispersões aquosas cujo polímero é composto por um monómero duro como por exemplo o acetato de vinilo, e por um monómero macio (Dibutilmaleato, esteres do ácido acrílico, VeoVa)
- Estireno-acrílicas- Dispersões aquosas cujo polímero é composto por um monómero duro, por exemplo o estireno e por um monómero macio como acrilato de butilo e 2-EtilHexilAcrilato.

Os polímeros e copolímeros puramente acrílicos são mais dispendiosos. Contudo, reúnem um conjunto de características físico-químicas que possibilitam produzir tintas com elevada resistência às intempéries do meio ambiente e, como tal, são preferidos para utilizações mais exigentes. Quando o nível de exigência pretendido para um revestimento exterior não é tão elevado, recorre-se a copolímeros estireno-acrílicos ou copolímeros. Esta macromolécula revela uma boa resistência à exposição no exterior, à alcalinidade e à água, é muito popular em tintas de exterior. Os copolímeros estireno-acrílicos apresentam uma elevada resistência à saponificação, relativamente aos polímeros acrílicos puros. Esta resistência aumenta gradualmente com o aumento da fração do estireno, uma vez que este tem menor tendência a hidrolisar-se. Os copolímeros vinílicos são os que apresentam menor resistência à saponificação, devido à sua natureza química.

Relativamente à absorção de água, os copolímeros estireno-acrílicos apresentam melhores resultados, visto serem menos hidrofílicos do que os monómeros acrilatos e

metacrilatos. Portanto, os ligantes acrílicos são mais hidrofóbicos do que os ligantes vinílicos, pois absorvem menores quantidades de água [14].

D. Solventes

Os solventes são compostos geralmente líquidos, nos quais as partículas de tinta estão dissolvidas ou dispersas. Um solvente ideal tem de ser suficientemente volátil, de forma a evaporar rapidamente, permitindo uma rápida filmificação, mas não deve ser extremamente volátil, pois, se assim for, impedirá uma formação de filme uniforme. Deve ainda ser de baixa toxicidade e, de preferência, biodegradável. Nos últimos tempos, foram feitos esforços para substituir os solventes orgânicos por escolhas mais ecológicas, como a água [12].

E. Aditivos

Os aditivos são compostos químicos da mais diversa natureza, que se adicionam às tintas, normalmente em pequenas quantidades, com a finalidade de melhorar determinadas características. Na maioria dos casos os aditivos são introduzidos durante o processo de fabrico, visto que alguns atuam durante o período de armazenamento, sendo esta a sua principal função. São efetivamente componentes indispensáveis, pois sem eles seria impossível conceber uma tinta.

De seguida, apresenta-se uma descrição mais pormenorizada dos aditivos usados na produção de tintas à base de água.

Os **agentes anti-espuma** diminuem a formação de espuma através da redução da tensão superficial em relação ao meio, quer durante o fabrico, quer prevenindo o seu aparecimento na aplicação final. Existem dois tipos: anti-espumas orgânicas e anti-espumas de silicone [3].

No mecanismo da ação de um anti-espuma (figura 13) a gota de anti-espuma espalha-se ou entra na lamela de espuma, distribuindo-se no seu interior de forma contínua. Inicia-se uma “desmolhagem” da gota de anti-espuma. Os surfactantes afastam-se da gota de silicone, a lamela fica mais fina, acabando por quebrar (o ar sai e a bolha colapsa) [6, 12].

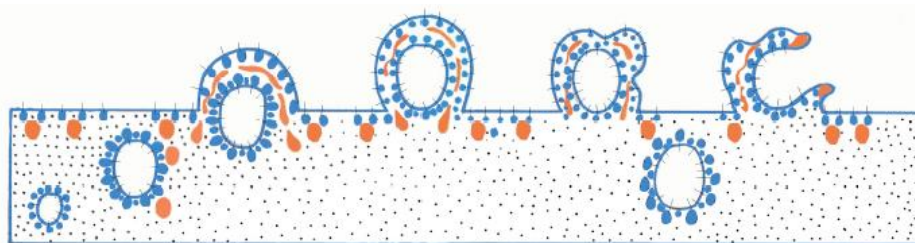


Figura 3.3: Mecanismo de ação anti-espuma (adaptado de [12]).

Os **coalescentes** são solventes que facilitam a formação do filme da tinta, baixando a temperatura mínima de formação de filme (TMFF). Isto equivale a baixar a temperatura a que a

dispersão forma o filme. Esta característica é muito importante, pois tem que se garantir que a tinta forma um filme mesmo a baixas temperaturas (Inverno).

Existem três tipos de coalescentes: um solvente hidrofílico (Propilenoglicol) que praticamente não reduz a TMFF, pois situa-se na fase aquosa, um solvente hidrofóbico (White Spirit) que apresenta pouca influência na redução da TMFF, visto que penetra na partícula de polímero e um solvente hidrofílico/hidrofóbico (Texanol) reduz eficazmente a TMFF, pois mantém-se na interface.

A temperatura e a velocidade de adição dos coalescentes são determinantes para a qualidade do produto final. Temperaturas de adição demasiado altas ou tempos de adição curtos podem provocar coalescência indesejável. No pior das hipóteses a carga pode ficar com aspeto gelificado [6, 7].

Os **agentes dispersantes** podem ser polifosfatos, derivados de ácidos policarboxílicos que são utilizados como polieletrólitos. Influenciam inúmeras propriedades da tinta tais como, o seu poder ligante, a sua estabilidade à armazenagem e o seu brilho. Um dispersante tem como principal função evitar a aglomeração e posterior floculação das partículas primárias de pigmentos e cargas. Este objetivo é conseguido com uma boa estabilização da dispersão que permita manter as partículas separadas por um longo período de tempo. Para tal, os polímeros que constituem os agentes dispersantes ligam-se quimicamente à superfície das partículas de pigmentos, tornando-as fortemente carregadas eletricamente o que provoca uma repulsão eletrostática entre as partículas (figura 14). Através da repulsão das partículas de pigmento igualmente carregadas a tendência para a floculação é dramaticamente reduzida e o estado de desfloculação é estabilizado.

Os dispersantes podem, ainda, ser de elevado ou de baixo peso molecular, podendo dividir-se estes últimos em aniónicos, catiónicos e não-iónicos [12].

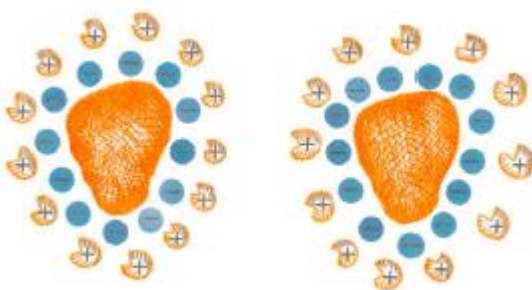


Figura 3.4: Repulsão electrostática (adaptado de [12]).

Os **conservantes, ou biocidas** têm como finalidade impedir a decomposição do polímero por ataque de fungos, bactérias ou algas. Consoante o tipo de ataque mais provável assim é escolhido o conservante, tendo também em atenção a compatibilidade com a dispersão [3].

Os **espessantes** são aditivos indispensáveis na formulação de tintas, estes atuam diretamente no controlo da viscosidade. Quando uma tinta é armazenada, os pigmentos e cargas têm tendência a sedimentar, o que pode ser difícil de voltar a homogeneizar. Durante a aplicação, sobretudo em superfícies inclinadas ou verticais, aplicam-se forças ou tensões de cisalhamento de diferentes intensidades, desde muito baixa, como a gravidade, até muito elevada, como a que se desenvolve na aplicação da tinta. Numa aplicação se a tinta não tiver espessante ou não apresentar as quantidades certas podem ocorrer com frequência escorridos (figura 15). De forma a contornar estes problemas, são usados os espessantes [12].

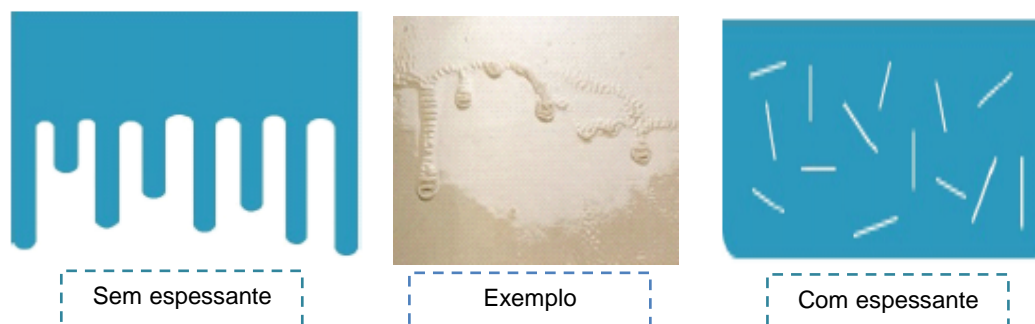


Figura 3.5: Exemplos de aplicações com e sem espessante (adaptado de [12]).

Os espessantes podem ser de origem orgânica ou inorgânica. Os de origem orgânica são baseados em produtos à base de matérias-primas naturais (celulósicos) ou em produtos baseados em química orgânica sintética. Os de origem sintética podem ser divididos de acordo com o mecanismo em associativos (HEUR, HASE) ou não associativos (ASE) [15].

A escolha de um espessante depende do tipo de ligante a utilizar. As formulações com um teor elevado de ligante reagem muito melhor com a adição de espessantes associativos do que as formulações com um baixo teor de ligante.

A facilidade com que os espessantes são dispersos ou dissolvidos depende quimicamente do tamanho de partícula, peso molecular e estrutura (número médio e distribuição de grupos hidroxilo por composto), e ainda do tipo e quantidade de surfactantes.

A maioria dos espessantes é sensível às variações de pH, apresentando uma melhor estabilidade da viscosidade para valores de pH compreendidos entre 7,5 e 8,5.

Os espessantes podem influenciar as propriedades do filme, tais como brilho, resistência à água, resistência à corrosão, estabilidade a agentes atmosféricos e a aplicação pretendida.

No capítulo 5, este tema será abordado com mais detalhe.

Os **reguladores de pH** têm como finalidade ajustar o pH ao valor pretendido. Os ácidos orgânicos (especialmente o ácido fórmico), as bases (amónia ou a trietilamina) e os sais (acetato de sódio, carbonato de sódio ou bicarbonato de sódio) funcionam na tinta como controladores de pH [3].

3.3. Formulação de Tintas

Nem todas as tintas contêm todos os tipos de constituintes descritos anteriormente, mas os mesmos constituintes combinados a diferentes níveis conduzem a tintas com propriedades diferentes.

Antes de começar a formulação de uma tinta é necessário saber qual o desempenho pretendido e qual o substrato onde irá ser aplicada. Deve também ser tido em conta o modo de aplicação da tinta, por exemplo, se é aplicada em rolo, pincel ou em *spray*.

As tintas antes de serem aplicadas são caracterizadas pelas suas propriedades reológicas. Uma tinta deve ter uma viscosidade suficientemente alta para que não escorra do substrato, e ao mesmo tempo, uma viscosidade suficientemente baixa para que seja fácil de aplicar. Como tal, para a formulação de uma tinta, é necessário levar a cabo diferentes etapas, tais como testes de aplicabilidade, atmosféricos, de corrosão, de durabilidade e de desempenho depois da aplicação.

As tintas podem ser classificadas em vários tipos, de acordo com os requisitos da sua aplicação. A Tabela 2 exemplifica os principais tipos de tintas, teor em ligante, PVC típico, estrutura e aplicações das mesmas.

Tabela 3.2: Percentagens de ligante e PVC consoante o tipo de tinta (adaptado de [6]).

Tipo	Teor em ligante	Estrutura do filme	Aplicações
Tinta interior mate	Ligante 8-16% PVC ca. 70-85%	Mate, poroso, elevado teor em cargas	Interior
Tinta acetinada	Ligante 40-55% PVC ca. 25-40%	Fechado, cargas finas, brilho 60° ca. 20-30	Interior, papéis de parede especiais, cozinhas e casas de banho
Tinta exterior	Ligante 30-45% PVC ca. 35-50%	Fechado, cargas lamelares	Exterior, superfícies lisas e rugosas
Membrana elástica	Ligante 45-60% PVC ca. 25-40%	Fechado, cargas finas, meio brilho	Exterior, impermeabilizante e elastomérico, elevada espessura
Tintas alto brilho (esmaltes)	Ligante 60-80% PVC ca. 15-20%	Fechado, pigmentos/cargas muito finos, brilho elevado	Interior, casas de banho, cozinhas, madeira, metal, exterior em superfícies lisas
Verniz	Ligante 95-100% PVC ca. 0%	Fechado, transparente, não pigmentado	Madeira, betão
Primário	Ligante 95-100% PVC ca. 0%	Idealmente não filmificado, não pigmentado	Todos os substratos interiores e exteriores

3.3.1. Concentração de Pigmentos em Volume (PVC)

O PVC, termo referido na Tabela 3, é o quociente entre o volume de pigmentos e cargas e o volume de pigmentos, cargas e ligante. Vem expresso em percentagem volúmica.

$$PVC [\%] = \frac{volume_{(pigmento)} + volume_{(cargas)}}{volume_{(pigmento)} + volume_{(cargas)} + volume_{(ligante)}} \times 100$$

Equação 3: Concentração de Pigmentos em Volume

O PVC depende fortemente do tipo de cargas usado e quando maior a quantidade de ligante, menor o PVC. Num caso extremo, se estivermos na presença de um PVC a 100%, o filme consistirá apenas em pigmentos (ausência de ligante). Se o PVC for de 0%, o revestimento seria isento de pigmentos e cargas, sendo apenas constituído pelo ligante, ou seja, um verniz.

De seguida, esquematizam-se as várias situações de PVC [6]:

- **PVC ca. 80%**

Neste caso, o filme é aberto e poroso, a superfície é mate e isenta de pegajosidade, exhibe alta permeabilidade ao vapor de água e não há risco de empolamento. (figura 16).

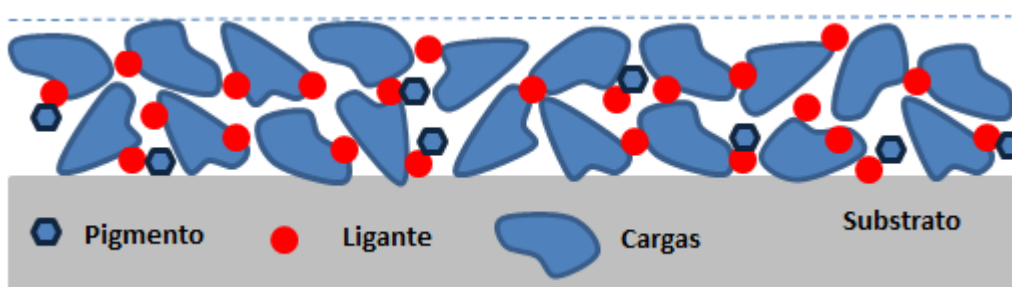


Figura 3.6: Representação esquemática de um filme com PVC ca. 80% (adaptado de [6]).

- **PVC ca. 45%**

Nesta situação, o filme é fechado e conseqüentemente leva a uma boa proteção do substrato, no entanto, o risco de empolamento é maior (figura 17). Se o polímero for macio apresentará alguma pegajosidade superficial e, dependendo do jogo de cargas, será possível apresentar algum grau de brilho.

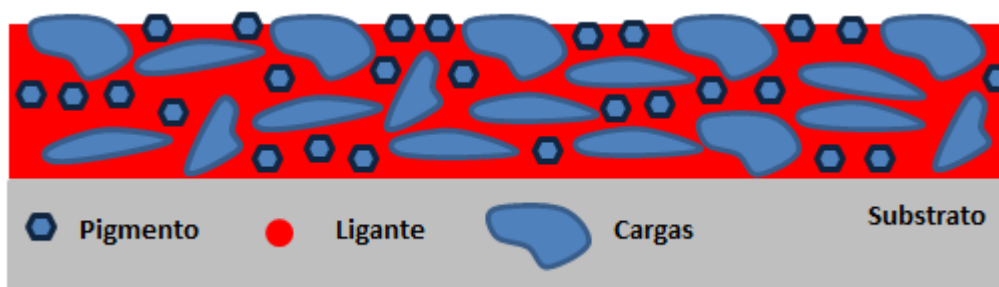


Figura 3.7: Representação esquemática de um filme com PVC ca. 45% (adaptado de [6]).

- **PVC ca. 20%**

Neste caso, é possível obter uma superfície brilhante com uma boa proteção do substrato (figura 18). Se o polímero for macio poderá apresentar uma pegajosidade

superficial, no entanto, terá menor permeabilidade ao vapor de água. O filme do polímero é fechado apresentando assim risco de empolamento.

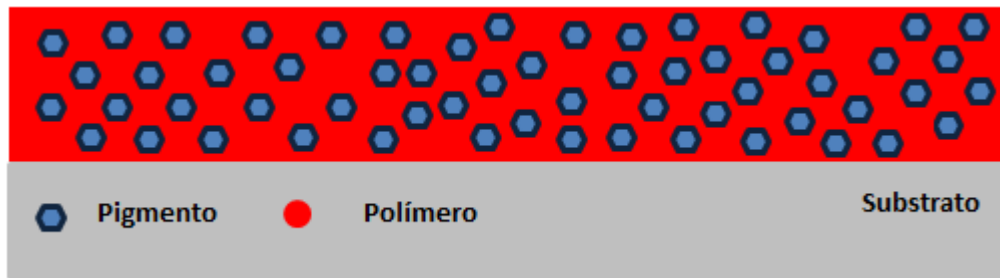


Figura 3.8: Representação esquemática de um filme com PVC ca. 20% (adaptado de [6]).

▪ PVC Crítico

O PVC crítico é o PVC ao qual a quantidade de ligante é a mínima necessária para cobrir as cargas e pigmentos (figura 19). É uma zona de elevada instabilidade mecânica geral e também à armazenagem.

O PVC crítico depende do tipo de pigmentos, cargas e ligantes presentes na formulação. A sua correta determinação deve ser feita experimentalmente através de um dos seguintes métodos: tensão de película, gilsonite ou brilho.

As propriedades do filme alteram-se rapidamente com a aproximação ao PVC crítico, a tensão de película atinge um valor máximo, promovendo um mau desempenho da tinta sobre o substrato.

Acima do PVC crítico, aumenta a porosidade do filme e o ligante apenas assegura ligação entre alguns pigmentos e cargas. Aumenta também, a permeabilidade ao vapor de água e o poder de cobertura, tornando o filme mais quebradiço e aumentando o risco de gizamento do mesmo.

No caso em que uma tinta é formulada com um PVC muito mais baixo do que o PVC crítico, verifica-se um aumento no brilho, dureza, flexibilidade, na resistência à água e estabilidade aos agentes de degradação climáticos, verificando um aumento da pegajosidade do filme e conseqüentemente a adesão de sujidade.

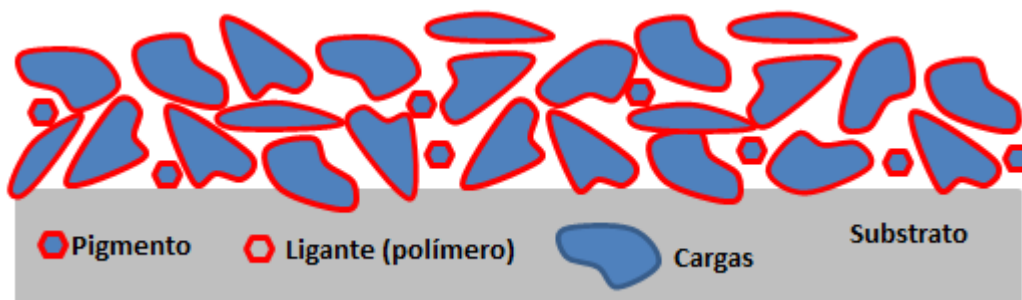


Figura 3.9: Representação esquemática de um filme com PVC crítico (adaptado de [6]).

3.4. Produção de Tintas de Base Aquosa

A produção de tintas baseia-se num conjunto de operações de mistura e de dispersão. O número de operações envolvidas no processo de produção depende da complexidade das matérias-primas utilizadas ou do grau de afinação exigido.

Todas as etapas do processo de produção são importantes e afetam a produtividade e as propriedades do produto final.

A produção de uma tinta é formada por três etapas. Inicialmente existe uma pré-mistura, de seguida uma dispersão (moagem) e para finalizar o acabamento.

A primeira etapa é denominada de pré-mistura que consiste na mistura das diversas matérias-primas. Nesta etapa é adicionado, num misturador, a água, dispersantes, anti-espumas e conservantes.

Depois da primeira etapa estar concluída passa-se para a dispersão. Os pigmentos e cargas como apresentam uma determinada distribuição de tamanho de partículas tendem a formar aglomerados. Para tal, o processo de dispersão na produção de uma tinta é crucial na qualidade das características finais. Tendo como objetivo a alteração do estado físico dos pigmentos e das cargas evitando que estes sedimentem.

Num dispersor (figura 20(a)), são adicionados os pigmentos e as cargas, adicionando primeiro os pigmentos, de seguida as cargas mais finas, e finalmente as cargas mais grossas. Aumenta-se então a velocidade do dispersor até se atingir o efeito *doughnut* (Figura 20 (b)), mantendo-o durante 5 a 10 minutos. Para criar o efeito *doughnut*, o diâmetro do disco de agitação (d) deve estar compreendido entre $1/2$ e $1/3$ do diâmetro do recipiente, D . O disco deve estar acima do fundo do recipiente pelo menos $1/2$ de d , e finalmente a altura do fluido deve ser 1 a 2 vezes o diâmetro do disco de agitação [6, 12, 16].

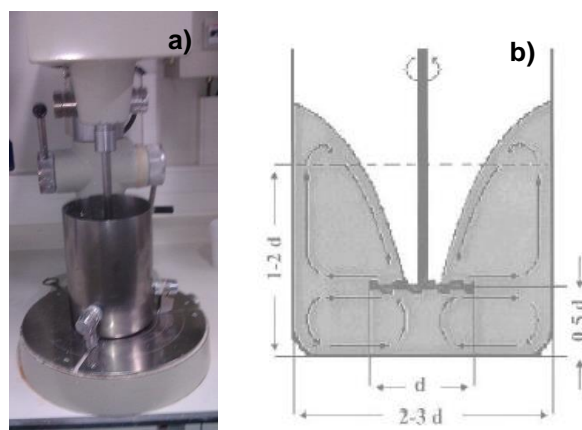


Figura 3.10: a) Dispersor; b) Efeito doughnut da dispersão (adaptado de [6]).

O processo de dispersão envolve 3 fases, a molhagem, a dispersão e a estabilização da dispersão.

