

 M 2020

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ESTUDO REOLÓGICO DE PRODUTOS DECORATIVOS DURANTE O PROCESSO DE APLICAÇÃO

DANIELA MARISOL SANTOS DA SILVA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Estudo Reológico de Produtos Decorativos
Durante o Processo de Aplicação***

Dissertação de Mestrado

de

Daniela Marisol Santos da Silva

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

Realizado em

CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A.



CIN - CORPORAÇÃO INDUSTRIAL DO NORTE, S.A.

Orientador na FEUP: Prof. Manuel Alves

Orientador na CIN: Eng. Florisa Pereira



Departamento de Engenharia Química

outubro de 2020

Agradecimentos

A todas as pessoas que contribuíram para a realização desta dissertação, gostaria de expressar aqui o meu agradecimento.

Começando pelos meus pais pelo apoio e incentivo em todos os objetivos a que me proponho e por sempre acreditarem em mim.

À minha irmã, gostaria de agradecer por tudo o que faz por mim, todo o apoio e por ser o meu modelo a seguir.

Ao centro I&D da CIN - Corporação Industrial do Norte S.A., pela oportunidade de desenvolver a minha dissertação de mestrado e por todo o apoio e recursos disponibilizados.

À minha orientadora empresarial, a Eng.^a Florisa Pereira, pelo tempo disponibilizado no acompanhamento do meu trabalho, pelo apoio e paciência durante a realização do projeto, pela disponibilidade e por toda a ajuda oferecida.

À Eng.^a Inês, Eng.^a Filomena, Dr.^a Iracema e Eng.^a Fernanda por todo o tempo, apoio e partilha de conhecimentos prestados durante a realização do trabalho.

A todas as pessoas que trabalham no centro de I&D pela forma acolhedora que me receberam, pelo apoio e partilha de conhecimentos. Um especial agradecimento à D. Fátima e à D. Júlia por todo o carinho e amizade.

Ao grupo do laboratório de decorativos, nomeadamente à Ana Catarina, Juliana, Cristiana, Manuel, Mariana e a Ana Teresa por me acolherem na equipa e no laboratório, pela partilha de conhecimentos e por estarem sempre prontos a ajudar. Um agradecimento especial ao Sr. Carlos e ao Sr. Amorim por todo o trabalho que tiveram, pela excelente boa disposição e por todos os conhecimentos que partilharam comigo.

Ao professor Manuel Alves, pela orientação, acompanhamento científico, pelos conselhos, pelas palavras de encorajamento e por todo o tempo disponibilizado para o desenvolvimento deste trabalho, um sincero obrigado.

Aos meus amigos, um enorme obrigado por tudo o que fizeram e fazem por mim, pela boa disposição, pelos memes, pelas palavras de encorajamento e por todo o apoio.

Ao meu namorado por ser um pilar para mim, pela enorme paciência para me ouvir, por todos os conselhos, pelo constante incentivo, por toda a ajuda nos momentos mais difíceis, por sempre acreditar em mim e no meu trabalho e por todas as vezes que leu a minha dissertação.

Resumo

A compreensão e controlo das propriedades reológicas têm um impacto significativo nas indústrias de tintas e esmaltes, uma vez que é feito um grande investimento económico para otimizar as propriedades reológicas dos mesmos.

O trabalho realizado nesta dissertação foi desenvolvido no centro de investigação e desenvolvimento da CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A e teve como principal objetivo o estudo das propriedades reológicas de dois produtos decorativos: tintas e esmaltes. Para isso, recorreu-se a ensaios reológicos que permitem caracterizar os fluidos de forma a prever o seu comportamento durante e após aplicação.

Com esta abordagem, foi possível relacionar as funções materiais obtidas no reómetro com os resultados obtidos a partir da aplicação prática.

Assim, este trabalho permitiu concluir que o estudo das curvas de escoamento, obtidas pelos ensaios viscométricos com taxas de corte controladas, torna-se vantajoso para conhecer os perfis reológicos dos produtos e avaliação das otimizações reológicas das tintas.

Através dos ensaios de recuperação estrutural em modo viscométrico, é possível prever o comportamento dos esmaltes antes, durante e após a sua aplicação, sendo um método adequado para prever a facilidade de aplicação e a lacagem destes. No caso das tintas para paredes, o ensaio de recuperação estrutural em modo oscilatório poderá ser o mais adequado para prever a facilidade de aplicação e o espalhamento.