A molhagem é a etapa essencial na dispersão de pigmentos e cargas. Nesta fase é necessário que a tensão superficial do meio seja mais baixa que a energia de superfície livre

do pigmento. Quando é adicionado um pigmento seco ao meio aquoso da dispersão, a tendência é a formação de aglomerados e agregados. Assim, a dispersão consiste na quebra e na separação dos flocos e agregados de partículas, que se encontram presentes em todos os pigmentos (figura 21).

A estabilização da dispersão das partículas dos pigmentos e cargas contra a floculação reversível é a chave para manter uma boa dispersão. Se a tinta não estiver estabilizada, as partículas atraem-se entre si, formando novamente flocos.

Um processo de dispersão incorreto pode originar vários problemas nomeadamente, sedimentação, floculação, aglomeração, gelificação e agregação das partículas.

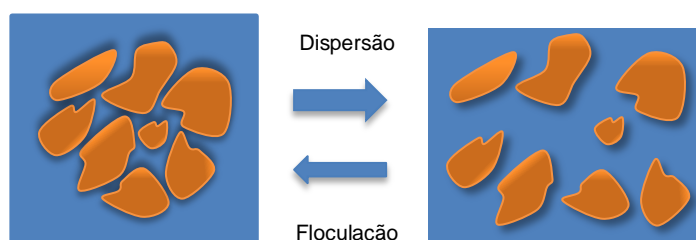


Figura 3.11: Processo de dispersão.

Ao fim dos 10 minutos é necessário medir o grau de moagem e para isso deposita-se uma pequena quantidade de tinta na extremidade de um régua Hegman (figura 22) e, com o auxílio de uma lâmina de aço, estende-se a tinta até à outra extremidade. Uma vez que a profundidade da ranhura vai diminuindo será evidente que a dada altura alguns pigmentos apareçam visíveis à superfície da tinta. A leitura do grau de dispersão considera-se a linha em que as partículas de pigmento formam uma nítida desmarcação sobre a superfície do líquido. A esta linha corresponde um valor na escala graduada da régua de moagem ou régua Hegman. A exigência do grau de moagem depende do tipo de tinta. No caso de um esmalte o grau de moagem tem que ser de pelo menos 7, enquanto numa tinta mate o grau 5 já é razoável.

O acabamento é a etapa que finaliza o processo de produção. Nesta etapa é adicionada a dispersão, ajusta-se a viscosidade com outro espessante (lentamente) e ainda se adiciona os anti-espumas, coalescentes e outros aditivos de modo a obter as características que se pretendem [12].



Figura 3.12: Régua Hegman.

4. Reologia das tintas

A reologia é a ciência que estuda a deformação e o fluxo da matéria. Esta descreve a deformação de um corpo sob a influência de uma tensão.

Um modelo reológico típico é o representado na figura 23, em que um líquido contido entre dois planos paralelos é sujeito à ação de uma força F que atua tangencialmente sobre o plano superior, que tem uma área A [12].

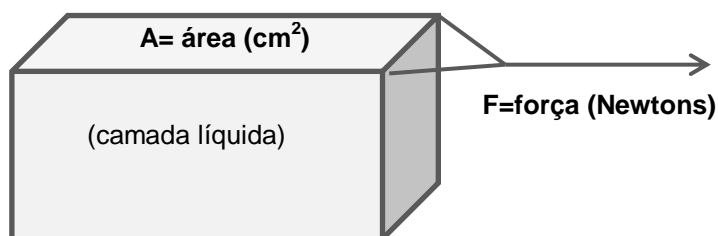


Figura 4.1: Modelo reológico típico (adaptado de [12]).

A força que atua por unidade de área é designada por tensão de cisalhamento, equação 4.

$$\tau = \frac{F \text{ (força)}}{A \text{ (área)}} \left(\frac{\text{Newton}}{\text{m}^2} \right)$$

Equação 4: Tensão de cisalhamento.

Se o plano superior for móvel e o inferior fixo (ambos separados por uma distancia h) e ocorrer aplicação de uma força F , esta fará com que o plano superior se desloque na direção da força a uma velocidade V , relativamente ao plano inferior.

O gradiente de velocidade, normalmente designado por taxa de cisalhamento, γ , é a relação entre a velocidade de deslocamento da camada superior em relação à inferior, dividida pela distância entre as suas respetivas superfícies (equação 5).

$$\gamma = \frac{v \text{ (velocidade)}}{h \text{ (espessura)}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$$

Equação 5: Taxa de cisalhamento.

A velocidade exprime-se, normalmente em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e a espessura em m . Resulta, assim, que γ (taxa de cisalhamento) se exprime em s^{-1} .

O modelo de placas paralelas é um bom exemplo para diferenciar tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Na figura 24, em ambos os casos a tensão de

cisalhamento é a mesma, mas, devido a h_1 ser maior que h_2 , a taxa de cisalhamento no primeiro caso é menor que no segundo caso.

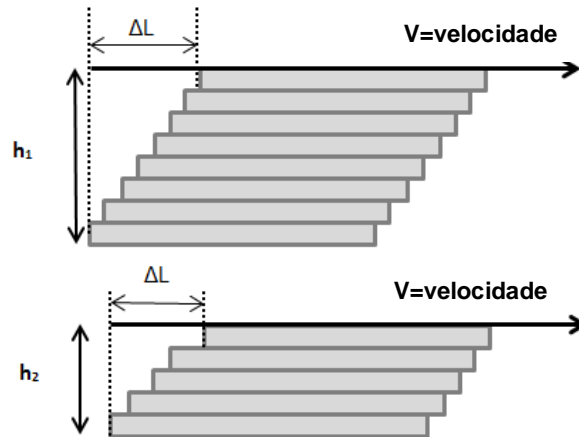


Figura 4.2: Modelo de placas paralelas (adaptado de [12]).

A viscosidade de um fluido pode ser definida como a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (equação 6).

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \text{ (Pa.s)}$$

Equação 6: Viscosidade de um fluido.

A correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento define o comportamento reológico de um fluido que pode ser expresso graficamente num diagrama, sendo a ordenada a tensão de cisalhamento e a abcissa taxa de cisalhamento. Este diagrama é chamado de curva de fluxo (figura 25).

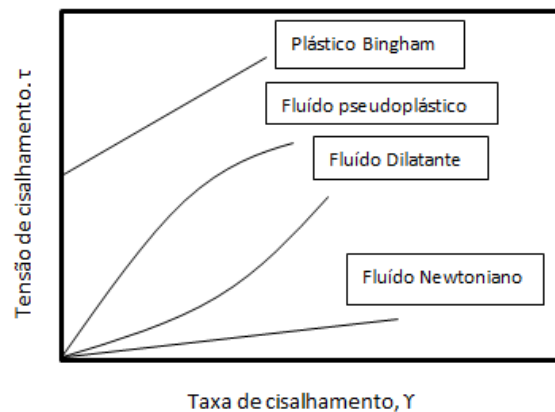


Figura 4.3: Curvas de fluxo para os diferentes tipos de fluidos.

Um fluido que apresenta um certo valor de viscosidade pode vir a sofrer alterações de acordo com vários parâmetros: Temperatura, tensão de cisalhamento (τ), taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) [16, 17].

4.1.1. Tipos de comportamentos reológicos

Quando a viscosidade se mantém constante com a variação da taxa de cisalhamento o fluido define-se por Newtoniano.

Quando a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional a taxa de cisalhamento o comportamento é não-Newtoniano. Como consequência, fluidos não-newtonianos podem não ter uma viscosidade bem definida porque esta não é constante durante o escoamento.

Entre os fluidos não-Newtonianos pode-se distinguir dois grupos de comportamentos reológicos: comportamentos dependentes da variação da taxa de cisalhamento e comportamentos dependentes do tempo.

Dentro dos comportamentos reológicos dependentes da variação da taxa de cisalhamento temos [15, 16, 17]:

a) Pseudoplástico

Fluido para o qual a viscosidade aparente¹ diminui com o aumento da taxa de cisalhamento. Tecnicamente pode dizer-se que a tensão de cisalhamento inicial é maior que a necessária para manter o fluxo, pois parte da energia da tensão inicial será desviada para a "organização" do meio. Com esta "organização", o atrito entre as camadas do material irá diminuir, reduzindo assim a sua viscosidade.

Exemplos de fluidos pseudoplásticos são soluções de polímeros de alto peso molecular, pasta de papel e tintas de impressoras.

b) Dilatante

Fluido para o qual a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento. Partículas sólidas misturadas com líquidos em suspensões altamente concentradas exibem este tipo de comportamento reológico. Exemplo de um fluido dilatante é a areia da praia quando corremos.

c) Plástico de Bingham

Fluido que se comporta como um sólido até que uma tensão crítica mínima seja excedida e, subsequentemente, exibe uma relação linear entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento.

¹ Refere-se exclusivamente às condições de temperatura e taxa de cisalhamento no momento da medição

Os comportamentos reológicos dependentes do tempo caracterizam-se pela mudança de viscosidade do fluido em que se mantém a uma taxa de cisalhamento aplicada a uma amostra deste fluido. Para análise deste tipo de comportamento usa-se a técnica de variação da taxa de cisalhamento, a qual é submetida a amostra, de forma crescente (ida) até um valor pré-determinado e sua posterior e imediata diminuição (volta) até o valor inicial enquanto se mede a tensão de cisalhamento da amostra.

A este tipo de curva de fluxo de "ida e volta" dá-se o nome de reograma (figura 26). É importante que o incremento de velocidade na "ida" seja o mesmo da "volta" em módulo. Quando, na execução de um reograma, a curva de fluxo da "ida" não coincide com a curva de fluxo da "volta", temos um comportamento tipicamente dependente do tempo.

Os comportamentos reológicos dependentes do tempo podem ser de dois tipos: a viscosidade pode diminuir com o tempo (comportamento tixotrópico) ou aumentar com o tempo (comportamento reopético).

No comportamento tixotrópico os fluidos apresentam diminuição da viscosidade aparente com o tempo, sob a aplicação de tensão de cisalhamento constante. Algumas tintas, a margarina e o ketchup são alguns exemplos deste comportamento. Num comportamento reopético os fluidos apresentam aumento na viscosidade aparente com o tempo, sob a aplicação de tensão de cisalhamento constante. Exemplos deste comportamento são a clara de ovo e a maionese.

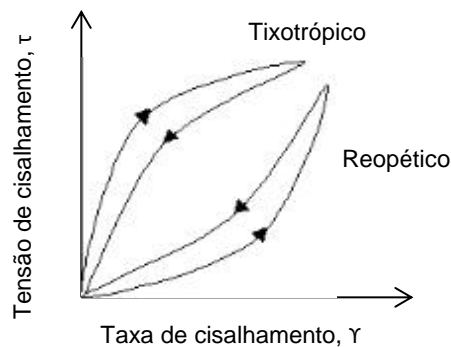


Figura 4.4: Comportamento tixotrópico e reopético.

Por fim é ainda importante definir a grandeza, tensão de cedência, que corresponde ao valor mínimo de tensão de cisalhamento para o qual o líquido começa a fluir [12].

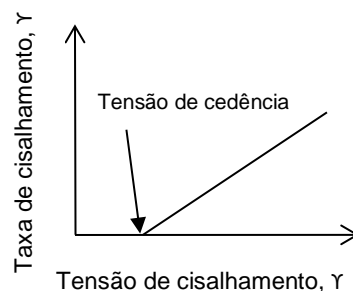


Figura 4.5: Tensão de cedência.

5. Espessantes

Os espessantes são polímeros que têm a capacidade de aumentar a viscosidade do meio através da combinação de mecanismos. A sua principal característica é garantir as propriedades reológicas adequadas a um sistema.

Os espessantes podem ser divididos em espessantes inorgânicos e orgânicos. Os espessantes orgânicos são mais diversos do que os inorgânicos. Estes podem ser divididos em produtos à base de matérias-primas naturais (celulose) e produtos baseados em química orgânica sintética. Por sua vez, os espessantes podem ser divididos de acordo com a sua estrutura em associativos e não-associativos (figura 28) [15].

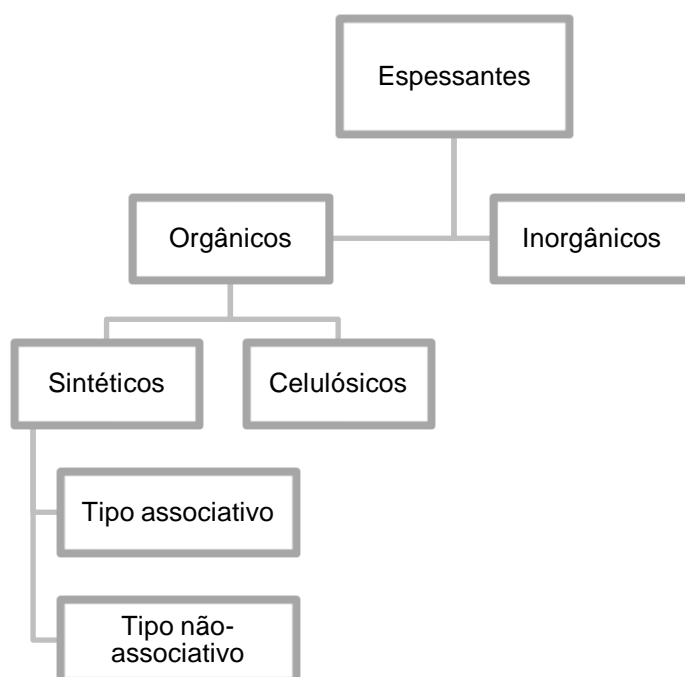


Figura 5.1: Espessantes (adaptado de [15]).

5.1. Espessantes celulósicos

São vários os derivados de celulose que podem ser utilizados como espessantes e que encontram aplicação em indústrias como a produção de tintas, vernizes, adesivos entre outros. Os mais comuns são:

- CMC – “carboximetilcelulose”
- CMHEC – “carboximetilhidroxietilcelulose”
- HEC – “hidroxietilcelulose”
- EHEC – “etilhidroxietilcelulose”
- MC – “metilcelulose”
- MHEC – “metilhidroxietilcelulose”

- HPC – “hidroxipropilcelulose”
- HPMC – “hidroxipropilmetilcelulose”
- MHPC – “metilhidroxipropilcelulose”

Para um dado tipo de espessante celulósico, o peso molecular é um fator determinante para a eficiência do grau de espessamento e da reologia obtida. Maiores pesos moleculares conferem maior eficiência, sendo esta independente de outros constituintes da dispersão.

Por vezes, os espessantes celulósicos são normalmente usados na primeira fase da produção de uma tinta, uma vez que estes aumentam a viscosidade da água através de um mecanismo hidrodinâmico.

Um inconveniente deste tipo de espessantes é a facilidade com que provocam a floculação, limitando assim o desenvolvimento do brilho.

A reologia desenvolvida por este tipo de espessante é caracterizada por um forte fluxo do tipo pseudoplástico, isto é, alta viscosidade em baixo cisalhamento e baixa viscosidade em alto cisalhamento o que pode provocar alguns defeitos de aplicação como o baixo nivelamento e problema de cobertura quando, a tinta é aplicada por rolo ou pincel [12].

5.2. Espessantes não- associativos

Este tipo de espessantes também denominados por “espessantes hidrodinâmicos” são formados por cadeias solúveis com elevados pesos moleculares e com estruturas hidrofílicas relativamente uniformes e que raramente contém grupos hidrofóbicos (figura 29). A eficácia dos espessantes não-associativos é principalmente controlada pelo peso molecular do polímero.

As formulações deste tipo de espessantes sintéticos têm uma reologia pseudoplástica com propriedades altamente elásticas. Apresentam boa estabilização contra a sedimentação. O elevado peso molecular dos polímeros pode por vezes, levar a problemas de compatibilidade, tais como a floculação.

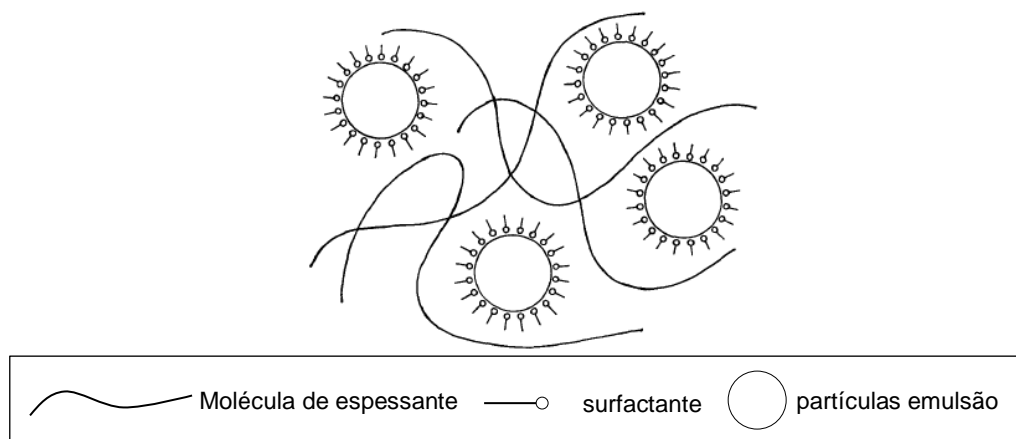


Figura 5.2: Espessante não associativo em presença de partículas de emulsão (adaptado de [18]).

Um exemplo de um espessante não associativo é o ASE (*alkali-swellable and alkali-soluble emulsions*). Estes são definidos como copolímeros carboxilados produzidos por

polimerização via radicais livres [18]. Espessantes deste tipo são acrílicos, ou seja, só atuam em soluções com pH superior a 8, sendo necessário adicionar reguladores de pH como por exemplo hidróxido de sódio.

À medida que o pH vai aumentando (figura 30), ocorre a hidratação das moléculas de polímero. As cadeias de polímeros começam a expandir-se em função das forças de repulsão electrostática geradas pela ionização dos grupos ácidos, resultando no aumento das dimensões hidrodinâmicas da cadeia do polímero. O aumento da viscosidade que ocorre por este processo é denominado de espessamento hidrodinâmico [15].

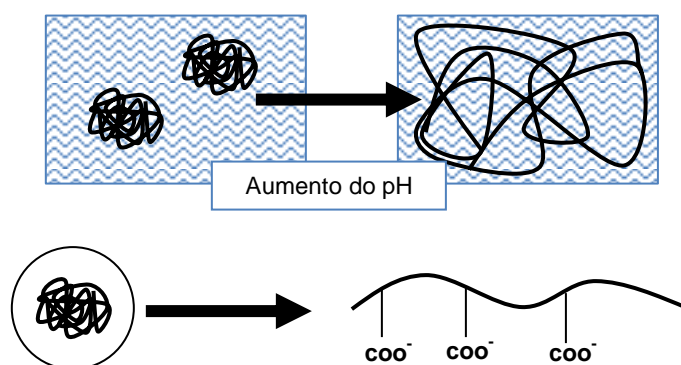


Figura 5.3: Espessamento hidrodinâmico (adaptado de [15]).

5.3. Espessantes associativos

Os grupos hidrofóbicos terminais e laterais deste tipo de espessantes combinam-se para formar redes tridimensionais que servem para aumentar a viscosidade (figura 31). São polímeros solúveis ou que podem absorver em meio aquoso e que têm inseridos grupos hidrofóbicos capazes de associações com os polímeros e partículas que entram na composição da formulação, geralmente por um mecanismo de adsorção do espessante nestas partículas o que faz com que as tintas não apresentem o fenómeno de floculação devido a contração de volume. O comportamento próximo do Newtoniano e a ausência de floculação permitem obter produtos com muito melhor nivelamento e brilho final [18].

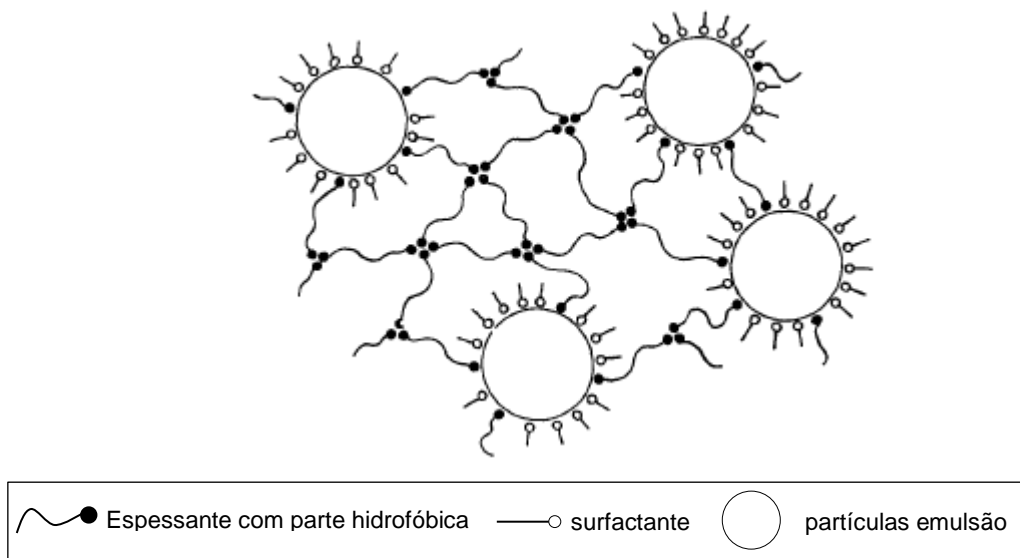


Figura 5.4: Mecanismo associativo (adaptado de [18]).

A capacidade para a associatividade depende do ligante e da natureza e concentração das partículas dispersas na tinta. Assim, é importante ter em conta os fatores que poderão afetar a eficiência dos espessantes de forma a possibilitar a obtenção do comportamento reológico desejado logo desde o início, tendo em conta que este, como o tempo, pode alterar-se à medida que o sistema vai estabilizando [12].

Os dois tipos mais comuns de espessantes associativos são os seguintes:

- HEUR (*Hydrophobically modified ethoxylated urethanes*) - Copolímero não iónico de “uretano etoxilado” hidrofobicamente modificado;
- HASE (*Hydrophobically modified alkali-swells emulsion*) - Emulsões de polímeros acrílicos solúveis em meio alcalino e modificadas hidrofobicamente;

5.3.1. HEUR

Os espessantes HEUR são altamente dependentes do sistema, devido ao seu mecanismo de estrutura associativa. Vários fatores influenciam o comportamento destes, nomeadamente, os coalescentes utilizados, os surfactantes do sistema e o tamanho das partículas. Eles oferecem um bom equilíbrio de fluxo e nivelamento, características de brilho excelentes, facilidade no manuseio, boa resistência à esfrega e espessura de filme. Como são polímeros não iónicos são independentes do pH [19].

Estrutura

Os HEUR são copolímeros não iónicos. São normalmente produzidos pela reação de um diisocianato com um diol e um agente hidrofóbico. Os grupos hidrofóbicos contêm grupos hidroxilo ou aminas com um comprimento de cadeia de C_{10} a C_{20} (figura 32).

Os HEUR são semelhantes aos surfactantes, tendo ambas cadeias hidrofílicas e hidrofóbicas e capazes de formar micelas. No entanto, ao contrário de um surfactante normal, a molécula de HEUR possui uma cadeia hidrofílica com grupos hidrofóbicos (figura 33) [19].

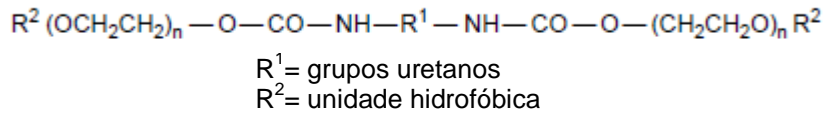


Figura 5.5: Estrutura química de um espessante HEUR (adaptado de [19]).

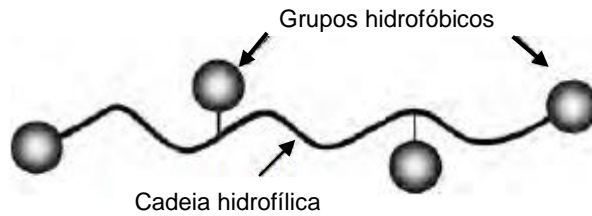


Figura 5.6: Diagrama representativo de um espessante HEUR (adaptado de [19]).

Mecanismo

Os espessantes do tipo HEUR desenvolvem ligações intra e intermoleculares com os seus grupos hidrofóbicos que se associam a outros grupos hidrofóbicos da tinta, em particular a superfície das partículas de emulsão. Esta associação depende do número, tamanho e frequência dos grupos hidrofóbicos. As micelas formam-se quando o espessante HEUR se liga às superfícies hidrofóbicas, formando assim uma rede tridimensional (figura 34).

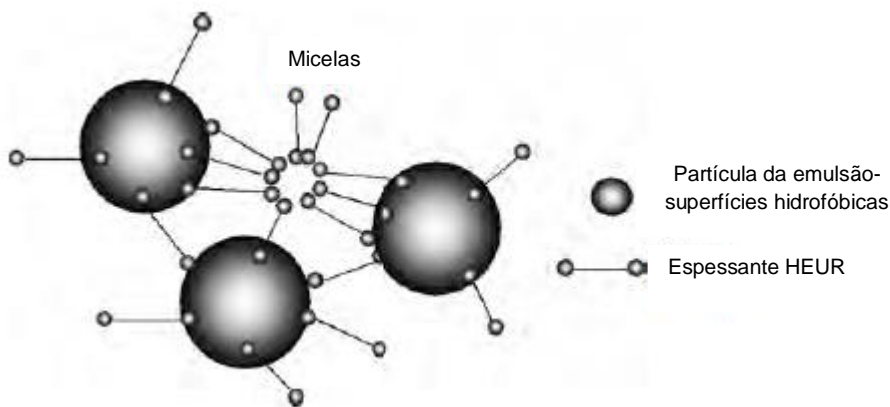


Figura 5.7: Mecanismo de um espessante HEUR (adaptado de [19]).

Esta rede é responsável pela estrutura e pelas propriedades do fluxo em condições de baixa tensão de cisalhamento. Esta encontra-se num estado de equilíbrio dinâmico e conforme a tensão aumenta as associações quebram-se e a viscosidade diminui. No entanto, o espessante e as suas micelas poderão ter grandes volumes hidrodinâmicos devido às suas formas e à água que se liga a parte hidrofílica.

O comportamento reológico depende da estrutura do copolímero. O HEUR muito hidrofílico dará um fluxo que se aproxima do newtoniano, enquanto os produtos mais hidrofóbicos terão um comportamento pseudoplástico [19].

Fatores que afetam a eficiência dos espessantes HEUR

Como este tipo de espessantes são não iônicos, não dependem do pH podendo ser usados num intervalo de 2 a 12, sendo esta, uma vantagem significativa sobre outros tipos de espessantes. No entanto, a associação do HEUR com outros constituintes da formulação pode diminuir a eficiência deste. Exemplos desses fatores são os coalescentes, surfactantes e o tamanho da partícula. O controlo destes é necessário para controlar a estabilidade.

Os coalescentes miscíveis em água tais como o propilenoglicol podem reduzir significativamente a eficiência do espessante em baixa- média taxa de cisalhamento. Isto é provável porque este altera a concentração micelar crítica e, também, porque faz com que a superfície hidrofóbica fique menos atraente para a associação. Os surfactantes poderão também influenciar na taxa de viscosidade, desenvolvida pelos espessantes HEUR tanto a baixas taxas de cisalhamento como a médias taxas de cisalhamento. O desempenho de um espessante HEUR é também influenciado pelo tamanho da partícula da emulsão. Se o tamanho da partícula for grande, usando espessantes hidrofóbicos dará melhores resultados. Caso contrário, o uso dos espessantes HEUR hidrofílicos consegue desenvolver uma viscosidade a taxas de cisalhamento mais baixas.

No que diz respeito às aplicações, os espessantes HEUR podem ser usados para diferentes finalidades dependendo do que é requerido para a tinta. Estes poderão ser usados para melhorar os comportamentos a rolo e serem combinados com outros espessantes oferecendo uma série de vantagens, como melhor poder de cobertura e menos respingos durante a aplicação e ainda melhor nivelamento sem influenciar a resistência ao escorrimento. Os espessantes HEUR são amplamente utilizados em aplicações decorativas e industriais de alto brilho [19].

5.3.2. HASE

Os espessantes HASE são constituídos à base de acrilatos (copolímeros de ácidos acrílicos e metacrílicos) com peso moleculares relativamente elevados e com carga aniônica [18]. Tal como nos espessantes ASE, estes são sensíveis às variações de pH. São insolúveis para valores de pH inferiores a 6 e, normalmente, só começam a exercer a sua atividade a pH básicos, uma vez que os grupos ácidos ionizam e o espessante torna-se solúvel. Como os valores de pH tendem a sofrer um decréscimo com o tempo é necessário garantir que o pH inicial se situe entre 8-8.5 para que não desça abaixo dos 7,5 e o espessante deixe de atuar.

Os espessantes do tipo HASE espessam em soluções por um mecanismo associativo e por expansão do polímero em pH alto, devido ao alto peso molecular e repulsão de cargas. O mecanismo é semelhante aos espessantes do tipo HEUR, onde há interações dos grupos hidrofóbicos das moléculas de espessante com as partículas hidrofóbicas do ligante.

Assim, o comportamento destes espessantes numa solução aquosa está dependente da combinação de duas forças opostas importantes: associações hidrofóbicas e repulsões electroestáticas [13, 15].

Geralmente é aconselhado que estes espessantes sejam diluídos em água numa concentração de 1:1.

A figura 35 demonstra as associações e interações do espessante quando diluído em água e quando adicionado numa dispersão aquosa onde o espessante se associa às partículas hidrofóbicas da dispersão.

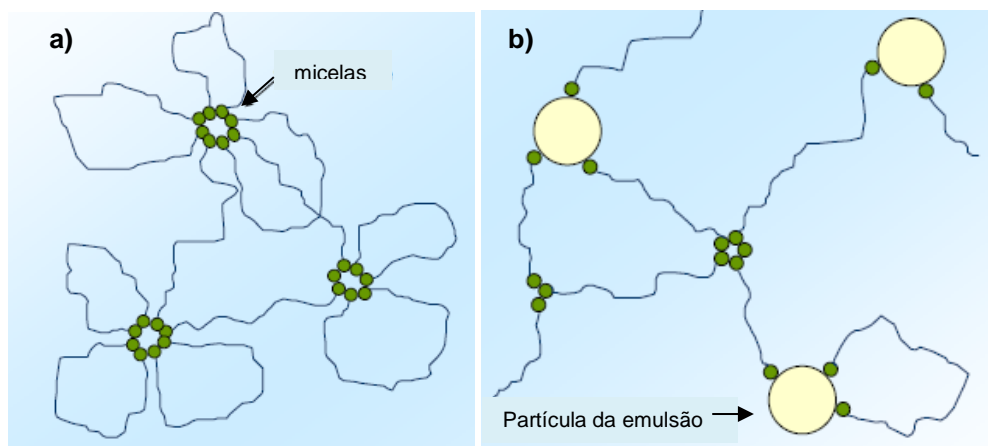


Figura 5.8: Mecanismo de um espessante HASE em água a) e numa emulsão aquosa b) (adaptado de [15]).

Na tabela 3 estão apresentadas algumas das propriedades dos espessantes associativos.

Tabela 5.1: Características dos espessantes associativos [20].

Propriedade	HEUR	HASE
Custo	Elevado	Depende do grau
Redução de salpicos	Excelente	Muito bom
Espalhamento	Excelente	Razoável a excelente
Viscosidade para altas taxas de cisalhamento	Muito bom	Razoável a excelente
Brilho elevado	Muito bom	Razoável a muito bom
Pegajosidade	Razoável	Bom a muito bom
Sensibilidade às outras matérias-primas	Muito sensível	Moderadamente a muito sensível
Sensibilidade às variações de pH	Insensível	Moderadamente a muito sensível
Resistência à água	Muito boa	Razoável a boa
Resistência aos alcalis	Muito boa	Razoável a boa
Degradação microbiológica	Não	Não

Os espessantes do tipo HEUR são os que proporcionam o melhor espalhamento em tintas de base aquosa. Os espessantes do tipo HASE apresentam um comportamento fortemente dependente da formulação.

O corpo da tinta é a característica que é controlada pela viscosidade para altas taxas de cisalhamento ou seja, é fundamentalmente controlada pela quantidade de espessante

utilizada. Um espessante associativo, devido ao seu comportamento mais próximo do Newtoniano, permite aumentar a viscosidade para valores elevados de taxa de cisalhamento sem aumentar excessivamente a viscosidade para valores baixos de taxa de cisalhamento. Uma vez mais os espessantes do tipo HEUR são mais adequados para melhorar o corpo.

Os aditivos do tipo HEUR e HASE, que têm um comportamento reológico mais próximo do newtoniano, são os que mais se adequam para formular produtos brilhantes. É de salientar que todas estas características dependem dos outros constituintes da tinta, principalmente do ligante [20].

5.4. Espessantes inorgânicos

Os espessantes inorgânicos são produtos obtidos a partir de smectite natural (hectorite) ou sintética, que ocorre sob a forma de partículas lamelares que podem desenvolver uma estrutura tridimensional que provoca um aumento de viscosidade para baixa taxa de cisalhamento. Esta estrutura tridimensional desenvolve-se devido à existência de forças electrostáticas que repelem as placas e forças de Van der Waals que as atraem (figura 36).

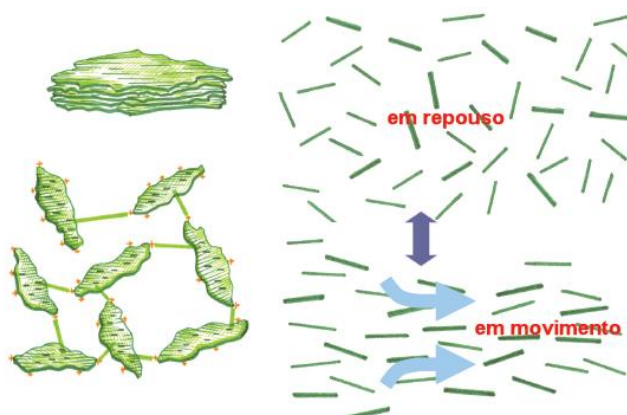


Figura 5.9: Estrutura tridimensional dos espessantes inorgânicos (adaptado de [12]).

Uma vez que o corpo das partículas lamelares está carregado negativamente, elas repelem-se umas às outras o que ajuda a que se dispersem facilmente de uma forma homogênea por todo o líquido. A natureza da carga das arestas, que são neutras ou possuem carga positiva, faz com que, em condições baixas de taxa de cisalhamento, haja uma atração entre as placas de uma forma tal que se desenvolve uma estrutura tridimensional que produz um aumento de viscosidade. Quando se exercem forças externas como agitação, aplicação com rolo ou trincha, esta estrutura tridimensional desfaz-se e o líquido flui normalmente.

O uso de dispersantes ou outros aditivos pode interferir no processo de hidratação e conduzir a dificuldades no desenvolvimento da estrutura de gel.

Devido a este comportamento estes espessantes têm a propriedade de espessar a água. Por esse facto são utilizados para, normalmente em associação com os espessantes celulósicos modificar o comportamento de tintas de base aquosa. Estes espessantes diferem dos referidos anteriormente no sentido que requerem ativação química. O ativador químico origina o

enfraquecimento das forças de Van der Waals que mantém as placas ligadas entre si criando-se assim condições para que se garanta a completa separação de todas as partículas e a formação de um gel perfeito [12].

5.5. Influência dos espessantes na reologia

A principal função dos espessantes é o controlo da viscosidade e da reologia influenciando a aplicabilidade da tinta. É comum avaliarem-se três tipos de viscosidades com diferentes tensões de cisalhamento, correspondendo a três áreas de comportamento. Assim, é possível dividir o perfil reológico em três zonas (figura 37).

A consistência é medida e ajustada em taxa média de cisalhamento, propriedades de aplicação em maiores taxas de cisalhamento, nivelamento e propriedades de armazenamento em baixas taxas de cisalhamento. Esta informação é fornecida pelo viscosímetro de Stormer, ICI e Brookfield, respetivamente. A viscosidade de Stormer indica a viscosidade da tinta em manutenção até à pintura propriamente dita. A viscosidade de ICI indica a resistência ao fluxo durante a pintura, ou seja, aos movimentos rápidos da trincha ou do rolo. Por fim, a viscosidade de Brookfield corresponde à viscosidade da tinta praticamente em repouso.

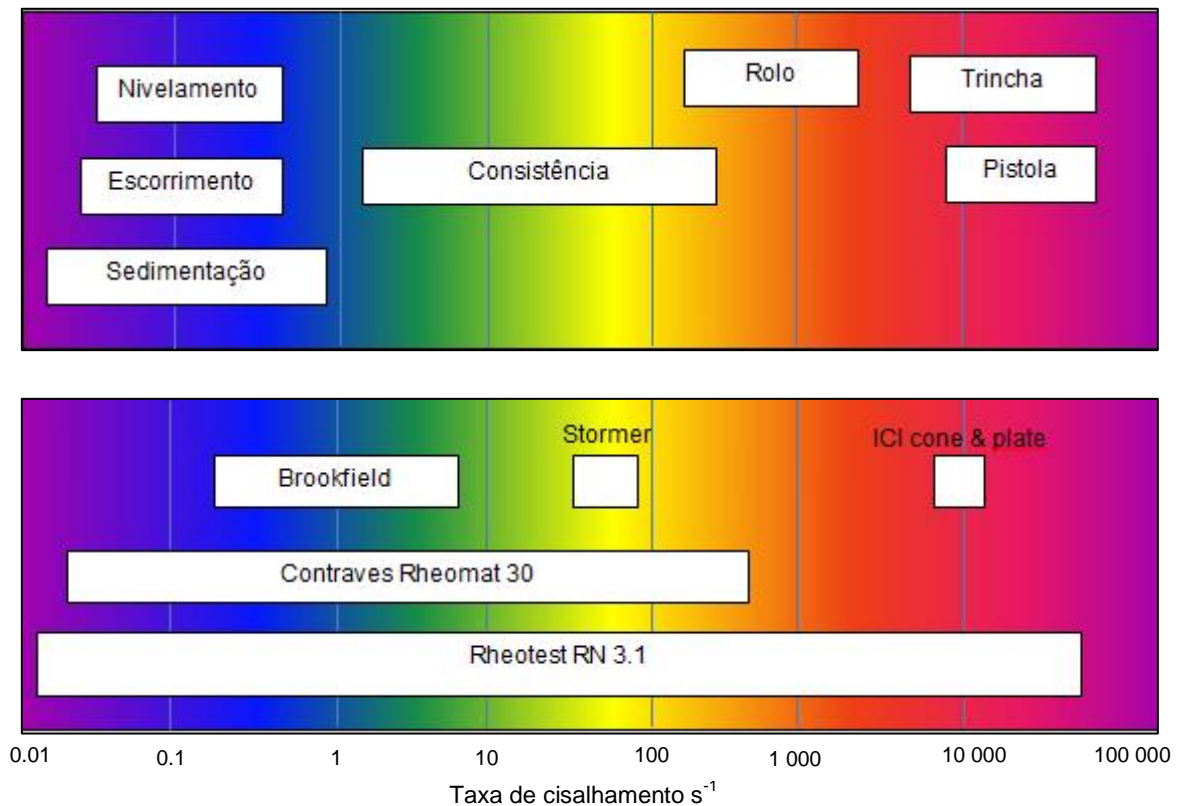


Figura 5.10: Características reológicas e a sua correlação com o tipo de viscosidade (adaptado de [6]).

6. Parte experimental

6.1. Propriedades do produto Tal e Qual

De forma a avaliar a evolução dos espessantes nas emulsões e o seu comportamento reológico efetuou-se as medições das viscosidades de Brookfield, Stormer e ICI cone e prato.

Estes ensaios são efetuados numa sala climatizada em condições de temperatura e humidade controladas, de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5 \%$, respetivamente.

Os métodos de ensaio que a seguir se descrevem foram desenvolvidos pela Resiquímica, através da adaptação de normas existentes, e são de aplicação corrente no seu Laboratório de Assistência Técnica e Aplicação.

Apresenta-se de seguida uma breve definição dos métodos utilizados na realização do trabalho experimental.

6.1.1. Viscosidade de Brookfield

A viscosidade de Brookfield, determinada num viscosímetro de Brookfield (figura 38), é adequado para a determinação da viscosidade dinâmica de líquidos, sendo aplicável para valores de viscosidade até 60 000 Pa.s. A resistência exercida pelo fluido na haste do viscosímetro provoca um torque que é indicado no medidor. Este está diretamente relacionado com a haste com que é feita a medição e a velocidade utilizada.



Figura 6.1: Viscosímetro de Brookfield.

6.1.2. Viscosidade de Stormer

A viscosidade Stormer, determinada num viscosímetro de Stormer (Figura 39), descreve a viscosidade de um material através da medição da massa requerida para manter uma haste mergulhada no material em rotação a 200 rpm. O valor da viscosidade determinada por este aparelho vem expresso em Unidades de Krebs (KU).



Figura 6.2: Viscosímetro Stormer.

6.1.3. Viscosidade de ICI Cone & Plate

O viscosímetro ICI – Cone & Placa (Figura 40) foi desenhado com o conhecimento de que as tintas são normalmente pseudoplásticas e que a sua aplicação quer seja feita por rolo, pincel ou *spray*, tem lugar a elevadas tensões de cisalhamento, por volta de $10\ 000\ s^{-1}$. À medida que a tensão de cisalhamento aumenta, a viscosidade diminui, o que implica que para valores muito baixos a tinta é mais susceptível de salpicar, enquanto para valores muito elevados a tinta é considerada de difícil aplicação. Assim, de forma a aplicar-se uma camada espessa de tinta numa superfície vertical, a tensão de cisalhamento não pode ser demasiado baixa para que a gravidade não faça com que o filme de tinta se arraste ou escorra.

A gama de medição é entre os 0-10 Poise.

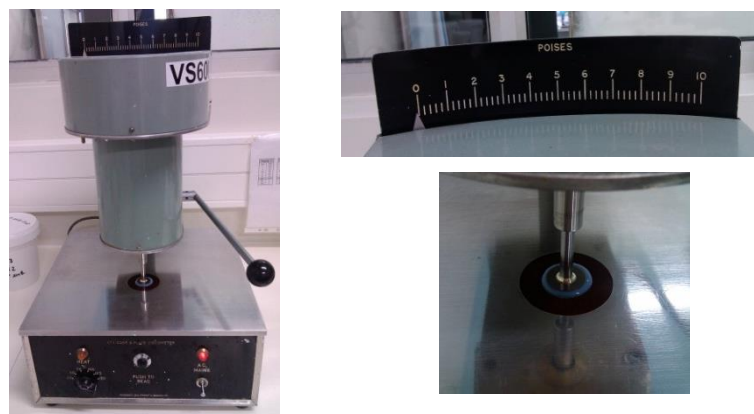


Figura 6.3: Viscosímetro ICI – Cone & Placa.

6.1.4. pH

A determinação do pH foi fundamental para garantir a atuação dos espessantes acrílicos (HASE e ASE) nas dispersões, tendo que estas apresentar valores de $\text{pH} > 8$.

A determinação do pH é efetuada através de um aparelho comum de medição de pH (potenciómetro) mediante a introdução do eléctrodo no seio do produto a caracterizar e posterior leitura no próprio aparelho (figura 41)



Figura 6.4: Potenciómetro.

7. Apresentação e discussão dos resultados experimentais

Na Resiquímica, Resinas Química, SA. são produzidas inúmeras emulsões aquosas destinadas maioritariamente ao fabrico de tintas. Os espessantes têm um papel importante no desempenho destas, por este motivo foi necessário estudar como estes influenciam a reologia das emulsões. Este estudo foi realizado em emulsões e não em tintas, uma vez que o fator principal é a interação espessante-ligante. Os outros constituintes da tinta também poderão influenciar, mas a interação será muito menos intensa e logo menos significativa.

Neste capítulo, serão tratados os resultados experimentais que se consideram relevantes para este trabalho. A sua apresentação encontra-se dividida em três partes.

Na primeira parte, apresentam-se os resultados relativos ao comportamento dos espessantes em dispersões aquosas e a sua estabilidade ao armazenamento.

Na segunda parte, foram realizadas alterações nas variáveis do ligante (quantidade de emulsionante e no monómero estabilizador) e procedeu-se à adição dos espessantes de forma a avaliar se o seu comportamento será semelhante e se, os parâmetros alterados afetarão a atividade dos espessantes e a estabilidade ao armazenamento.

A última parte deste capítulo consiste na produção de esmaltes recorrendo a três dos espessantes usados.

7.1. Estudos dos espessantes em emulsões aquosas

Os produtores de tintas encontram uma grande dificuldade no que diz respeito à escolha do tipo e quantidade ótima de espessante de forma a atingir os objetivos requeridos numa formulação. A sua inserção numa formulação requer certas técnicas de processamento, a fim de se atingir a função pretendida. A adição deve ser feita lentamente para evitar a formação de agregados e conferir uma boa incorporação do espessante no ligante.

Com o objetivo de se estudar a influência dos espessantes em emulsões aquosas foram escolhidos quinze espessantes com características diferentes entre si apresentando perfis reológicos distintos (tabela 4).

Tabela 7.1: Lista de espessantes a testar.