A determinação da tensão de cedência seguida do cálculo da espessura crítica verificou-se ser o melhor método para estudar a tendência de escorridos que cada um dos produtos apresenta, sendo um parâmetro importante para os esmaltes.

Os ensaios reológicos em modo oscilatório permitem avaliar o comportamento viscoelástico dos materiais e a formação de salpicos das tintas durante a aplicação.

Atualmente o método mais utilizado para determinar o tempo aberto é um ensaio simples, e subjetivo, dependendo da perceção do técnico que a executa. Deste modo, desenvolveu-se um método recorrendo ao reómetro, com o objetivo de realizar determinações comparáveis, reprodutíveis e mais rigorosas que possam ser utilizadas em investigação e desenvolvimento.

Apesar dos estudos reológicos permitirem prever algumas propriedades das tintas e esmaltes, a aplicação prática dos produtos é imprescindível, uma vez que as propriedades reológicas não são as únicas a influenciar o comportamento dos produtos. Outros fatores como o tempo de secagem também têm impacto no comportamento durante e após a aplicação.

Palavras Chave: Propriedades Reológicas, Reómetro, Tintas, Esmaltes, Tempo Aberto

Abstract

Understanding and controlling rheological properties has a significant impact on coating industries, since a large economic investment is made to optimize their rheological properties.

The work carried out in this dissertation was developed at the research and development center of CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A. and had the main purpose of studying the rheological properties of two decorative products: paints and enamels. For this, rheological tests were used to characterize fluids to predict their behavior during and after application. With this approach, it was possible to relate the material functions obtained on the rheometer with the results obtained from the practical application.

Therefore, with this work it was possible to conclude that the study of the flow curves, obtained by the viscometric tests with controlled shear rates, becomes useful to know the rheological properties of the products and to evaluate the rheological optimizations of the coatings.

Through structural recovery tests in viscometric mode, it is possible to predict the behavior of enamels before, during and after their application, being an adequate method to predict their ease of application and their leveling. In the case of paints, the structural recovery test in oscillatory mode may be the most appropriate to predict these properties.

The determination of the yield stress followed by the calculation of the critical layer thickness was found to be the best method to study the tendency of products to sag, being an important parameter for enamels.

The rheological tests in oscillatory mode allow to evaluate the viscoelastic behavior of the materials and the formation of paint splatter during application.

Currently, the most used method to determine the open time is a simple and subjective test, depending on the perception of the technician who performs it. In this way, a method was developed using the rheometer, with the aim of making comparable, reproducible, and more rigorous determinations that can be used in research and development.

Although rheological studies allow to predict some properties of coatings, the practical application of the products is essential, since the rheological properties are not the only ones to influence their behavior. Other factors such as drying time also have an impact on behavior during and after application.

Keywords: Rheological Properties, Rheometer, Paints, Enamels, Open Time

Declaração

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

21 de setembro de 2020

Daniela Marisol Santos

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Contexto e Estado da Arte	3
2.1	Conceitos Básicos de Reologia	3
2.1.1	Curvas de Viscosidade e Comportamento dos Materiais	4
2.2	Modelos Reológicos Para escoamento de Fluidos Não Newtonianos.....	5
2.2.1	Modelo da Lei de Potência	5
2.2.2	Modelo de Bingham	6
2.2.3	Modelo de Casson	6
2.2.4	Modelo de Herschel-Bulkley.....	6
2.3	Reómetro Rotacional	6
2.3.1	Testes de Caracterização Reológica.....	8
2.3.2	Testes Viscométricos	9
2.3.3	Testes Oscilatórios.....	10
2.4	Comportamento Reológico das Tintas e Esmaltes	12
2.4.1	Espessantes.....	12
2.4.2	Reologia dos Produtos Decorativos Durante o Processo de Aplicação	14
3	Materiais e Métodos	15
3.1	Produtos em Estudo	15
3.2	Análise Reológica no Reómetro	16
3.2.1	Ensaio Viscométricos em Modo CSR.....	16
3.2.2	Ensaio Viscométricos de Recuperação Estrutural	17
3.2.3	Ensaio Viscométricos em Modo CSS.....	17
3.2.4	Ensaio Oscilatórios de Varrimento em Amplitude e em Frequência	17