Espessante	Tipo	Perfil Reológico
1	HASE	Newtoniano
2	HEUR	Newtoniano
3	HEUR	Newtoniano
4	HEUR	Newtoniano
5	HEUR/Poliéter	Newtoniano
6	Poliéter	Newtoniano
7	ASE	Pseudoplástico
8	HASE	Pseudoplástico
9	HASE	Pseudoplástico
10	HASE	Pseudoplástico
11	HEUR	Pseudoplástico
12	HEUR	Pseudoplástico
13	HEUR	Pseudoplástico
14	HEUR/Poliéter	Pseudoplástico
15	HEUR	Newtoniano

Na tabela 5 estão representadas as características próprias de cada dispersão. Estes fatores vão ser tidos em conta para avaliar se poderão ou não influenciar o comportamento dos espessantes.

Tabela 7.2: Características das dispersões.

Dispersão	Tipo	Estrutura	TMFF (°C)	Tipo de emulsionante	Quantidade de emulsionante (%)	Quantidade ácido (meta)acrílico (%)
A	Acrílica Pura	Homogénea	~ 6	Aniónico	1,5	1,99 AMA 1,00 AA
B	Acrílica Pura	Homogénea	~ 16	Aniónico	1,5	2,01 AMA 1,01 AA
C	Acrílica Pura	Homogénea	0	Aniónico	1	2,02 AMA 1,01 AA
D	Acrílica Pura	Heterogénea	0	Aniónico	2	2,01 AMA 1,01 AA
E	Estireno/Acrílica	Heterogénea	0	Aniónico	2	1,98 AMA 0,99 AA
F	Acrílica Pura	Heterogénea	0	Aniónico	2	2,00 AMA 1,00 AA

A viscosidade inicial da dispersão também poderá ser um fator a considerar (tabela 6). Das dispersões homogéneas, a dispersão com maior viscosidade de Brookfield é a dispersão B e dentro das heterogéneas é a dispersão F. As viscosidades de Stormer e ICI seguem a mesma tendência.

Tabela 7.3: Viscosidade inicial das dispersões

Dispersão	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	ICI (cPoise)
A	132	45,64	40
B	630	48,56	60
C	202	46,26	40
D	107	46,89	30
E	105	43,87	30
F	410	50,12	50

Os espessantes foram adicionados em diferentes percentagens para avaliar o seu comportamento. A maioria destes espessantes são inseridos em formulações de esmaltes aquosos e estes não apresentam viscosidades acima dos 2000-4000 mPa.s e 85-90 KU. Por isso foi necessário fixar uma viscosidade final entre estes intervalos, razão pela que há situações em que só há um ponto experimental, dois, três ou quatro.

A atuação dos espessantes acrílicos está fortemente influenciada pelo pH. Estes começam a exercer a sua atividade em valores de pH básicos. De forma a manter o pH > 8 foi necessário adicionar hidróxido de sódio. Uma vez que o pH tem tendência a baixar ao longo do tempo, este foi acertado para valores próximos de 8,5.

A análise que se segue vai incidir maioritariamente na comparação de viscosidades de Brookfield, uma vez que os espessantes têm a função de evitar a sedimentação e esta característica é controlada por este tipo de viscosidade.

O espessante 14 (figura 42) e o espessante 15 (figura 43) interagem fortemente com todas as dispersões aquosas em estudo, atingindo viscosidades muito elevadas com baixas adições de espessante, que não permitem uma análise comparativa com os outros espessantes. Desta forma, estes dois espessantes foram excluídos do tratamento de resultados.

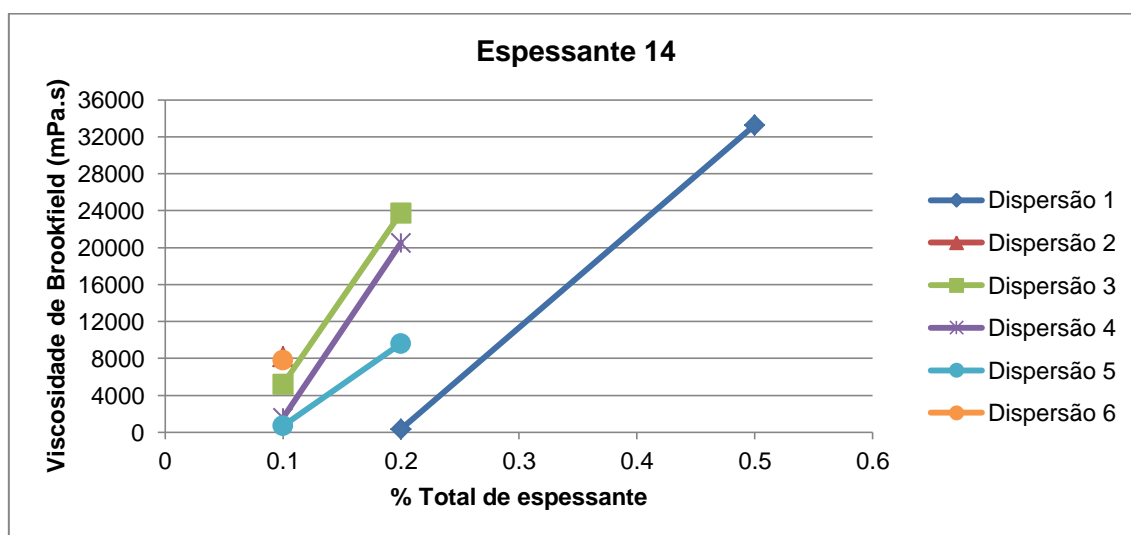


Figura 7.1: Comportamento do espessante 14 nas dispersões.

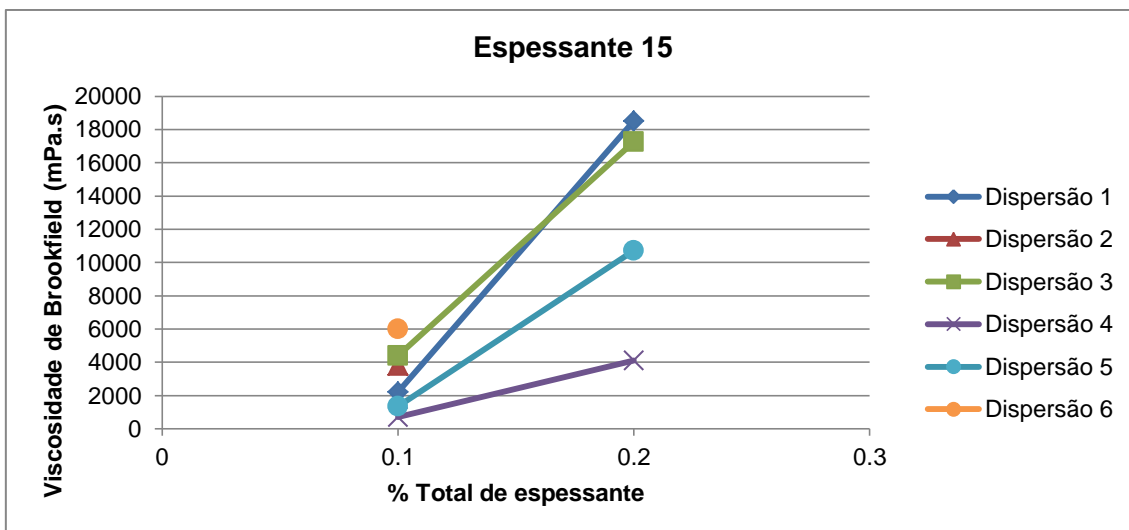


Figura 7.2: Comportamento do espessante 15 nas dispersões.

O uso destes espessantes tornou as dispersões gelificadas com aspeto “*tipo pudim*”. Após 24 horas de adição verificou-se a existência de grumos à superfície, consequência de uma má incorporação e incompatibilidade do espessante com a dispersão.

Devido à grande quantidade de dados e de forma facilitar a análise de resultados, os espessantes estudados nas diferentes dispersões foram divididos de acordo com o perfil reológico, newtoniano ou pseudoplástico. Analisou-se primeiro o comportamento dos espessantes em dispersões homogêneas e só depois em dispersões heterogêneas.

- **Comportamento dos espessantes newtonianos nas dispersões homogêneas**

Começando por analisar as dispersões homogêneas, o fator que difere entre elas é a quantidade de emulsionante e a TMFF. As dispersões A e B contêm a mesma quantidade de emulsionante enquanto a dispersão C têm menos meio por cento. Outro fator a diferenciar é a viscosidade inicial da dispersão, sendo a dispersão B que apresenta maior viscosidade (figura. 45).

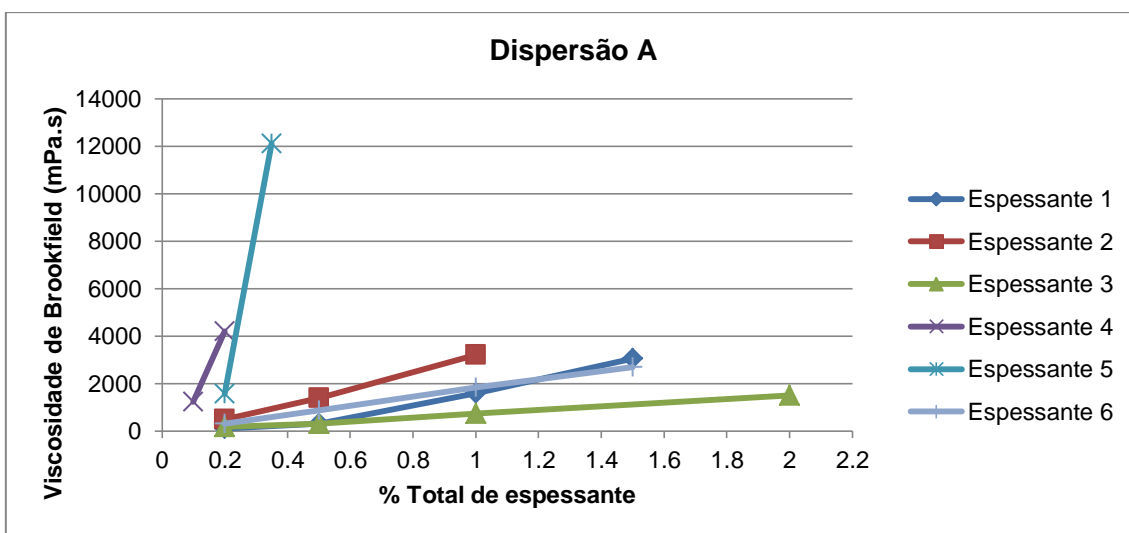


Figura 7.3: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão A.

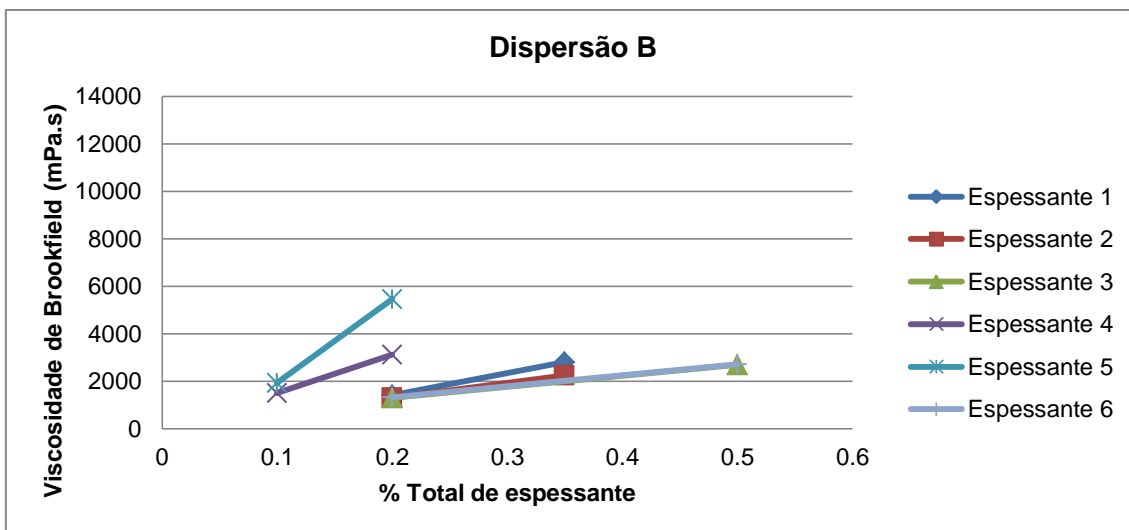


Figura 7.4: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão B.

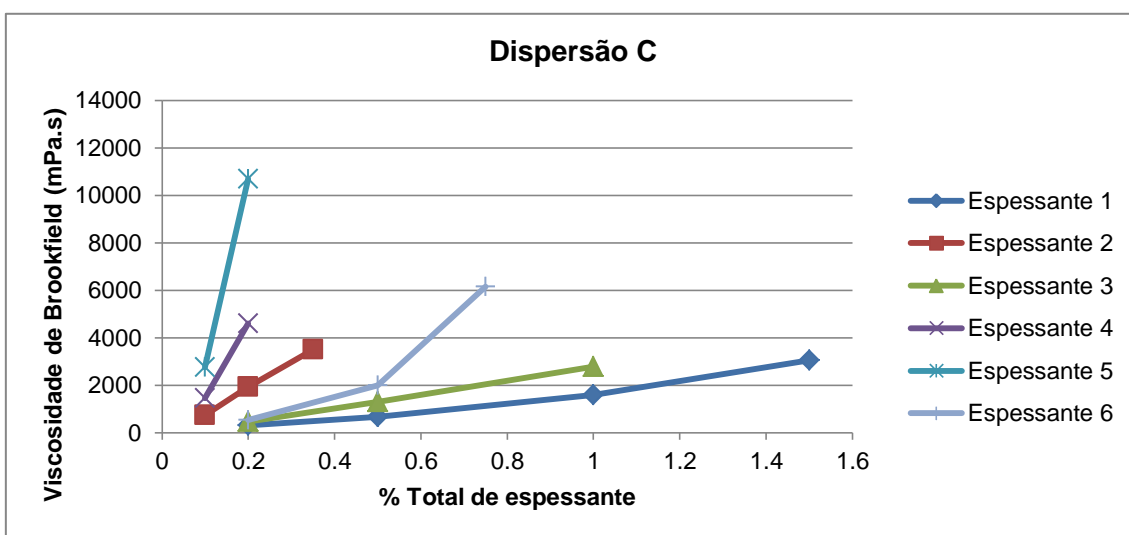


Figura 7.5: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão C.

Comparando as três dispersões homogêneas (figuras 44, 45 e 46), os espessantes apresentam um comportamento muito semelhante em todas elas, a diferença reside na quantidade de espessante necessária para atingir a viscosidade pretendida.

Na dispersão A, é necessária a adição de maiores quantidades de espessantes newtonianos para atingir uma viscosidade dentro do intervalo estipulado. Os espessantes newtonianos na dispersão A apresentam menor poder de associatividade do que nas outras duas dispersões.

Analisando individualmente o comportamento de cada espessante em cada uma das emulsões, o espessante 1 na dispersão B com apenas 0,35% total de espessante atinge uma viscosidade semelhante à dispersão A e C com 1,5% total deste espessante. O caso do espessante 3 é semelhante, mas com quantidades diferentes. Com 0,5% total de espessante na dispersão B, esta chega a uma viscosidade semelhante à dispersão C, mas com o dobro do

espessante. Na dispersão A esta necessita de quantidades de espessante superiores a 2% para atingir a viscosidade atingida por este espessante nas outras duas dispersões.

O espessante 2, tendo em conta viscosidade *versus* quantidade, na dispersão A é necessário mais espessante para atingir viscosidades semelhantes às outras duas dispersões.

O espessante 6 necessita de 1,5% para atingir a mesma viscosidade que na dispersão B com apenas 0,5% total de espessante. Na dispersão C, a partir de uma percentagem superior a 0,5, este espessante têm tendência a sofrer um aumento de viscosidade brusco.

A maioria dos espessantes necessita de uma menor quantidade de espessante na dispersão B, uma vez que esta apresenta uma viscosidade inicial superior às outras duas e é a dispersão que apresenta maior TMFF. Tal facto não se verifica para o espessante 4 que apresenta viscosidades mais elevadas nas outras duas dispersões.

O espessante 4 e o espessante 5 são os que utilizados em pequenas quantidades conseguem atingir altas viscosidades.

- **Comportamento dos espessantes pseudoplásticos nas dispersões homogéneas**

Em relação aos espessantes pseudoplásticos, de uma forma geral todos os espessantes interagem nas três dispersões de uma forma idêntica (figuras 47 a 49).

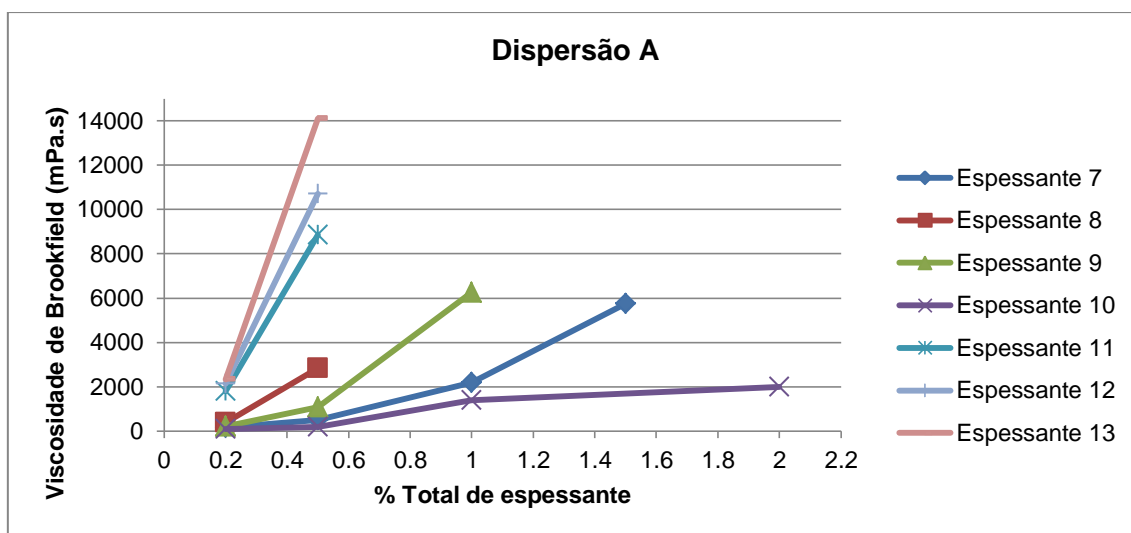


Figura 7.6: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão A.

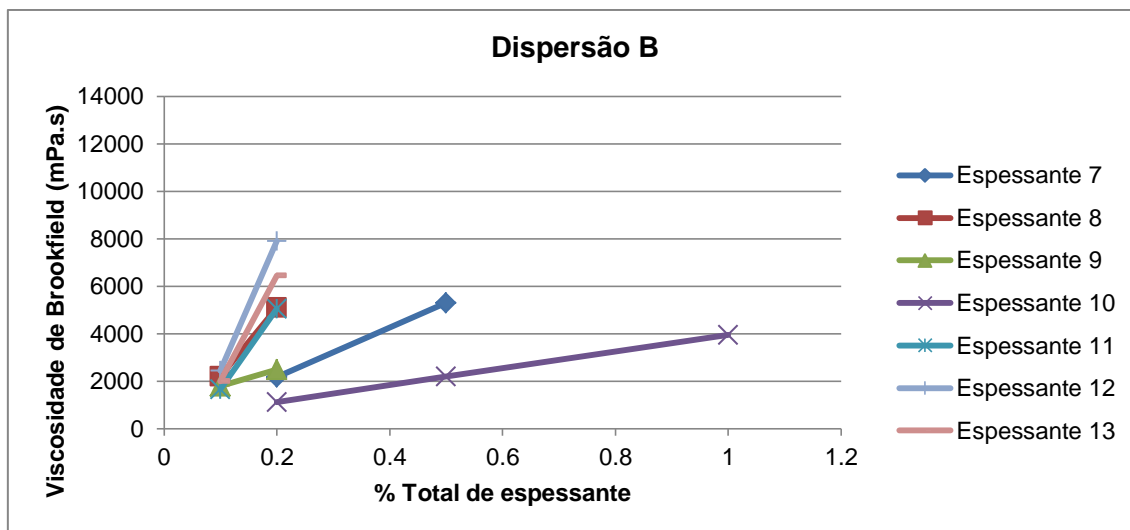


Figura 7.7: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão B.

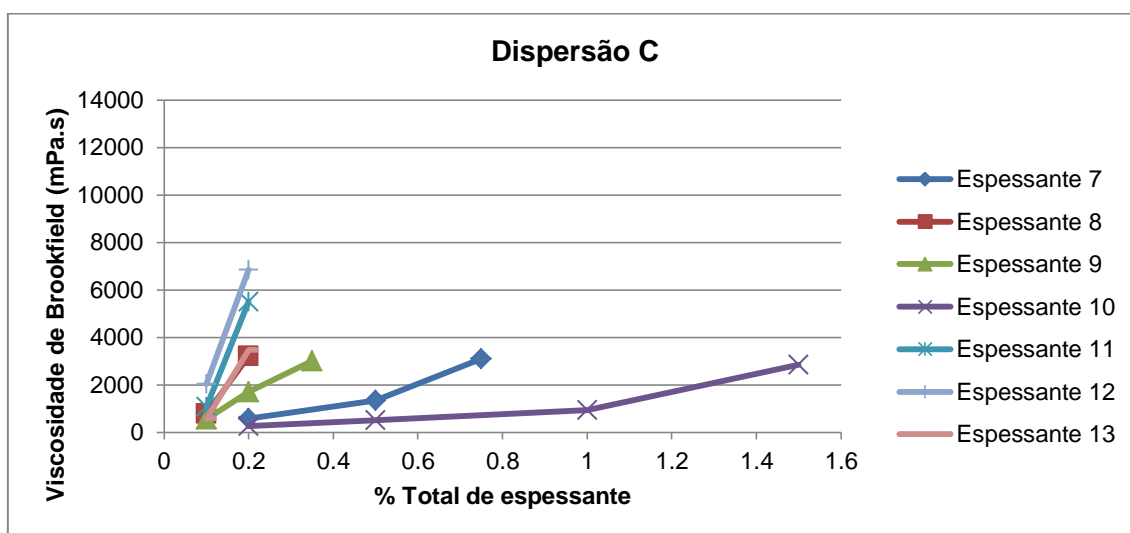


Figura 7.8: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão C.

Os espessantes 11, 12 e 13 exibem um comportamento muito semelhante nas três dispersões, onde pequenas adições proporcionam elevadas viscosidades. Na dispersão A, com 0,2% total de espessante atingem aproximadamente a mesma viscosidade (~ 2000 mPa.s) enquanto estes na dispersão B para atingir esta viscosidade necessitam apenas de metade.

Pelo contrário temos os espessantes acrílicos que necessitam de maiores quantidades para conseguir atingir viscosidades mais elevadas, à exceção do espessante 8 que exibe um comportamento semelhante ao dos espessantes do tipo HEUR. Tal facto acontece preferencialmente nas dispersões B e C com viscosidades idênticas ao espessante 11 e ao espessante 13, respetivamente.

Analisando individualmente os outros espessantes acrílicos, o espessante 10 necessita de grandes quantidades, para atingir uma viscosidade de Brookfield ~ 2000 mPa.s, a dispersão A

precisa de 2% total de espessante enquanto na dispersão B é necessário apenas metade da quantidade. A dispersão C com este espessante experimenta um pequeno aumento de viscosidade com baixas adições, começando só apresentar uma viscosidade dentro do intervalo pretendido a partir de 1% total de espessante.

O espessante 7 na dispersão A para quantidades superiores a 1% total de espessante a viscosidade tende a subir muito bruscamente. Tal como acontece na dispersão C para quantidades superiores a 0,5% total de espessante.

Para o espessante 9 na dispersão A com quantidades acima de 0,5% total, a viscosidade tende a subir de forma acentuada.

Tal como nos espessantes newtonianos, os espessantes pseudoplásticos apresentam maior associatividade com a dispersão B, necessitando de menores quantidades para atingir valores de viscosidade no intervalo pretendido.

- **Comparação dos espessantes newtonianos em dispersões heterogêneas**

Analisando agora o comportamento dos espessantes newtonianos nas dispersões heterogêneas, estes vão atuar em dispersões com a mesma TMFF e quantidade de emulsionante (figuras 50 a 52). Tal como nas dispersões homogêneas, a viscosidade inicial poderá ser um fator a considerar. Neste caso a dispersão F é a que apresenta uma viscosidade superior às outras duas dispersões.

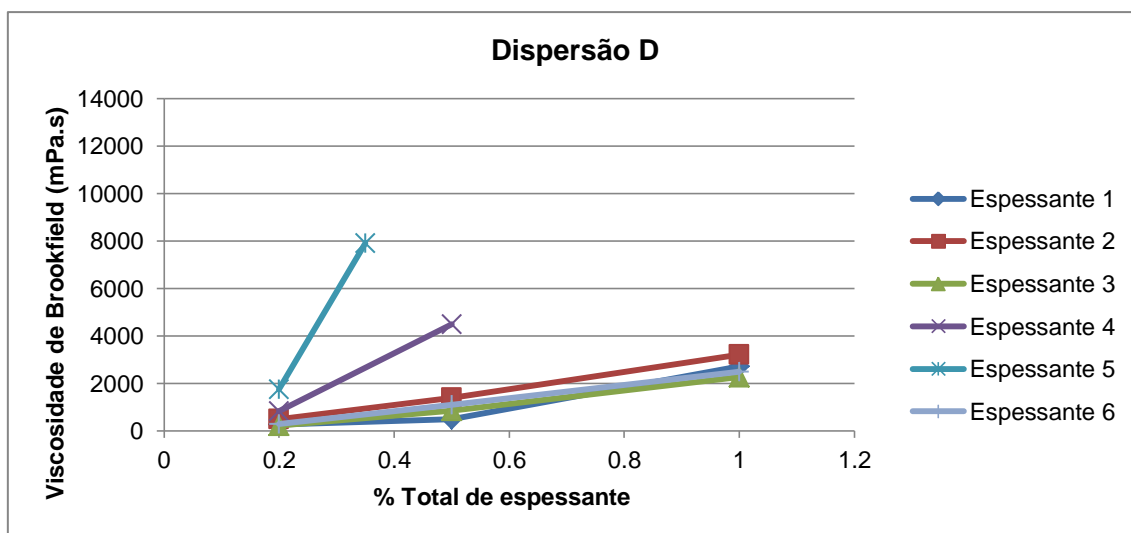


Figura 7.9: Comportamentos dos espessantes newtonianos na dispersão D.

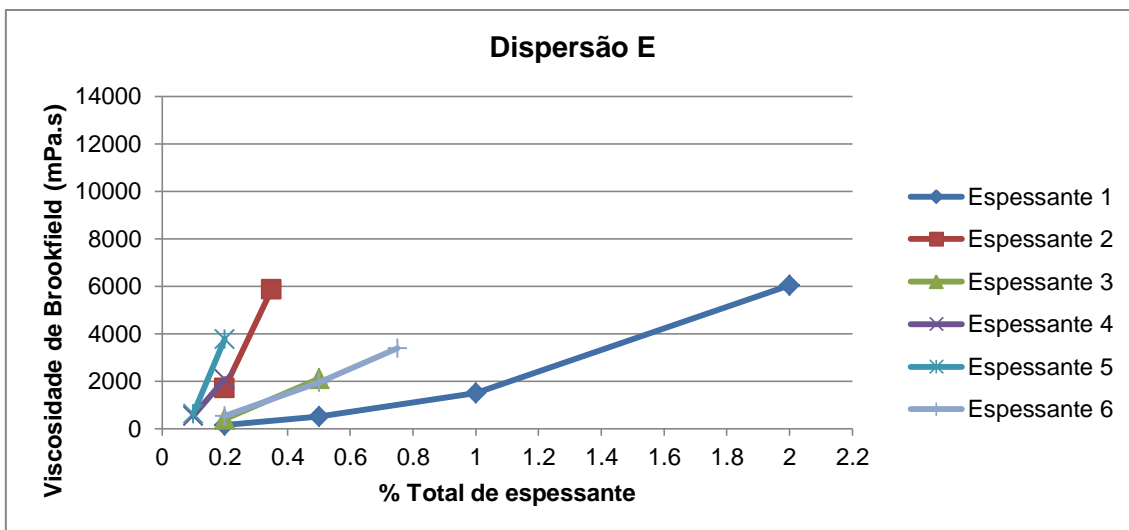


Figura 7.10: Comportamentos dos espessantes newtonianos na dispersão E.

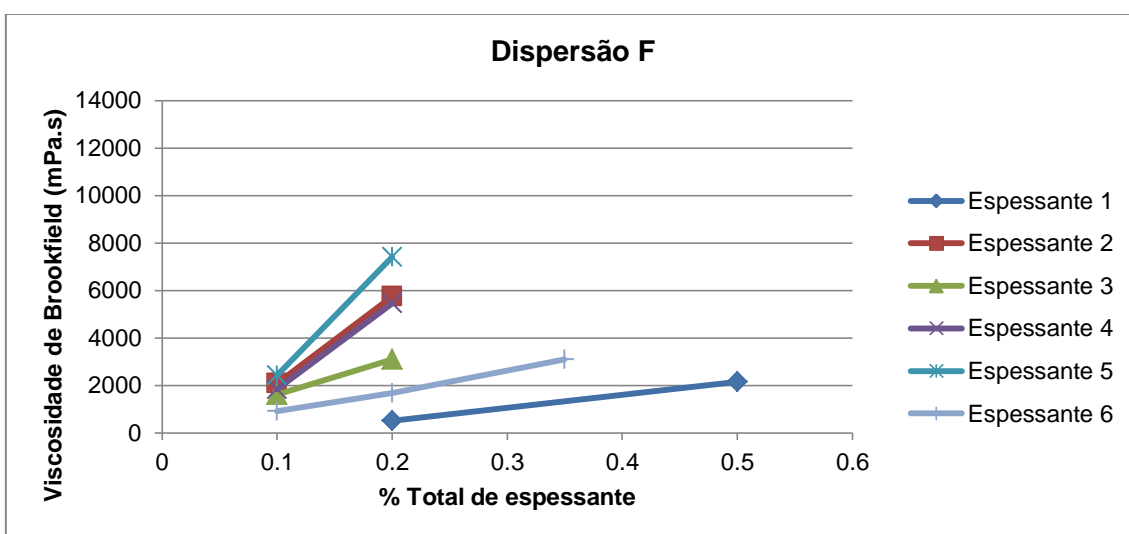


Figura 7.11: Comportamentos dos espessantes newtonianos na dispersão F.

Na dispersão D, o espessante 1, 2, 3 e 6 apresentam um comportamento muito análogo.

Na dispersão E e F o espessante 2, o espessante 4 e o espessante 5 apresentam a mesma tendência. Mas para a mesma percentagem de espessante, a dispersão F atinge maiores viscosidades do que a dispersão E, que pode ser explicado por esta conter menor viscosidade inicial do que a dispersão F. O único espessante acrílico no grupo dos newtonianos, espessante 1, com 1% total de espessante atinge uma viscosidade semelhante na dispersão D e E, enquanto a dispersão F precisa de metade da percentagem para atingir valores similares.

Tal como nas dispersões com morfologia homogénea, o espessante 4 e o espessante 5 continuam a ser os que mais incrementam a viscosidade.

- **Comparação dos espessantes pseudoplásticos em dispersões heterogêneas**

Relativamente ao comportamento dos espessantes pseudoplásticos nas dispersões heterogêneas, estes apresentam em geral um comportamento similar nas três dispersões (figuras 53 a 55).

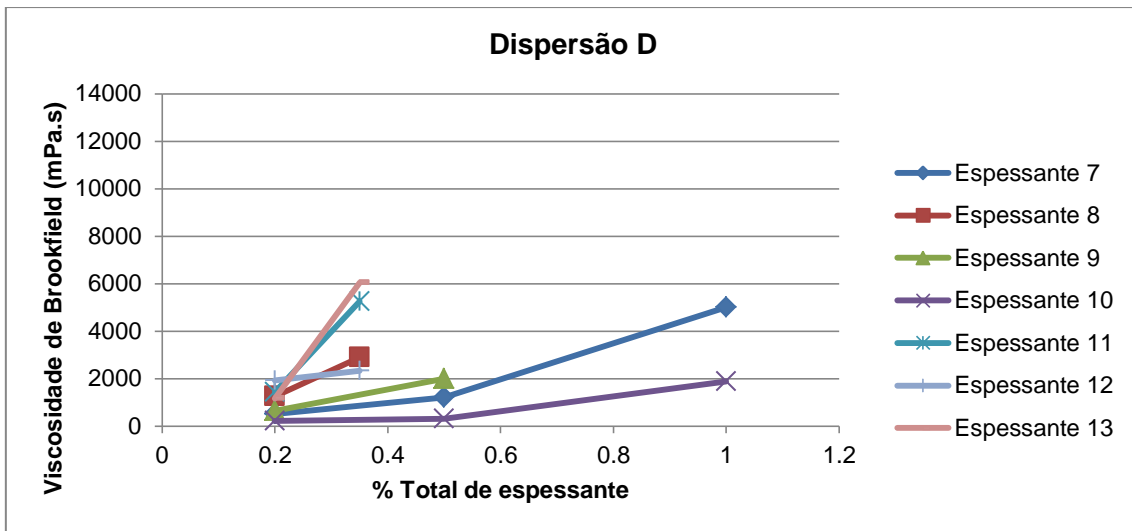


Figura 7.12: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão D.

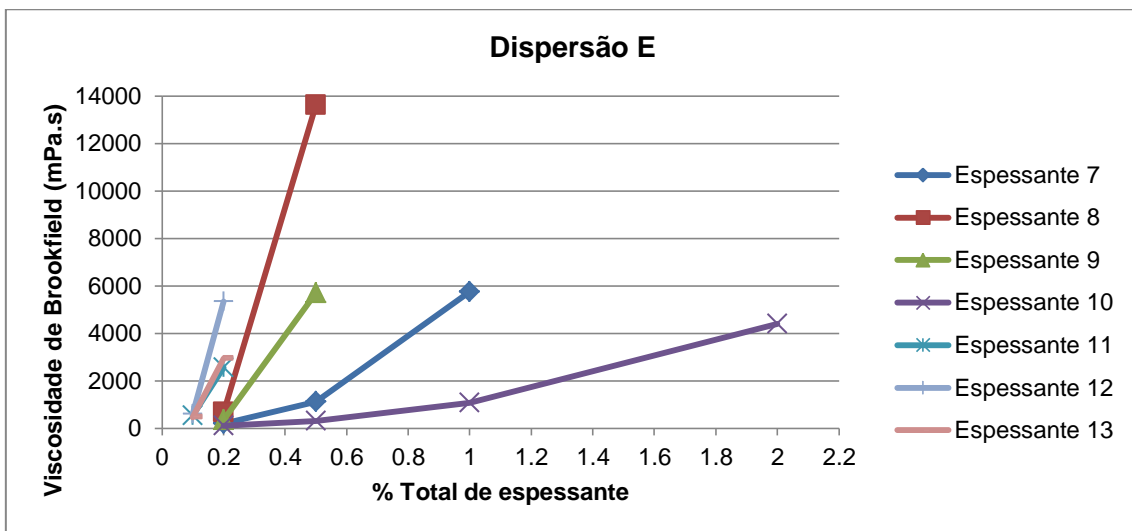


Figura 7.13: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão E.

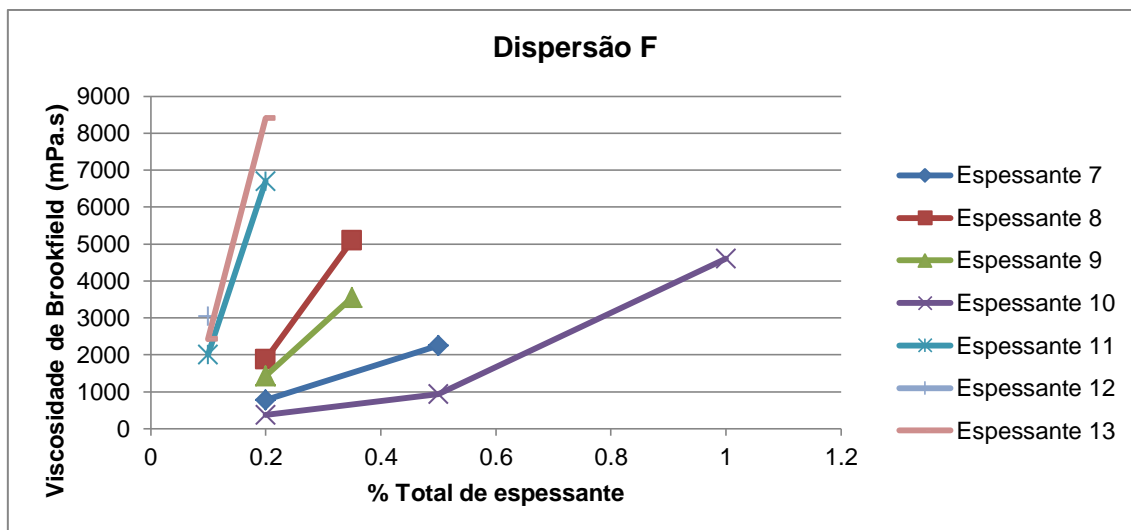


Figura 7.14: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão F.

Tal como acontecia nas dispersões homogêneas, os espessantes acrílicos necessitam de maiores quantidades para conseguir atingir viscosidades mais elevadas, à exceção do espessante 8 que continua a apresentar um comportamento mais semelhante com os espessantes do tipo HEUR. O espessante 10 é o que apresenta menor poder de associatividade com todas as dispersões heterogêneas.

Nas três dispersões heterogêneas, o espessante 11 e o espessante 13 apresentam o mesmo comportamento.

A dispersão F precisa de menor quantidade para atingir aproximadamente as mesmas viscosidades do que nas dispersões D e E. Este comportamento poderá ser explicado por a dispersão F apresentar uma maior viscosidade do que as dispersões D e E.

Nas dispersões heterogêneas tanto os espessantes newtonianos como os espessantes pseudoplásticos têm um comportamento muito semelhante. Por vezes este não é linear, há casos em que pequenas adições de espessante provocam um aumento exponencial na viscosidade.

Em relação à viscosidade de Stormer, os espessantes exibem um comportamento semelhante e seguem a mesma tendência que na viscosidade de Brookfield (Anexo A).

De todos os espessantes estudados, o espessante 6 é o que exibe melhores propriedades a altos valores da taxa de cisalhamento, ou seja, um ICI elevado, conferindo boas propriedades de resistência ao fluxo durante a aplicação (figura 56). O uso deste espessante é mais vantajoso nas dispersões B e F, uma vez que o aumento da viscosidade para valores elevados de taxa de cisalhamento não afeta a viscosidade a baixos valores de taxa de cisalhamento (Brookfield). Assim para estas duas dispersões, propriedades como o nivelamento, ausência de sedimentação e escorridos estão garantidas.

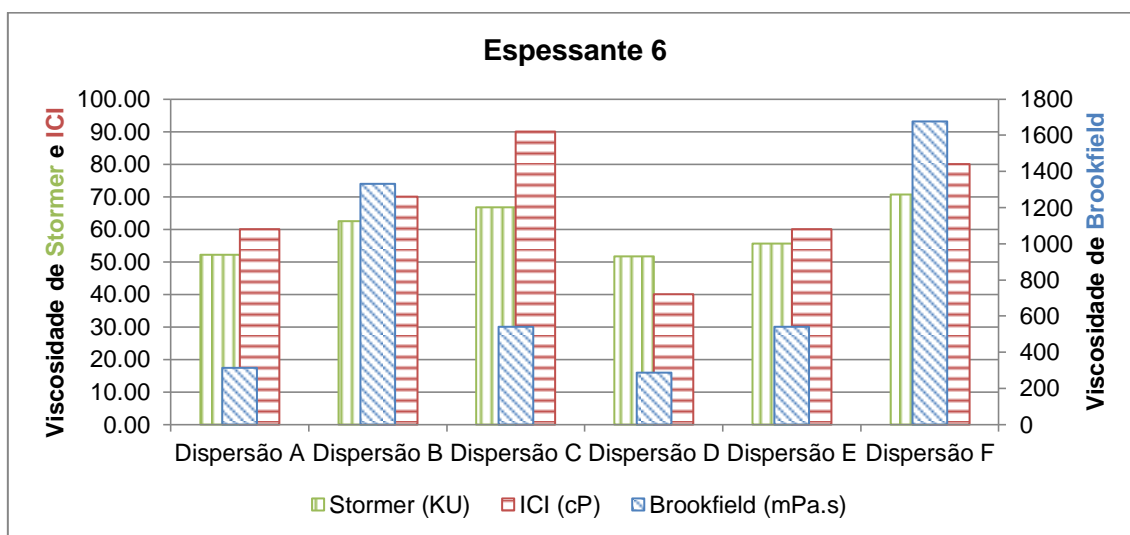


Figura 7.15: Comportamento do espessante nas dispersões.

- **Estabilidade**

De forma a simular o armazenamento, as amostras foram colocadas numa estufa a uma temperatura de 50°C com o objetivo de avaliar a estabilidade. Considerando uma amostra estável quando esta apresenta uma variação de viscosidade inferior a 20 % no caso da viscosidade de Brookfield, e na viscosidade de Stormer considera-se estável quando $\Delta KU \leq 10\%$. Os cálculos encontram-se descritos no anexo B.

Como se pode observar pela tabela 7, as dispersões que permanecem mais estáveis ao longo do tempo são a dispersão A, a dispersão B e a dispersão E.

Dentro das dispersões menos estáveis, a dispersão F destaca-se pelo facto que entre todos os espessantes usados nenhum confere características favoráveis, podendo com o passar do tempo gelificar ou sofrer um decréscimo na viscosidade, no entanto com o armazenamento, a consistência da mistura não é afetada. Tal como a dispersão F, a dispersão C e D apresentarão dificuldade em manter a viscosidade ao longo do tempo, à exceção do espessante 7 que se mantém estável em ambas.

Tabela 7.4: Estabilidade das dispersões com o uso dos espessantes em estudo

Espessantes	Dispersão A		Dispersão B		Dispersão C		Dispersão D		Dispersão E		Dispersão F	
	Δ Brookfield	Δ Stormer	Δ Brookfield	Δ Stormer	Δ Brookfield	Δ Stormer	Δ Brookfield	Δ Stormer	Δ Brookfield	Δ Stormer	Δ Brookfield	Δ Stormer
1	😊	😊	😊	😊	😞	😊	😞	😞	😊	😊	😞	😞
2	😊	😊	😊	😊	😞	😞	😞	😊	😊	😊	😞	😊
3	😞	😊	😊	😊	😞	😞	😞	😊	😊	😊	😞	😊
4	😞	😊	😊	😊	😞	😞	😞	😞	😞	😊	😞	😊
5	😊	😊	😊	😊	😞	😞	😞	😞	😊	😊	😞	😊
6	😞	😊	😊	😊	😊	😊	😞	😊	😊	😊	😞	😊
7	😞	😊	😞	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😊	😞	😊
8	😊	😊	😞	😊	😞	😞	😞	😊	😞	😞	😞	😊
9	😊	😊	😞	😊	😞	😞	😞	😊	😞	😞	😞	😊
10	😞	😊	😊	😊	😊	😊	😞	😞	😞	😊	😞	😊
11	😊	😊	😊	😊	😞	😊	😊	😊	😊	😊	😞	😊
12	😊	😊	😊	😊	😞	😞	😞	😊	😊	😊	😞	😊
13	😊	😊	😊	😊	😞	😞	😞	😞	😊	😊	😞	😊

7.2. Alterações das variáveis do ligante

Na dispersão C foram feitas algumas modificações, tais como a quantidade de emulsionante e o tipo de monómero estabilizador, mantendo o tipo de emulsionante para avaliar como estas alterações afetam o desempenho dos espessantes. Foram escolhidos três espessantes, designadamente os 1, 2 e 3. O critério de escolha incidiu em serem três espessantes muito utilizados na empresa. Estes apresentam o mesmo perfil reológico (Newtoniano), sendo o espessante 1 do tipo HASE e os outros do tipo HEUR.

A dispersão C tem na sua constituição os monómeros ácido metacrílico (AMA) e ácido acrílico (AA), enquanto as outras duas dispersões que sofreram alterações só contêm apenas um dos monómeros (tabela 8).

Tabela 7.5: Alterações das variáveis da dispersão 3.

Dispersão	Quantidade de emulsionante	Tipo de emulsionante	Quantidade ácido (meta)acrílico (%)
Dispersão C	1	EA	2,02 AMA 1,01 AA
Dispersão C.1	1.1	EA	3,06 AA
Dispersão C.2	1.1	EA	3,06 AMA

Tal como tinha sido feito no ponto anterior, foram adicionadas várias percentagens de espessante de forma a avaliar o comportamento.