3.3	Análise Laboratorial	18
3.3.1	Viscosidade para Altas, Intermédias e Baixas Taxas de Corte	18
3.3.2	Análise da Ocorrência de Escorridos.....	18
3.3.3	Análise do <i>Leveling</i>	19
3.3.4	Análise dos Salpicos.....	19
3.3.5	Aplicação Prática.....	20
3.4	Determinação do Tempo Aberto	20
4	Resultados e Discussão.....	22
4.1	Tintas.....	22
4.1.1	Ensaio Viscométricos em modo CSR	22
4.1.2	Ensaio de Recuperação Estrutural	24
4.1.3	Ensaio Viscométricos em modo CSS.....	25
4.1.4	Ensaio Oscilatórios.....	26
4.1.5	Avaliação Prática vs. Avaliação Reológica.....	29
4.2	Esmaltes	30
4.2.1	Ensaio Viscométricos em modo CSR	30
4.2.2	Ensaio de Recuperação Estrutural	32
4.2.3	Ensaio Viscométricos em modo CSS.....	34
4.2.4	Ensaio Oscilatórios.....	36
4.2.5	Avaliação Prática vs. Avaliação Reológica.....	38
4.3	Determinação do Tempo Aberto	40
4.3.1	Tintas.....	40
4.3.2	Esmaltes	42
5	Conclusões	44
6	Avaliação do Trabalho Realizado	45
6.1	Objetivos Realizados	45
6.2	Limitações na Execução do Trabalho	45
6.3	Outros trabalhos realizados.....	45
6.4	Trabalho Futuro	47
6.5	Apreciação Final	47

7	Referências	48
	Apêndice A - Ajuste da Reologia da Tinta TP2	50
	Apêndice B - Estudo das Condições da Fase de Estabilização (<i>Pre-shear</i>)	52
	Apêndice C - Condições dos Ensaio Realizados no Reómetro	55
	Apêndice D - Condições dos Ensaio do Tempo Aberto Realizados no Reómetro.....	58
	Apêndice E - Resultados Experimentais: Tintas.....	59
	Apêndice F - Resultados Experimentais: Esmaltes	61
	Apêndice G - Resultados Experimentais: Tempo Aberto	63
	Apêndice H - Acessório Para a Determinação do Tempo Aberto	65

Notação e Glossário

A	Área	m^2
d	Diâmetro	m
F	Força	N
g	Aceleração da gravidade	m/s^2
G^*	Módulo complexo	Pa
G'	Módulo elástico	Pa
G''	Módulo viscoso	Pa
h	Altura	m
h_s	Espessura crítica	m
k	Índice de consistência	$Pa.s^n$
n	Índice da lei de potência	-
R	Raio	m
R^2	Coefficiente de determinação	-
R_{ec}	Recuperação	%
T	Temperatura	$^{\circ}C$
t	Tempo	s
t^*	Tempo no instante	s
t_{aberto}	Tempo aberto	s
v	Velocidade	m/s
x	Espaçamento	m

Letras gregas

$\dot{\gamma}$	Taxa de corte ou de deformação	s^{-1}
$\gamma_{máx}$	Deformação máxima	-
$\tau_{máx}$	Tensão de corte máxima	Pa
δ	Ângulo de fase	rad
η	Viscosidade	$Pa.s$
η^*	Viscosidade dinâmica ou complexa	$Pa.s$
η_{final}	Viscosidade no tempo considerado	$Pa.s$
$\eta_{inicial}$	Viscosidade no primeiro intervalo	$Pa.s$
η_p	Viscosidade plástica	$Pa.s$
ρ	Massa volúmica	kg/m^3
τ	Tensão de corte	Pa
τ_y	Tensão de cedência	Pa
φ	Ângulo entre o cone e o prato	rad
ω	Velocidade angular	rad/s
T	Torque ou binário	$N.m$

Lista de Siglas

CC	Cilindros Concêntricos
CIN	Corporação Industrial do Norte, S. A.
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
CP	Cone e Prato
CSR	<i>Controlled Shear Rate</i>
CSS	<i>Controlled Shear Stress</i>
DMA	<i>Dynamic Mechanical Analysis</i>
HASE	<i>Hydrophobically Modified Alkali-Swellable Emulsion</i>
HEUR	<i>Hydrophobically Modified Ethoxylated Urethanes</i>
I&D	Investigação e Desenvolvimento
LVE	<i>Linear viscoelástica</i>
NCIN	<i>Norma Interna da CIN</i>
PP	Pratos Paralelos
VS.	<i>Versus</i>

1 Introdução

Neste capítulo é efetuado um enquadramento do projeto, uma pequena apresentação da empresa de acolhimento e dos contributos do trabalho realizado para esta.