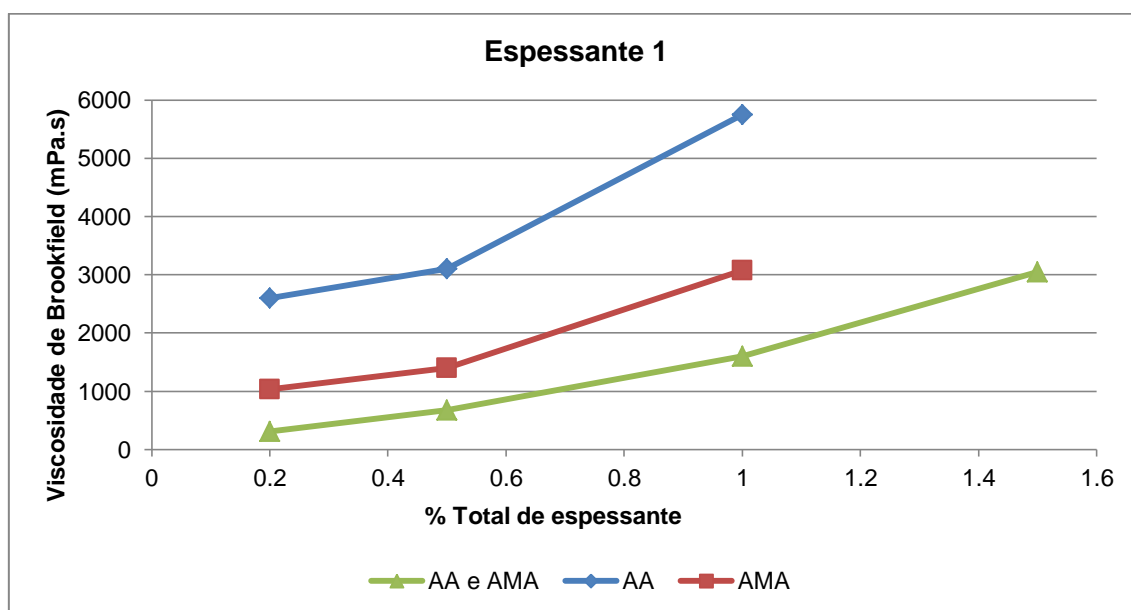


Figura 7.16: Comportamento do espessante 1 nas dispersões C, C.1 e C.2.

O espessante 1 apresenta uma maior viscosidade quando é inserido numa dispersão que tem na sua constituição apenas o monómero ácido acrílico (AA). Para atingir uma viscosidade ~3000 mPa.s é necessário para a dispersão C, uma maior quantidade de

espessante (1,5% total de espessante) enquanto para a dispersão C.1 C.2 é preciso apenas 0,5% e 1% total de espessante, respetivamente (figura 57).

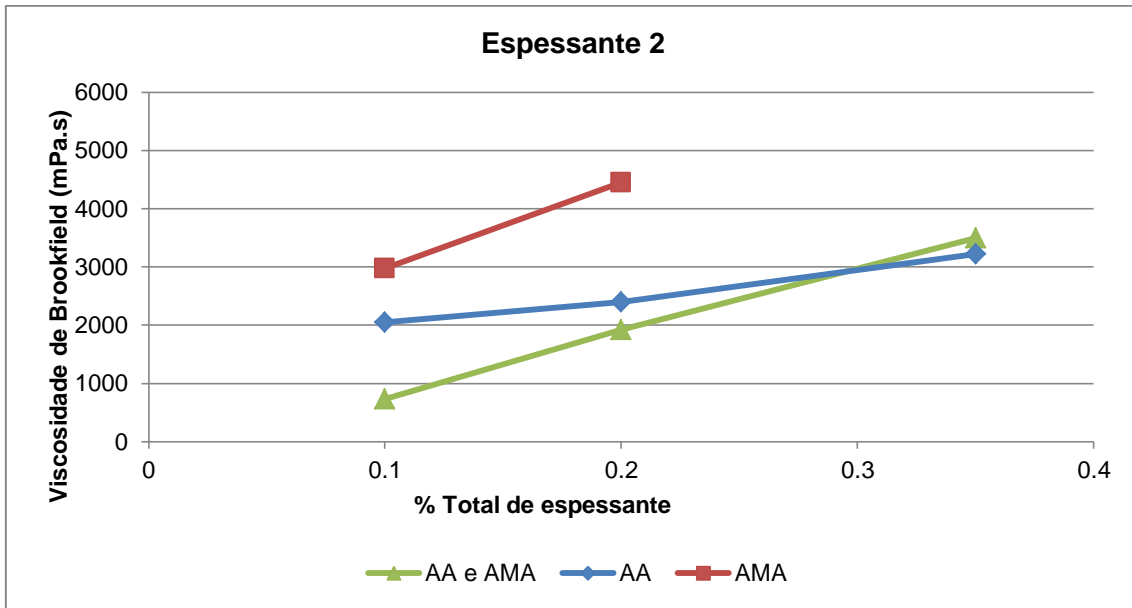


Figura 7.17: Comportamento do espessante 2 nas dispersões C, C.1 e C.2.

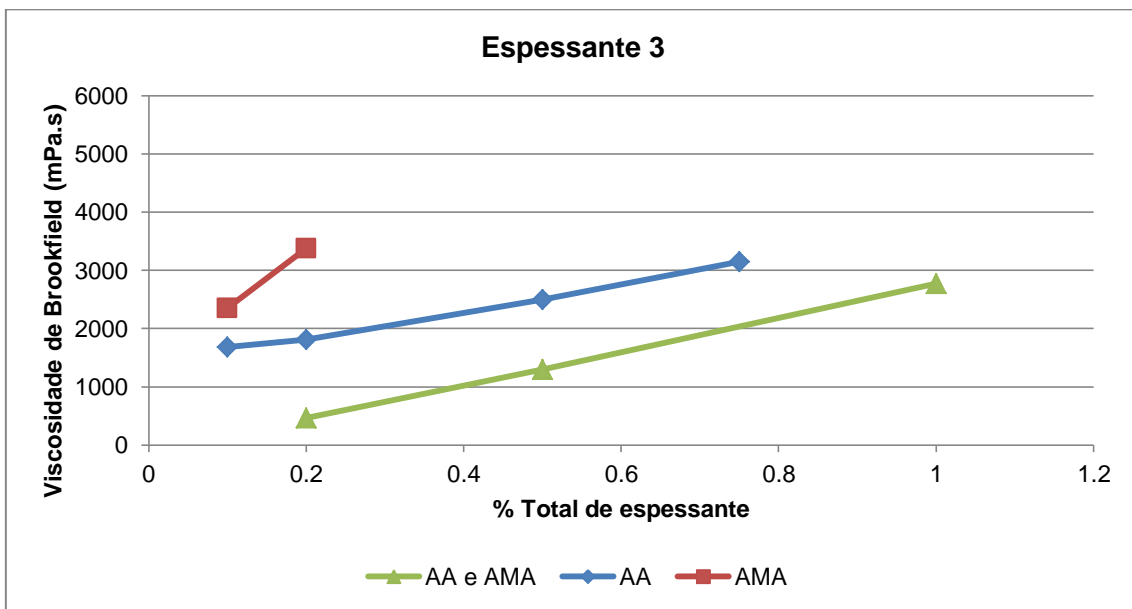


Figura 7.18: Comportamento do espessante 3 nas dispersões C, C.1 e C.2.

Os espessantes 2 e 3 apresentam uma maior associatividade quando são adicionados na dispersão que contém apenas o monómero ácido metacrílico (AMA). O espessante 2 com baixas adições atinge viscosidades dentro do intervalo desejado enquanto o espessante 3 necessita de maiores quantidades.

A dispersão C que contém os dois monómeros (AA e AMA) é a que necessita de maior quantidade de espessante para atingir uma viscosidade ~ 3000 mPa.s (figura 59). Assim, o espessante 1 é o que precisa de ser adicionado em maiores quantidades, seguido do espessante 3 e por fim o espessante 2. Assim, o espessante 2 é o que se torna mais rentável para qualquer uma destas dispersões porque atinge com pequenas % valores elevados de viscosidade.

O comportamento dos três espessantes na dispersão que contém apenas ácido acrílico (AA) é muito semelhante diferindo na quantidade de espessante necessário. Para atingir uma viscosidade ~ 3000 mPa.s o espessante 1 necessita de 0,5% total de espessante, o espessante 2 de 0,35% total de espessante e por fim o espessante 3 com uma maior quantidade, 0,75% total de espessante.

A dispersão C.2, a dispersão que contém apenas o monómero estabilizador (AMA), o espessante 1 é o que necessita de maiores quantidades (1% total de espessante) para atingir uma viscosidade ~ 3000 mPa.s. O espessante 2 e o espessante 3 necessitam de uma menor quantidade, 0,1% e 0,2%, respetivamente.

Em relação à viscosidade de Stormer, os espessantes exibem o mesmo comportamento (ver anexo C).

Comparando o comportamento dos três espessantes com a mesma percentagem de espessante adicionado (0,2%) é possível verificar que o espessante 3 na dispersão que tem apenas o monómero metacrílico (AMA) consegue atingir as três zonas do perfil reológico (Brookfield, Stormer e ICI) como é possível observar na figura 60. Tal não acontece com os outros dois espessantes (Anexo C).

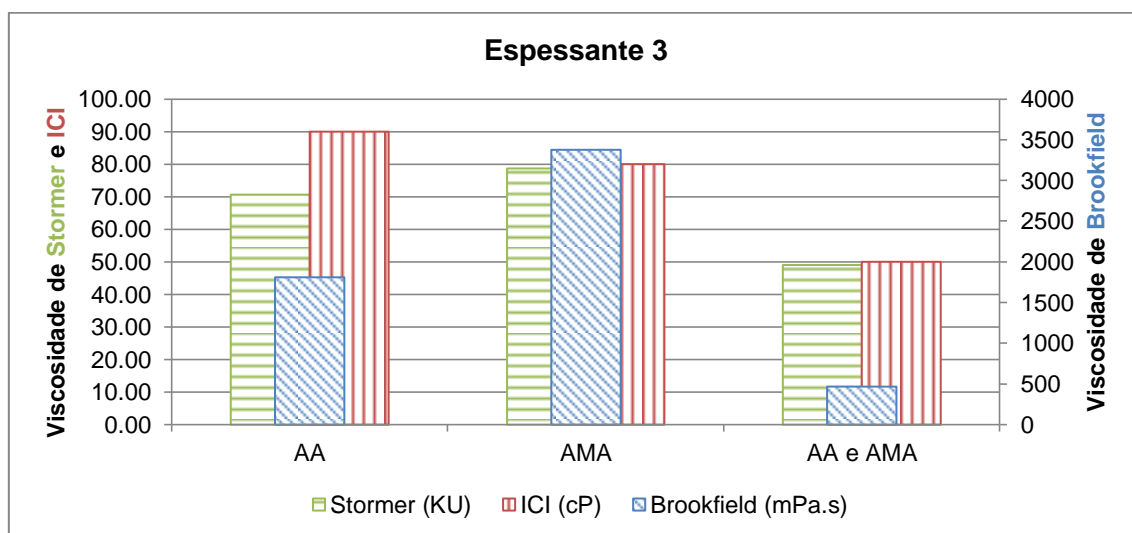


Figura 7.19: Comportamento do espessante 3 nas três zonas do perfil reológico.

- **Estabilidade**

No que diz respeito à estabilidade é necessário verificar se as alterações nas variáveis do ligante afetarão a estabilidade das dispersões com o uso destes três espessantes. Os cálculos das variações encontram-se no anexo C.

Tabela 7.6: Estabilidade das dispersões que sofreram alterações nas variáveis do ligante

Espessantes	Dispersão	Dispersão 3	
		Δ Brookfield	Δ Stormer
Espessante 1	C	☹️	😊
	C.1)	☹️	☹️
	C.2)	☹️	😊
Espessante 2	C	☹️	☹️
	C.1)	☹️	😊
	C.2)	😊	😊
Espessante 3	C	☹️	☹️
	C.1)	😊	😊
	C.2)	😊	😊

Pela tabela 9, verifica-se que para o espessante 1 com a dispersão que contém apenas como monómero estabilizador ácido acrílico, com o tempo a viscosidade sofre alterações. A dispersão que tem na sua constituição os dois monómeros apresenta uma variação de viscosidade idêntica à dispersão com apenas o monómero ácido metacrílico.

Quando a dispersão contém apenas o monómero ácido metacrílico, o uso do espessante 2 mantém a viscosidade estável ao longo do tempo. As alterações nas variáveis do ligante 3 fizeram com que a viscosidade desta dispersão permaneça estável com o espessante 3.

7.3. Produção de esmaltes aquosos

Os esmaltes aquosos são caracterizados por apresentarem elevados brilhos, propriedade que é afetada por muitos fatores mas essencialmente pelo espessante usado. O tipo de espessantes usados neste estudo são os que mais se adequam para formular produtos brilhantes.

Para a produção de esmaltes foram usados os mesmos três espessantes do ponto anterior, mas com duas concentrações (0,33% e 0,67% total de espessante). A dispersão usada para a produção de esmaltes foi a dispersão A.

Tabela 7.7: Viscosidades dos esmaltes aquosos.

Métodos de ensaio	A1	A2	A3	B1	B2	B3
Brookfield (mPa.s)	770	1480	1150	1850	3325	2925
Stormer (KU)	66.8	83.8	71,0	85.0	101.4	90.6
ICI (cP)	110	118	140	170	320	240

O espessante 2 vai conferir maiores viscosidades em relação aos outros dois espessantes, tal como já se tinha verificado no ponto 7.1. na figura 44. Com a produção de esmaltes foi possível verificar que os outros constituintes da tinta vão influenciar de forma pouco significativa e apesar de apresentarem maiores viscosidades o comportamento dos espessantes segue a mesma tendência.

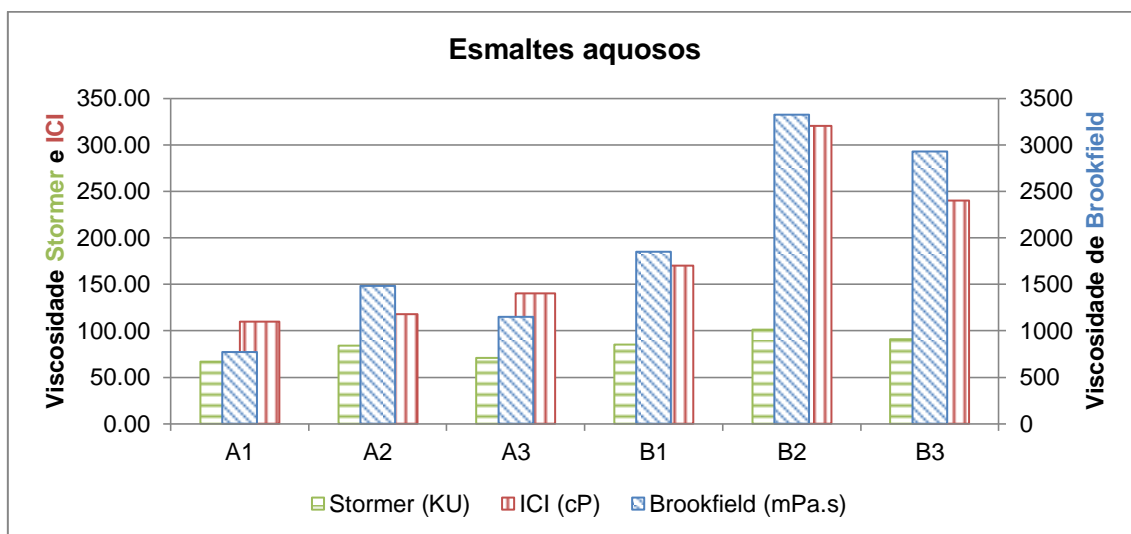


Figura 7.20: Viscosidades dos esmaltes aquosos

O brilho especular é uma característica muito importante neste tipo de revestimento (esmalte). Esta característica corresponde à intensidade de luz refletida. A medição do brilho pode ser feita em três ângulos distintos da luz incidente (20° , 60° e 85° relativamente à perpendicular) consoante o seu tipo, sendo que nos esmaltes de alto brilho a medição é efetuada com os ângulos 20° e 60° .

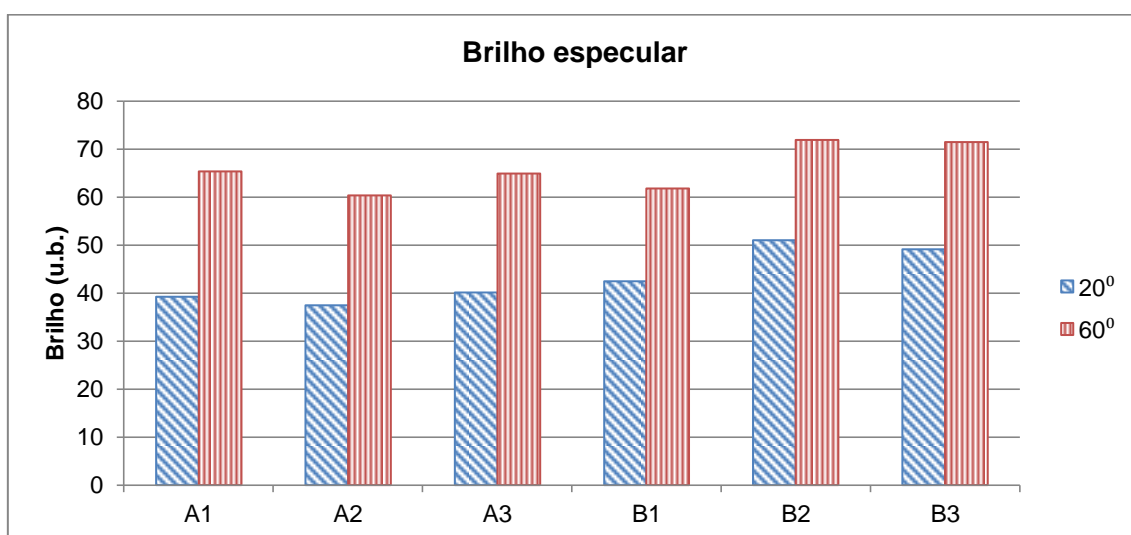


Figura 7.21: Resultados de brilho especular

Como se pode ver na figura 62, o nível de brilho especular com o ângulo de 20° e de uma forma geral ≥ 40 unidades de brilho (u.b.). Contudo, os esmaltes são considerados brilhantes quando exibem um brilho ≥ 60 u.b. a 60°. Todos os esmaltes produzidos apresentam um brilho ≥ 60 u.b, o que vai de encontro à definição de esmalte brilhante pelo que os espessantes usados são adequados para a produção de produtos brilhantes, tais como os esmaltes.

Outra característica, e não menos importante, que é afetada pelos espessantes é a aplicabilidade. Todos os esmaltes produzidos apresentam uma boa aplicabilidade.

8. Conclusão

O trabalho realizado teve como principal objetivo o estudo do comportamento dos espessantes em dispersões aquosas.

Dos resultados obtidos é importante referir que as formulações dos espessantes são muito protegidas pelos fabricantes tornando difícil por vezes tirar conclusões mais específicas de alguns resultados.

No que diz respeito às dispersões homogêneas, estas apresentam diferentes TMFF e quantidades de emulsionantes diferentes. Com este estudo verificou-se que neste caso estes parâmetros não têm uma grande influência no comportamento dos espessantes em termos de viscosidade, sendo que estes apresentam um comportamento similar nestas dispersões. O fator principal que difere entre elas é a quantidade necessária de espessante para atingir a viscosidade no intervalo pretendido.

Tanto nas dispersões homogêneas como heterogêneas, os espessantes pseudoplásticos do tipo acrílico (ASE e HASE) são os que apresentam menor poder de associatividade com as dispersões, sendo que estas necessitam de maiores quantidades, à exceção do espessante 8 que apresenta um comportamento mais semelhante aos espessantes do tipo HEUR. Uma das vantagens destes espessantes é que permitem fazer um controlo da viscosidade ao longo do tempo com a garantia de que estes não vão aumentar bruscamente a viscosidade, mas por outro lado tornam o processo mais dispendioso.

De todos os espessantes pseudoplásticos em estudo, o espessante 10 é aquele que apresenta menor associatividade com todas as dispersões, sendo necessário grandes quantidades de espessante.

Em relação aos espessantes newtonianos, no que diz respeito ao poder de associatividade o comportamento depende da dispersão. Na dispersão A, o espessante que apresenta menor poder de associatividade é o espessante 3 enquanto na dispersão C, dispersão E e dispersão F é o espessante 1. Na dispersão B e dispersão D, os espessantes 1,2,3 e 6 além de apresentarem um comportamento semelhante são aqueles que apresentam menor poder de associatividade em ambas as dispersões. Assim o espessante 4 e o espessante 5 são os que apresentam maior poder de associatividade com todas as dispersões.

Os espessantes do tipo HEUR são os que mais conferem corpo à dispersão, ou seja, com pequenas quantidades de espessante atingem-se viscosidades mais elevadas. São os espessantes HEUR que apresentam também maior poder de associatividade. Entre estes destacam-se o espessante 4 e o espessante 5 (espessantes newtonianos) e dentro dos pseudoplásticos os espessantes 11, 12 e 13.

Nas dispersões heterogêneas tanto os espessantes newtonianos como os espessantes pseudoplásticos apresentam a mesma tendência. Este facto pode ser explicado por todas elas apresentarem a mesma quantidade de emulsionante e o mesmo TMFF sendo que a diferença está na viscosidade inicial da dispersão que afeta a % total de espessante necessária.

No que diz respeito à estabilidade das amostras concluiu-se que a dispersão A, dispersão B e dispersão E com o uso destes espessantes são as mais estáveis ao armazenamento. A dispersão F é a que apresenta pior estabilidade uma vez que nenhum dos espessantes usados confere características favoráveis. O mesmo acontece com as dispersões C e D.

Nos casos estudados, verificou-se ainda que quando é alterada na dispersão a quantidade de emulsionante e o tipo de monómero estabilizador, com a adição dos espessantes, estas vão apresentar viscosidades mais elevadas. O espessante acrílico, espessante 1, apresenta maiores viscosidades quando adicionado à dispersão que contém apenas o monómero estabilizador ácido acrílico. No caso dos espessantes HEUR estes espessam mais as dispersões que contém apenas o monómero estabilizador ácido metacrílico.

Por fim, com a produção de esmaltes verificou-se que os outros constituintes da tinta vão influenciar a viscosidade de forma pouco significativa. O comportamento dos espessantes segue a mesma tendência do que quando adicionados apenas nas dispersões, o que valida o estudo feito. Todos os esmaltes produzidos apresentam um brilho ≥ 60 u.b no ângulo de 60° , podendo assim concluir que os espessantes usados são adequados para a produção de produtos brilhantes, tais como os esmaltes.

No futuro seria interessante estudar o efeito destes espessantes em dispersões com variações mais significativas a nível de quantidade de emulsionante e monómeros estabilizadores.

9. Bibliografia

- [1] "www.resiquimica.pt," [Online]. [Acedido em Outubro 2013].
- [2] "Manual de acolhimento a novos colaboradores", Resiquímica, 2011.
- [3] S. Carvalho, A. Pelado e J. Carvalho, "Curso de química aplicado à fábrica dispersões", Resiquímica, 1993.
- [4] A. M. Ramos, Apontamentos da disciplina Ciência dos Polímeros, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2012.
- [5] E. F. Lucas, B. G. Soares e E. E. C. Monteiro, ""Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica", [Online]. [Acedido em 2014].
- [6] "Tintas Plásticas para Construção Civil", Resiquímica, 2001.
- [7] D. Beyer, "Comprehensive Handbook on Emulsion Polymerization and Film Formation", Clariant, 1991.
- [8] C. Chern, "Emulsion polymerization mechanisms and kinetics", New Jersey: Progress in Polymer Science, 2006.
- [9] A. P. d. tintas. [Online]. Available: <http://www.aptintas.pt/breveHistoriaTintas.aspx>. [Acedido em Outubro 2013].
- [10] [Online]. Available: <http://atalpintura.blogspot.pt/p/historia-das-tintas.html>. [Acedido em Outubro 2013].
- [11] "NP 41- 1982 - "Tintas e vernizes. Terminologia. Definições"".
- [12] J. L. Nogueira, "Nocões básicas de Tintas e vernizes", Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto: ARCP- Associação Rede Competência em Polímeros, 2008.
- [13] R. Talbert, "Paint Technology Handbook", CRC Press, 2008.
- [14] M. I. E. Marques e M. P. Rodrigues, "Tintas, vernizes e revestimentos por pintura para a construção civil" 3ª Edição, Lisboa: LNEC, 1990.
- [15] ""Practical Guide to Rheology Modifiers", [Online]. Available: <http://www.dispersions-pigments.basf.com>. [Acedido em Janeiro 2014].
- [16] C. Jesus, "Estudo de reologia em tintas aquosas", Horquim, Representações, Lda, 2000.
- [17] H. A. Barnes, "Handbook of Rheology", University of Wales, 2000.
- [18] J. Koleske, "Paints and Coatings Testing Manual", Philadelphia: Gardner, BYK 14th Edition, 1995.
- [19] A. A. Tracton, "Coatings Technology Handbook", 3 rd Edition CRC Press, 2006.

[20] L. J. Calbo, "Handbook of coatings additives", New York: Marcel Dekker, Inc, 1992.

10. Anexos

10.1. Anexo A

- Comparação das viscosidades de Stormer dos espessantes newtonianos e pseudoplásticos

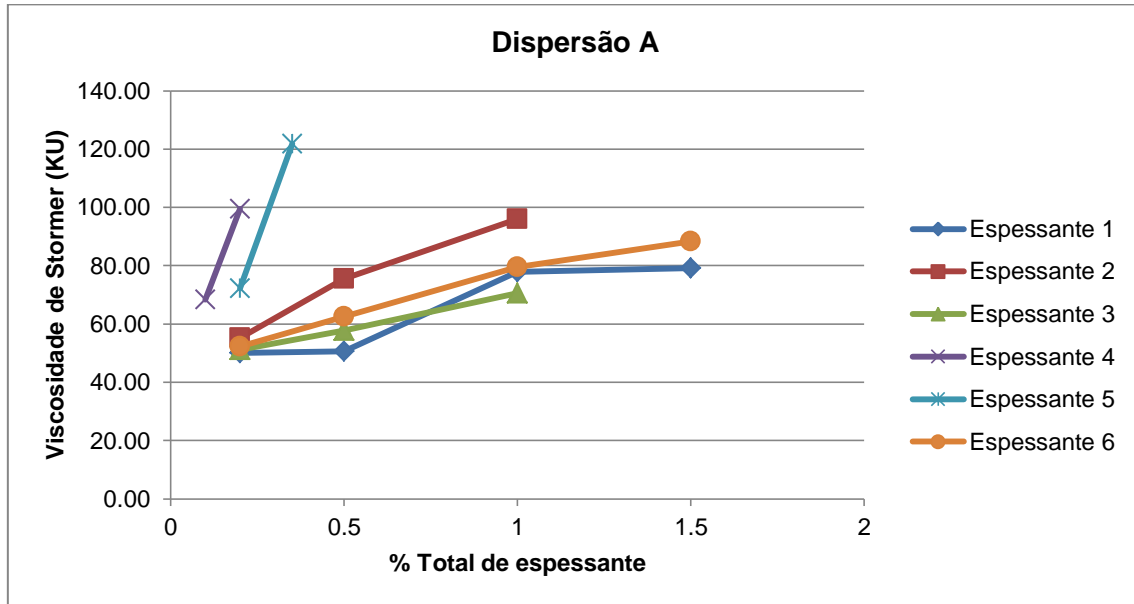


Figura A.1: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão A.

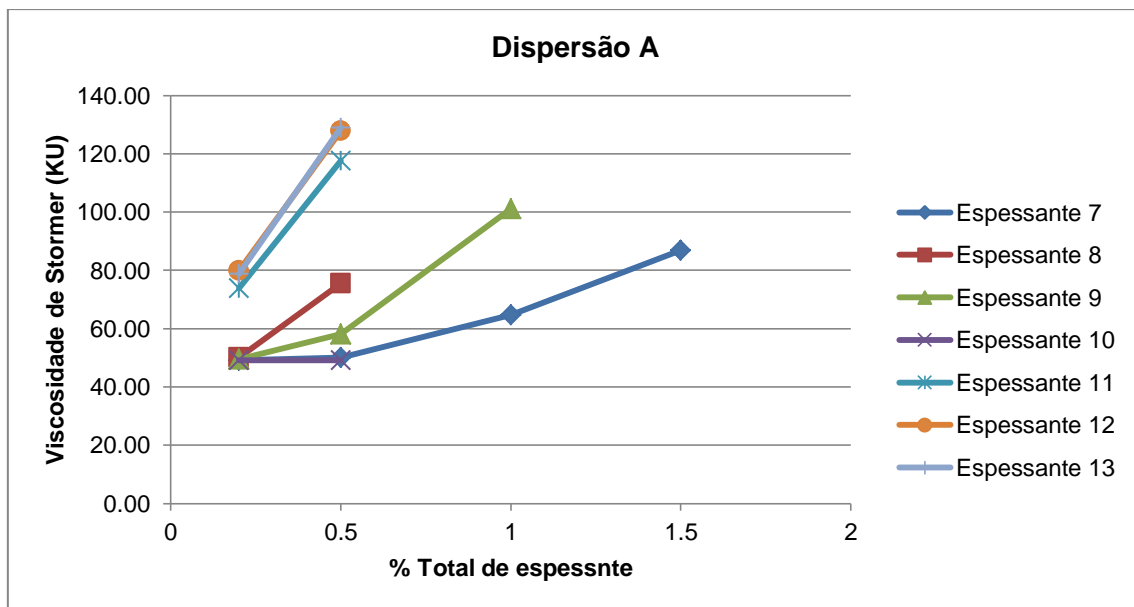


Figura A.2: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão A.

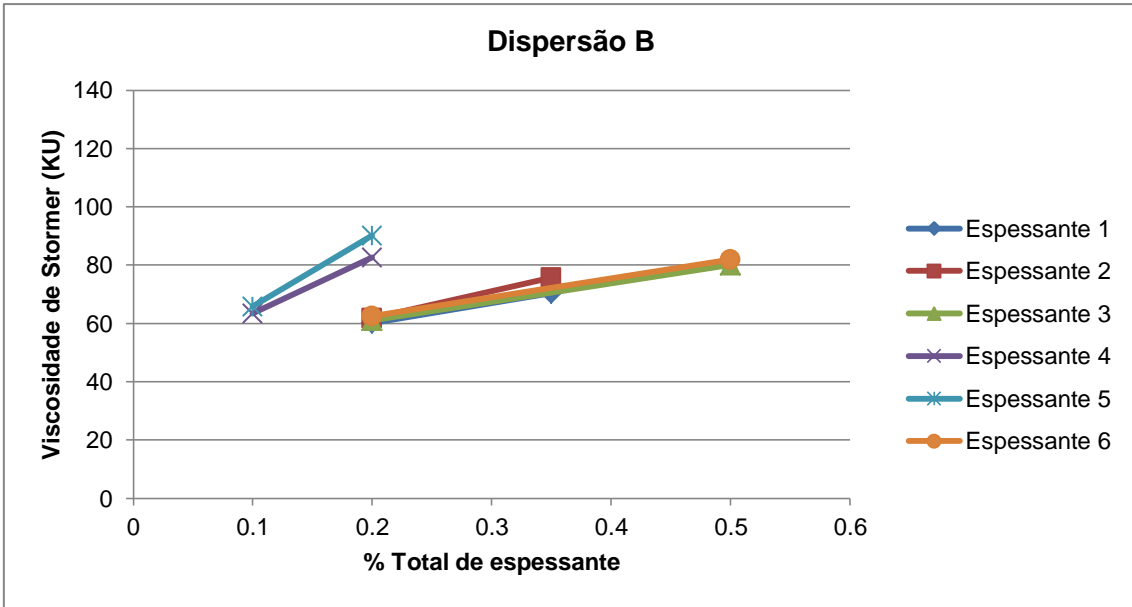


Figura A.3: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão B.

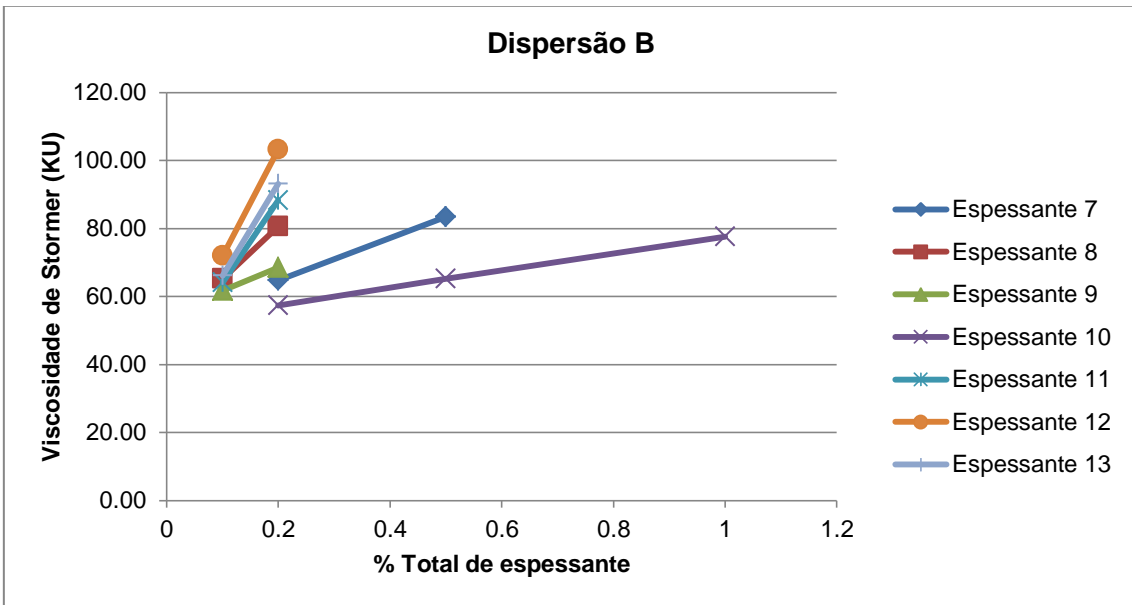


Figura A.4: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão B.

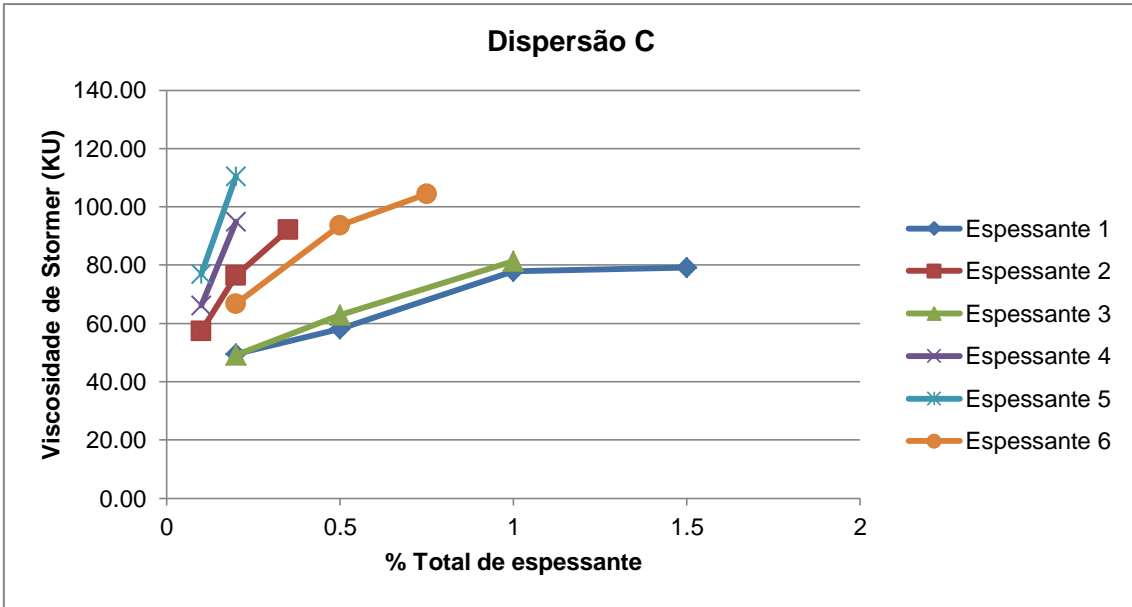


Figura A.5: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão C.

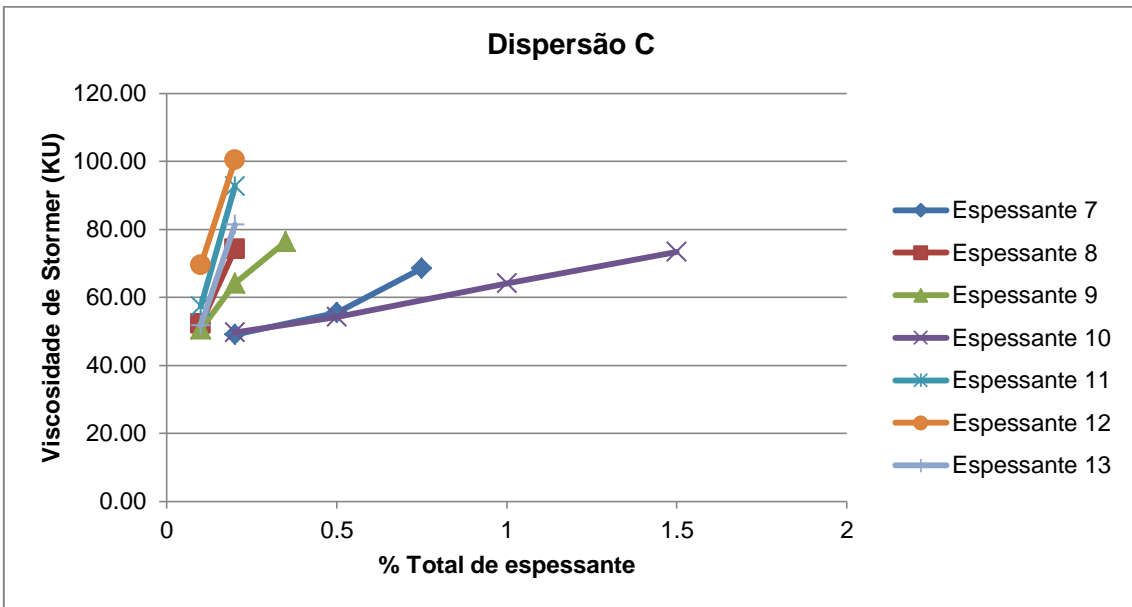


Figura A.6: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão C.

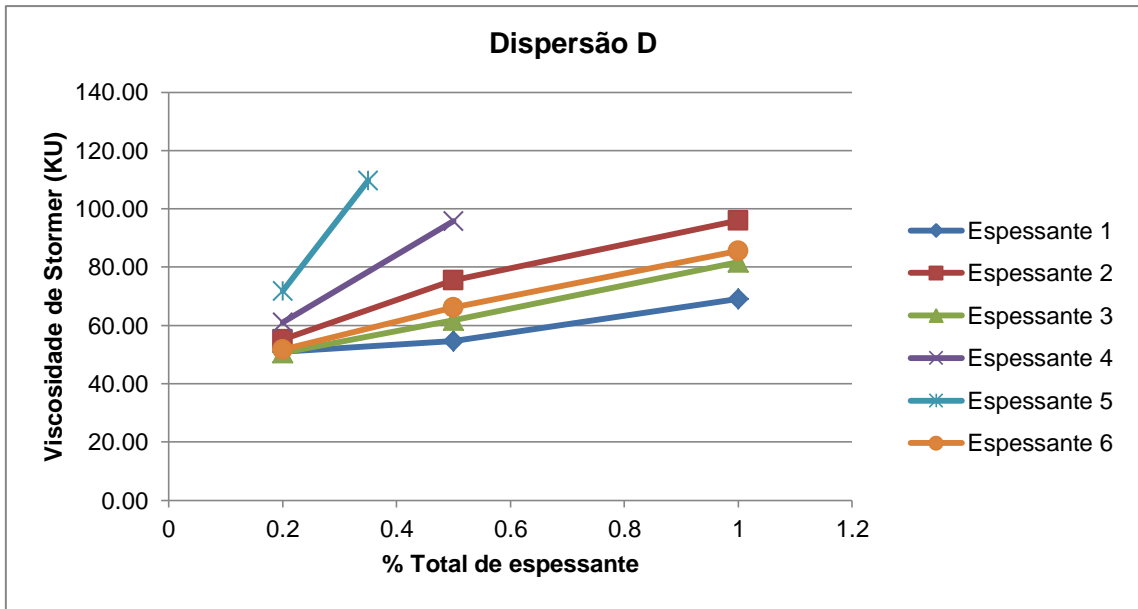


Figura A.7: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão D.

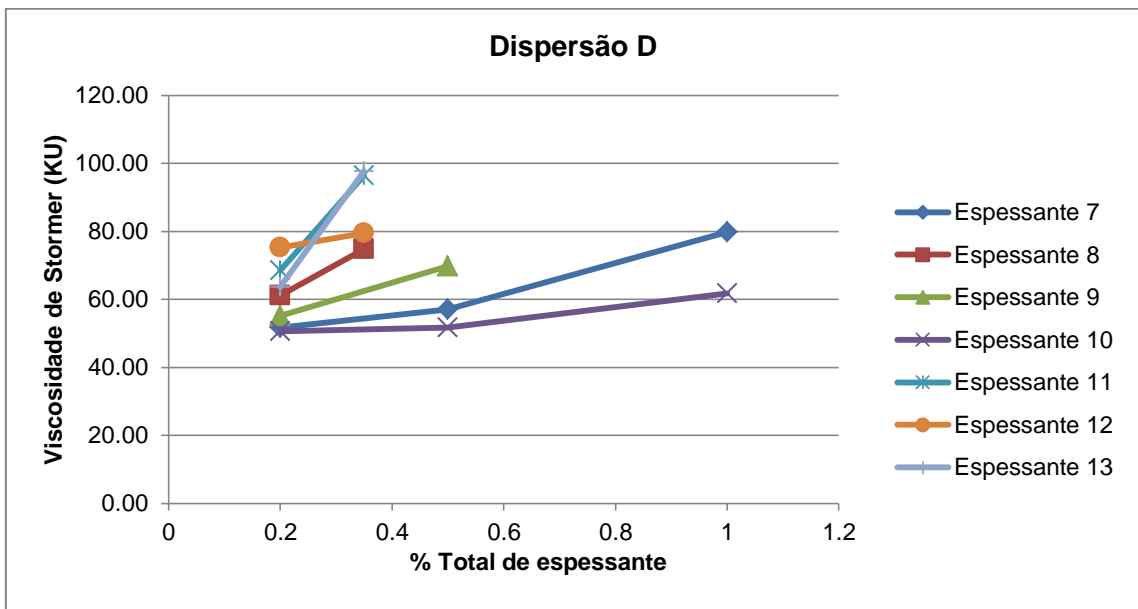


Figura A.8: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão D.

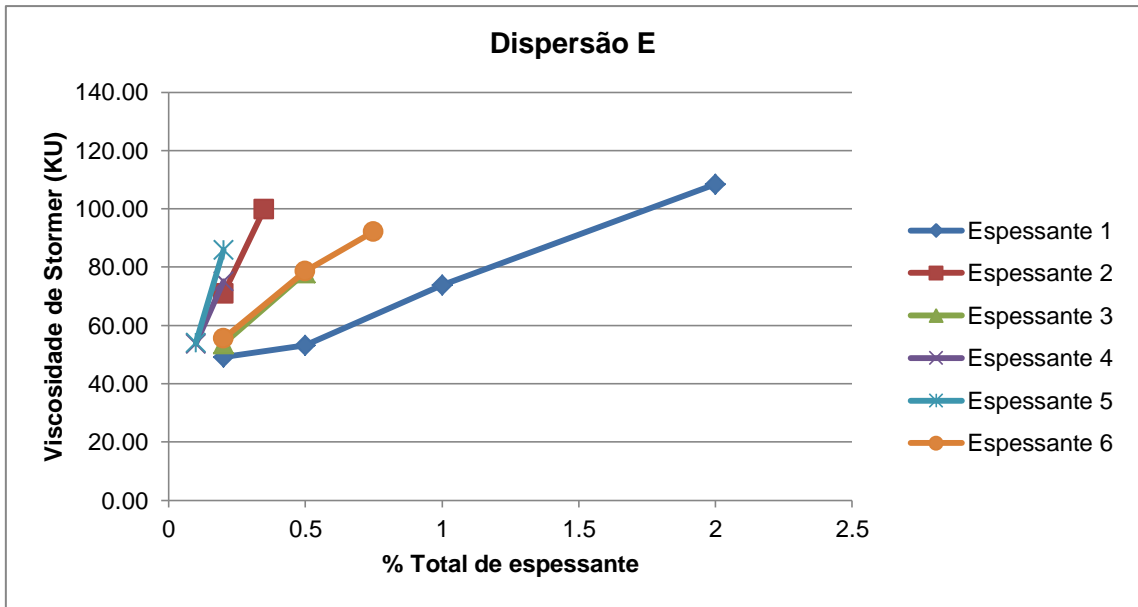


Figura A.9: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão E.