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

A reologia das tintas e revestimentos representa um papel importante não só no seu desempenho, mas também no cumprimento dos requisitos dos clientes. Assim, formular e produzir revestimentos com as propriedades reológicas pretendidas pode ser um processo dispendioso e laborioso. Aliás, formuladores experientes afirmam que metade do custo do desenvolvimento de novos produtos é investido para obter as propriedades reológicas adequadas [1].

Os equipamentos para medição de viscosidade, como é o caso dos viscosímetros Stormer utilizados diariamente em laboratório, apenas permitem determinar a viscosidade a uma determinada taxa de corte, sendo assim limitativo na previsão da performance do revestimento tanto na embalagem, como durante e após a sua aplicação.

Assim, o estudo das propriedades reológicas requer medições realizadas numa ampla gama de taxas de corte, durante um determinado período de tempo, utilizando-se para isso o reómetro [1].

O principal objetivo dos estudos reológicos é a elaboração de testes reológicos padronizados que permitam eliminar o fator humano que poderá conferir imprecisão nos resultados. Assim, nas últimas décadas muito trabalho tem sido desenvolvido na tentativa de encontrar relações entre funções materiais reológicas e os vários problemas associados ao escoamento destes produtos, permitindo não só compreender, como também prever e controlar o desempenho dos mesmos. Esses esforços têm tomado duas direções principais: procurar correlações reológicas empíricas relacionadas com os problemas de espalhamento ou lacagem, sedimentação e escorridos, o desenvolvimento de modelos analíticos e preditivos para vários processos de aplicação, permitindo fornecer orientações sólidas e oportunas aos formuladores de tintas [1-3].

Assim, esta dissertação tem como principal objetivo o estudo das propriedades reológicas de dois produtos decorativos: tinta para paredes; esmaltes para madeira e metal. Para isso, recorreu-se a ensaios reológicos que permitem caracterizar os fluidos de forma a prever o seu comportamento durante e após aplicação.

1.2 Apresentação da Empresa

A presente dissertação de mestrado foi desenvolvida em ambiente empresarial, sendo a entidade de acolhimento a empresa CIN - Corporação Industrial do Norte, S.A., sediada na Maia.

Esta empresa portuguesa, fundada em 1917, tem como principal atividade a produção e comercialização de tintas e vernizes para três segmentos de mercado: decorativos; proteção anticorrosiva; indústria. A CIN é líder em Portugal desde 1992 e líder no mercado ibérico desde 1995.

Nesta empresa, há uma grande aposta na investigação e no desenvolvimento sustentável de novos produtos, contando com cerca de 150 técnicos especializados que laboram em centros de I&D e laboratório em Portugal, Espanha, França, Angola e Moçambique [4].

1.3 Contributos do Trabalho

Esta dissertação pretende fornecer informação abrangente sobre reologia aplicada às tintas e esmaltes, permitindo caracterizar os fluidos de forma a prever o seu comportamento durante e após a sua aplicação. Inclui conceitos gerais de reologia, espessantes e sobre o comportamento das tintas antes, durante e após a sua aplicação.

O estudo desenvolvido permite conhecer os comportamentos reológicos dos produtos decorativos e estudar a influência de modificações nas formulações.

Para além disso, este trabalho permite obter correlações simples entre os resultados obtidos pelo reómetro e os resultados obtidos a partir da aplicação prática.

1.4 Organização da Tese

A dissertação é constituída por sete capítulos.

No capítulo um é efetuado o enquadramento do projeto, apresentação da empresa e dos contributos deste projeto para esta.

O estado da arte associado a este projeto é apresentado no capítulo dois, onde são apresentados conceitos básicos de reologia, o equipamento principal utilizado no desenvolvimento deste projeto (reómetro) e conceitos associados ao comportamento reológico dos revestimentos durante a aplicação. No capítulo três é apresentada a descrição técnica de todo o procedimento levado a cabo no decorrer deste projeto. No capítulo quatro são apresentados e discutidos os resultados obtidos e no capítulo cinco as conclusões.

Por fim, no capítulo seis são apresentadas a avaliação do trabalho efetuado, outro trabalho desenvolvido e sugestões para trabalho para futuro, terminando com as referências bibliográficas e os apêndices.