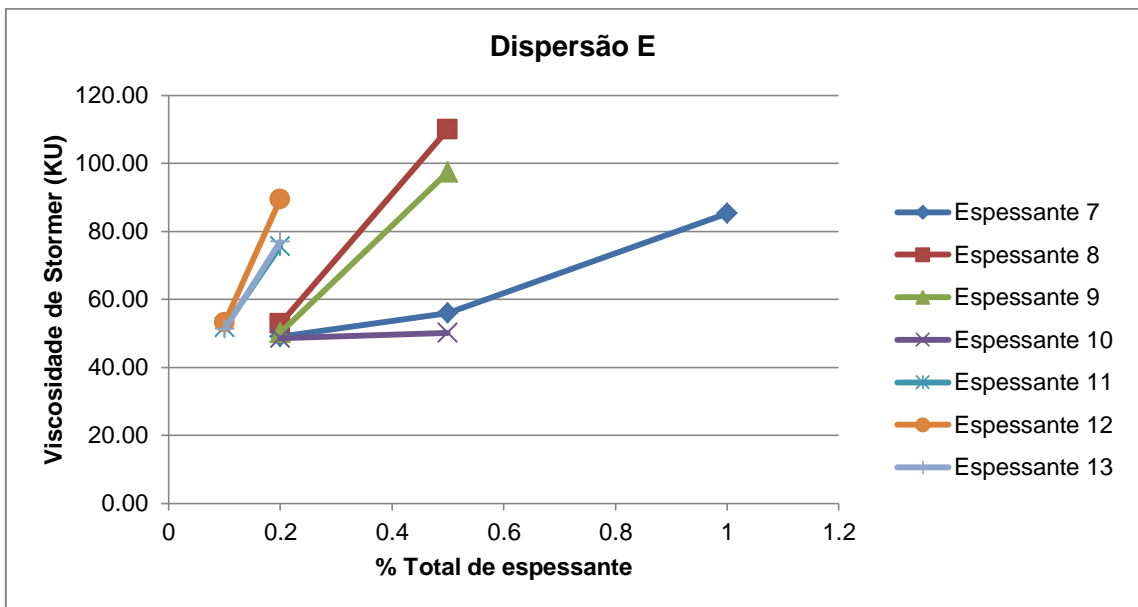


Figura A.10: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão E.

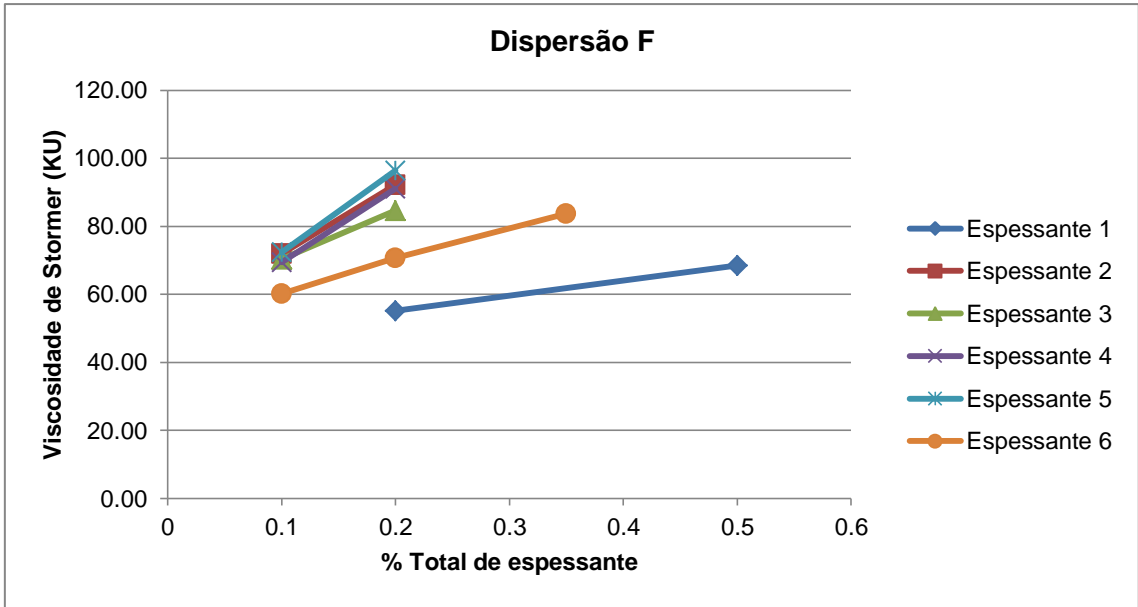


Figura A.11: Comportamento dos espessantes newtonianos na dispersão F.

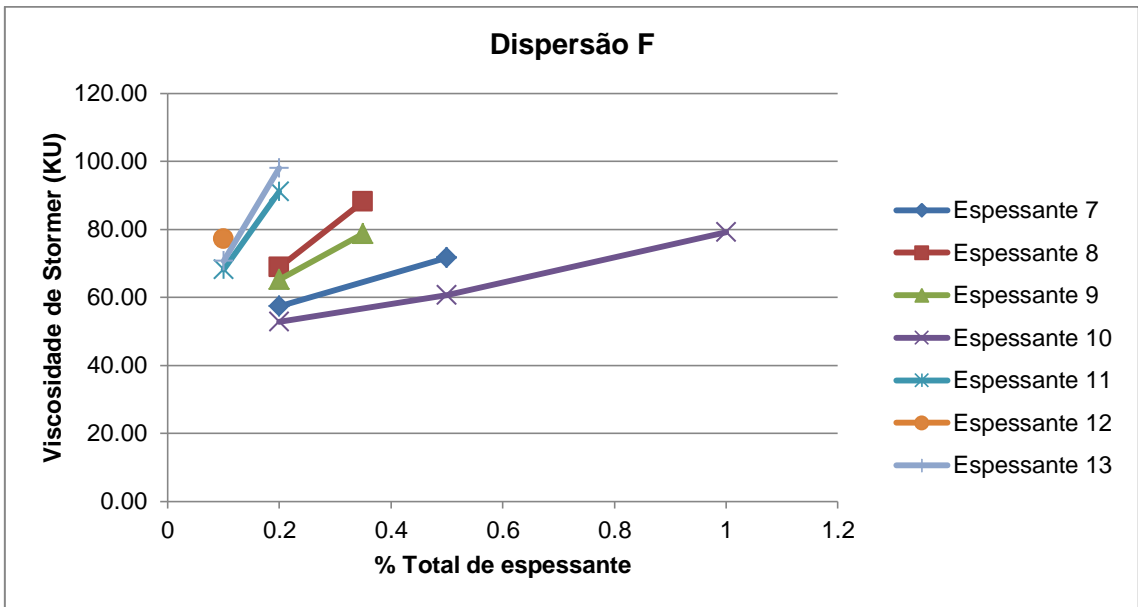


Figura A.12: Comportamento dos espessantes pseudoplásticos na dispersão F.

10.2. Anexo B

Tabela B.1: Cálculos da variação da estabilidade a 50°C na dispersão A.

Dispersão A						
Espessantes	Inicial		Estabilidade a 50°C		Variação	
	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Δ Brookfield	Δ Stormer
1	2550	66,79	2200	64,08	-13,73	-4,06
2	3200	95,92	2675	95,55	-16,41	-0,38
3	1500	70,65	1090	67,52	-27,33	-4,42
4	4200	99,57	3275	97,01	-22,02	-2,57
5	12100	121,73	9700	120,66	-19,83	-0,87
6	2700	88,31	2150	86,49	-20,37	-2,06
7	5750	86,90	7900	92,11	37,39	6,00
8	32750	144,56	33250	147,07	1,53	1,74
9	6250	101,20	5450	97,74	-12,80	-3,41
10	2000	66,79	1240	64,71	-38,00	-3,12
11	8850	117,64	7850	113,58	-11,30	-3,45
12	10700	127,86	9300	125,95	-13,08	-1,49
13	14100	128,87	11800	125,35	-16,31	-2,73

Tabela B.2: Cálculos da variação da estabilidade a 50°C na dispersão B.

Dispersão B						
Espessantes	Inicial		Estabilidade a 50°C		Variação	
	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Δ Brookfield	Δ Stormer
1	2800	70.34	2625	69.40	-6.25	-1.33
2	2250	75.75	2150	74.40	-4.44	-1.79
3	2700	80.13	2625	79.40	-2.78	-0.91
4	3125	82.63	3200	83.26	2.40	0.76
5	5450	90.23	5700	92.16	4.59	2.14
6	2725	81.90	2750	83.46	0.92	1.91
7	5300	83.46	4200	80.13	-20.75	-4.00
8	5100	80.55	3700	78.88	-27.45	-2.07
9	2500	68.46	1975	66.79	-21.00	-2.44
10	3950	77.63	3725	77.11	-5.70	-0.67
11	5050	88.26	4900	88.47	-2.97	0.24
12	7900	103.23	7100	103.73	-10.13	0.49
13	6450	93.08	5400	91.05	-16.28	-2.18
14	8200	89.92	8450	92.22	3.05	2.55
15	3800	89.92	3925	92.22	3.29	2.55

Tabela B.3: Cálculos da variação da estabilidade a 50°C na dispersão C.

Dispersão C						
Espessantes	Inicial		Estabilidade a 50°C		Variação	
	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Δ Brookfield	Δ Stormer
1	3050	79.09	2000	75.54	-34.43	-4.48
2	3500	92.16	1600	75.23	-54.29	-18.37
3	2775	81.28	1875	70.33	-32.43	-13.46
4	1450	66.17	840	56.47	-42.07	-14.65
5	2750	76.90	1380	62.52	-49.82	-18.70
6	6150	104.44	5600	99.16	-8.94	-5.05
7	3100	68.46	2550	66.79	-17.74	-2.44
8	3200	74.19	5750	86.69	79.69	16.85
9	3000	76.38	4550	89.72	51.67	17.48
10	2850	73.36	2425	72.21	-14.91	-1.56
11	1075	57.31	640	51.68	-40.47	-9.82
12	2050	69.40	1290	62.20	-37.07	-10.36
13	3450	81.276	2500	72.41	-27.54	-10.90
14	5200	79.61	2325	66.79	-55.29	-16.10
15	4400	94.51	2825	83.46	-35.80	-11.69

Tabela B.4: Cálculos da variação da estabilidade a 50°C na dispersão D.

Dispersão D						
Espessantes	Inicial		Estabilidade a 50°C		Variação	
	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Δ Brookfield	Δ Stormer
1	2725	69.08	910	58.98	-66.61	-14.63
2	2150	79.37	2600	85.86	20.93	8.17
3	2275	81.69	3275	89.61	43.96	9.69
4	4500	95.82	5500	105.86	22.22	10.49
5	7900	109.82	11700	123.13	48.10	12.12
6	2500	85.65	3175	91.07	27.00	6.33
7	5000	79.82	4025	78.36	-19.50	-1.83
8	2900	74.71	1510	67.83	-47.93	-9.21
9	2000	69.71	1190	66.79	-40.50	-4.19
10	1875	61.79	660	53.14	-64.80	-14.00
11	5250	96.43	6150	103.73	17.14	7.58
12	2325	79.40	2900	86.28	24.73	8.66
13	6050	97.64	7300	108.10	20.66	10.71
14	1550	65.13	2050	68.77	32.26	5.60
15	4100	97.54	4850	104.65	18.29	7.28

Tabela B.5: Cálculos da variação da estabilidade a 50°C na dispersão E.

Dispersão E						
Espessantes	Inicial		Estabilidade a 50°C		Variação	
	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Δ Brookfield	Δ Stormer
1	6050	108.50	5200	110.53	-14.05	1.87
2	5850	99.77	4650	95.41	-20.51	-4.37
3	2100	78.15	2500	81.48	19.05	4.27
4	2075	75.23	1640	71.58	-20.96	-4.85
5	3775	85.86	4075	88.25	7.95	2.79
6	3400	92.11	3725	94.19	9.56	2.26
7	5750	85.24	5450	86.48	-5.22	1.47
8	13600	109.92	41000	148.88	201.47	35.45
9	5700	97.34	12100	122.22	112.28	25.57
10	4400	87.84	2550	82.42	-42.05	-6.17
11	2550	75.55	2375	73.35	-6.86	-2.90
12	5350	89.32	4950	91.59	-7.48	2.54
13	2950	76.90	2250	71.27	-23.73	-7.32

Tabela B.6: Cálculos da variação da estabilidade a 50°C na dispersão 6.

Dispersão 6						
Espessantes	Inicial		Estabilidade a 50°C		Variação	
	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Δ Brookfield	Δ Stormer
1	2150	68.46	870	59.39	-59.53	-13.24
2	5750	92.16	3775	88.05	-34.35	-4.46
3	3100	84.61	2075	76.90	-33.06	-9.11
4	5450	91.05	3150	85.44	-42.20	-6.15
5	7400	96.43	5350	88.81	-27.70	-7.89
6	3100	83.78	1720	76.07	-44.52	-9.20
7	2250	71.59	1540	66.79	-31.56	-6.70
8	5100	88.05	3550	82.21	-30.39	-6.63
9	3550	78.67	1470	73.04	-58.59	-7.15
10	4600	79.09	2700	71.27	-41.30	-9.88
11	6700	91.05	4500	84.40	-32.84	-7.30
12	3050	77.11	1790	69.71	-41.31	-9.59
13	8400	97.95	6150	89.02	-26.79	-9.12

10.3. Anexo C

- Gráficos das viscosidades de Stormer relativamente às dispersões que sofreram alterações nas variáveis do ligante.

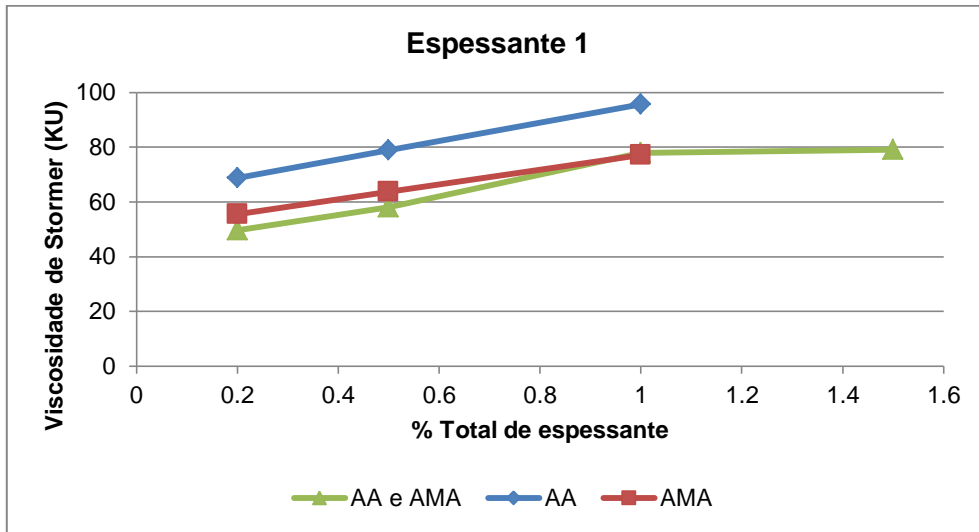


Figura C.1: Comportamento do espessante 1 nas dispersões C, C.1) e C.2).

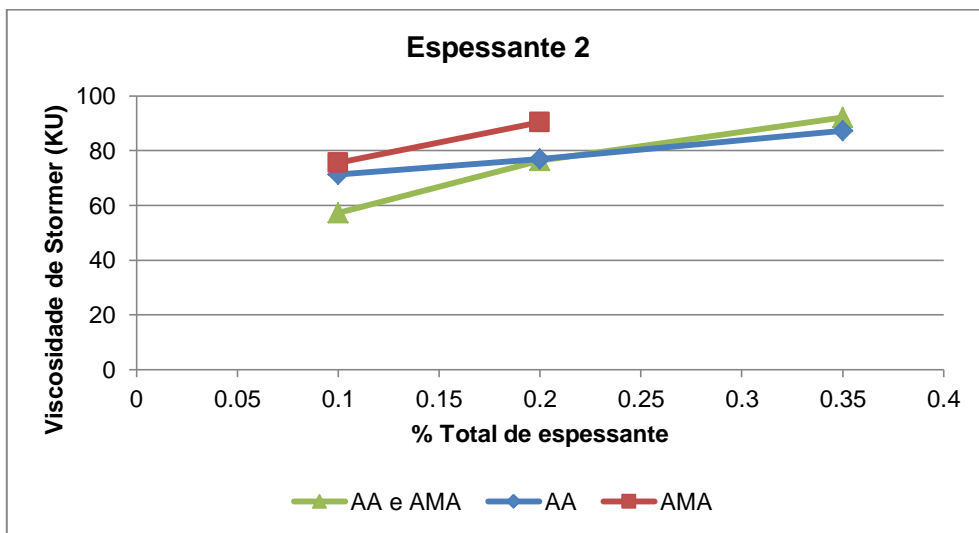


Figura C.2: Comportamento do espessante 2 nas dispersões C, C.1) e C.2).

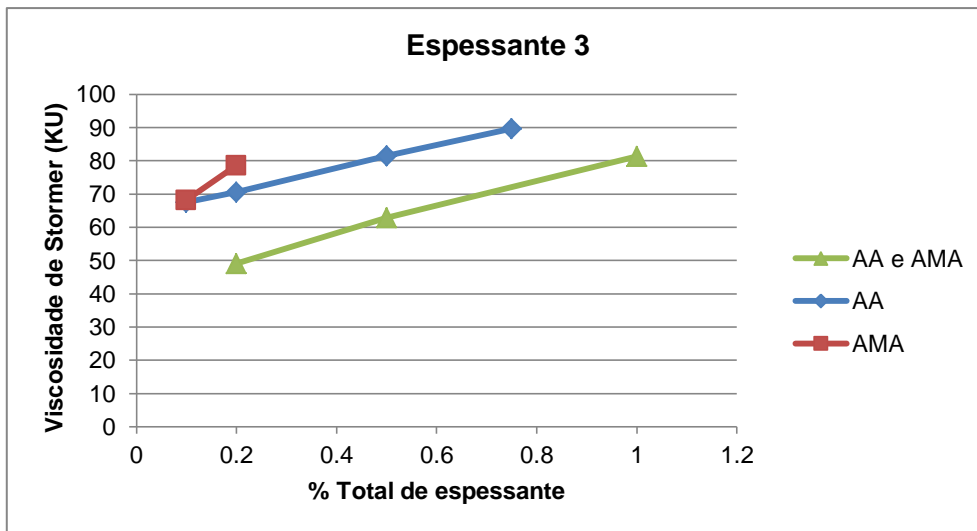


Figura C.3: Comportamento do espessante 3 nas dispersões C, C.1) e C.2).

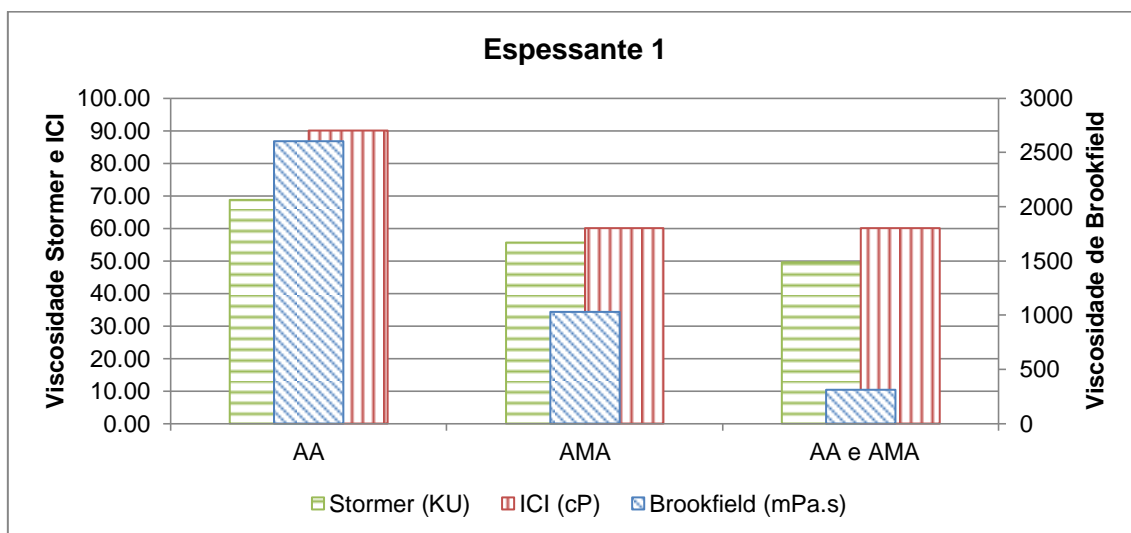


Figura C.4: Comportamento do espessante 1 nas três zonas do perfil reológico.

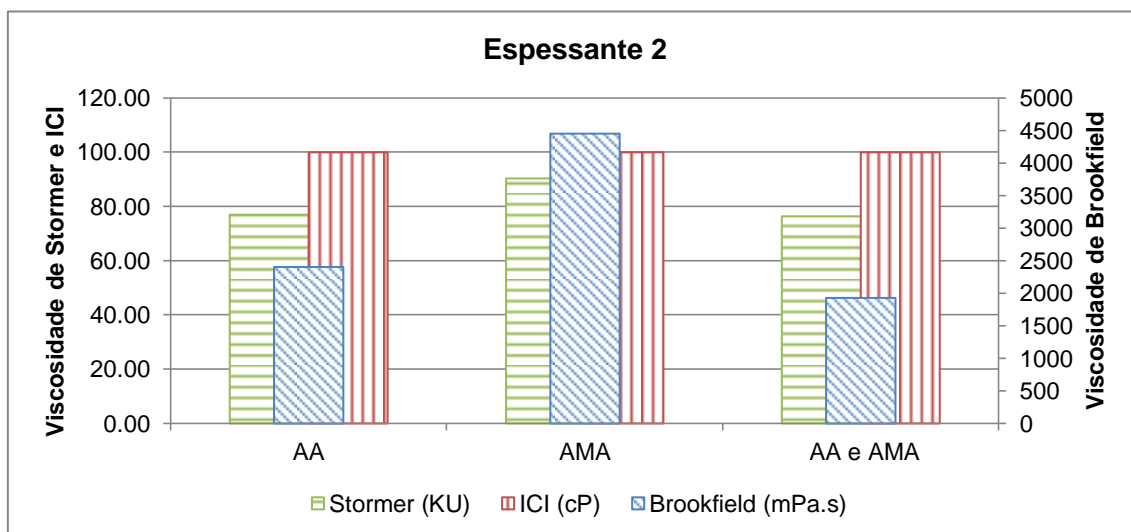


Figura C.5: Comportamento do espessante 2 nas três zonas do perfil reológico.

- Estabilidade a 50°C

Tabela C.1: Cálculos da variação da estabilidade a 50°C

Espessante	Dispersão	Inicial		Estabilidade a 50°C		Variação (%)	
		Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Brookfield (mPa.s)	Stormer (KU)	Δ Brookfield	Δ Stormer
1	C	3050	79,09	2000	79,61	-34,43	0,66
	C.1)	5750	95,55	3050	84,1936	-46,96	-11,89
	C.2)	3150	77,10	1720	78,3584	-45,40	1,62
2	C	3500	92,16	1600	75,23	-54,29	-18,37
	C.1)	2400	76,90	93,5	79,4004	-96,10	3,25
	C.2)	4450	90,34	3750	86,0692	-15,73	-4,73
3	C	2775	81,28	1875	70,34	-32,43	-13,46
	C.1)	3150	89,61	3250	92,43	3,17	3,14
	C.2)	3375	78,67	3300	77,84	-2,22	-1,06