2 Contexto e Estado da Arte

Este capítulo, está dividido em quatro secções, sendo nelas abordados conceitos básicos de reologia, modelos matemáticos que caracterizam o escoamento de fluidos não newtonianos, o reómetro e os ensaios realizados no mesmo e ainda o comportamento reológico das tintas e esmaltes durante a aplicação.

2.1 Conceitos Básicos de Reologia

A reologia é a ciência que estuda a forma como os materiais se deformam e fluem quando sujeitos a forças externas.

Um modelo usado em medições reológicas consiste no escoamento entre paredes planas (escoamento de Couette), tal como é representado na Figura 1, em que um líquido contido entre dois planos é sujeito à ação de uma força, F , que atua tangencialmente sobre o plano superior com área, A .

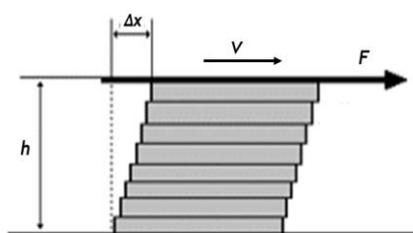


Figura 1 - Ilustração do escoamento de Couette [5].

A força tangencial que atua por unidade de área é designada por tensão de corte (*shear stress*), τ , e define-se da seguinte forma:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

considerando o plano inferior fixo e o superior móvel, ambos separados pela distância h . Se uma força F atuar sobre o plano superior, fará com que este se desloque na direção da força a uma velocidade, v , relativamente ao plano inferior. O gradiente de velocidade, designado por taxa de corte ou de deformação (*shear rate*), $\dot{\gamma}$, é dado pelo quociente entre a velocidade de deslocamento da camada superior e altura entre os dois planos, h :

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} = \frac{v}{h} \quad (2)$$

A viscosidade de corte, η , está associada à resistência apresentada por um material durante o seu escoamento e pode ser determinada pela razão entre a tensão e taxa de corte [1, 5, 6]:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

Outra grandeza importante para certos tipos de fluidos, como as tintas, é a tensão de cedência (*yield stress*), τ_y . Esta grandeza está associada a fluidos complexos, isto é, fluidos cujas propriedades de escoamento dependem da sua estrutura interna e corresponde ao valor mínimo da tensão de corte necessário para os materiais começarem a fluir.

A determinação deste parâmetro, como uma constante característica do material depende da técnica de medição, assim como das respetivas condições. Não existindo nenhum ensaio universal e robusto para determinar com rigor esta variável, para fluidos com baixas tensões de cedência, deve-se tentar selecionar a abordagem mais adequada para obter o valor mais realista [5, 7].

2.1.1 Curvas de Viscosidade e Comportamento dos Materiais

Dependendo da relação entre a viscosidade e a taxa de corte, isto é a curva de viscosidade, ou curva de escoamento, os fluidos podem ser classificados como newtonianos ou não newtonianos.

Nos fluidos newtonianos, a viscosidade é constante e independente da taxa de corte, para uma dada temperatura. Alguns exemplos de fluidos newtonianos incluem a água, o ar e a maioria dos solventes orgânicos.

Nos fluidos não newtonianos, para uma dada temperatura, a viscosidade depende da taxa de corte. Os fluidos não newtonianos podem ser de dois tipos: pseudoplásticos; dilatantes.

Um fluido diz-se pseudoplástico se a sua viscosidade diminuir à medida que aumenta a taxa de corte imposta. Este comportamento é típico de materiais como tintas e revestimentos.

Por outro lado, um fluido diz-se dilatante quando a sua viscosidade aumenta com o aumento da taxa de corte imposta, o que acontece menos frequentemente, por exemplo, em algumas suspensões.

É importante ter em conta que, quando se fala de fluidos não newtonianos, a viscosidade é designada como “viscosidade aparente”, isto é, o valor da viscosidade apenas se refere às condições de temperatura e taxa de corte quando a medição é feita.

Na Figura 2 encontram-se representados os perfis viscométricos para cada tipo de fluido.

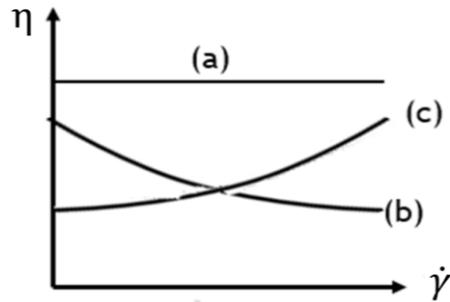


Figura 2 - Perfis viscométricos típicos:
(a) fluido newtoniano; (b) pseudoplástico; (c) dilatante [5].

Nalguns fluidos não newtonianos observa-se que a sua viscosidade varia com o tempo, mesmo mantendo $\dot{\gamma}$ constante. Os comportamentos reológicos dependentes do tempo podem ser de dois tipos: tixotrópico e reopético (ou reopéxico).

O comportamento tixotrópico está relacionado com os rearranjos estruturais que ocorrem após mudanças na taxa de corte aplicada no material. Quando se aplica uma taxa de corte elevada, a viscosidade do material diminui ao longo do tempo, tornando-se mais fluído. Por outro lado, quando a taxa de corte é removida, a microestrutura é reconstruída. Este processo pode levar muitas horas até ser concluído.

Por outro lado, fluidos com comportamentos reopéticos apresentam um aumento de viscosidade ao longo do tempo quando se aplica uma determinada taxa de corte e uma diminuição quando deixa de ser aplicada. Este comportamento é pouco frequente, observando-se em materiais de latex e cerâmicos [2, 5].

2.2 Modelos Reológicos Para escoamento de Fluidos Não Newtonianos

Existem alguns modelos constitutivos que permitem prever e caracterizar o comportamento reológico do material, através de algumas propriedades, como a tensão e a taxa de corte.

2.2.1 Modelo da Lei de Potência

O modelo da lei de potência (*power-law*) é um modelo simples, com dois parâmetros, que descreve o comportamento dos fluidos não newtonianos. Neste modelo, a tensão e a taxa de corte estão relacionadas através da Eq.(4), e em que k representa o índice de consistência e n representa o índice de *power-law*.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

O valor do índice n permite caracterizar o tipo de fluido. Se $n=1$, o fluido tem comportamento Newtoniano. Se $n<1$, o fluido tem comportamento pseudoplástico, enquanto para, se $n>1$ o fluido é dilatante [5, 8].

2.2.2 Modelo de Bingham

O modelo de Bingham é o modelo mais utilizado para caracterizar a reologia de fluidos não newtonianos com tensão de cedência.

Tal como o modelo da lei de potência, é um modelo com dois parâmetros e assume uma relação linear entre a tensão e a taxa de corte. Traçando um gráfico tensão de corte em função da taxa de corte, a ordenada na origem representa a tensão de cedência e o declive a viscosidade plástica, η_p , sendo que ambos assumem um valor constante, para uma dada temperatura [8]:

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad (5)$$

A viscosidade plástica traduz a resistência apresentada por um material durante o seu escoamento após ser exercida a tensão de cedência, e aproxima-se da viscosidade do material a elevadas taxas de corte.

2.2.3 Modelo de Casson

Tal como os modelos anteriores, o modelo de Casson é um modelo de dois parâmetros usado para descrever o escoamento de fluidos newtonianos generalizados. É semelhante ao modelo de Bingham, mas seguindo uma relação não linear:

$$\tau^{1/2} = \tau_y^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2} \quad (6)$$

Os parâmetros τ_y e η_p são obtidos efetuando uma regressão linear de $\tau^{1/2}$ vs $\dot{\gamma}^{1/2}$ [8, 9].

Este modelo apresenta uma transição mais gradual da região em que ocorre deformação para a região caracterizada pela tensão de cedência.

2.2.4 Modelo de Herschel-Bulkley

O modelo de Herschel-Bulkley generaliza o modelo de Bingham na forma [9]:

$$\tau = \tau_y + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (7)$$

Para $n=1$ recupera-se o modelo de Bingham, e para $\tau_y=0$ reduz-se ao modelo da lei de potência.

2.3 Reómetro Rotacional

Ao contrário de um viscosímetro, que apenas permite fazer medições da viscosidade de fluidos em um número limitado de condições, o reómetro rotacional permite medir não só a viscosidade, mas também propriedades viscoelásticas dos materiais, aplicando tensões ou deformações controladas em regime estacionário ou oscilatório.

No regime estacionário, o material que está em contacto com o sistema de medição ligado ao rotor, possui a mesma velocidade angular que este elemento, sendo que a camada em contacto com a parede inferior (base) possui velocidade nula (condição de não deslizamento).

Por outro lado, no regime oscilatório, o rotor gira nos dois sentidos alternadamente, não ocorrendo fluxo em média. Estes ensaios são tipicamente utilizados para determinar as propriedades viscoelásticas dos materiais.

A partir destas propriedades podem ser obtidas informações sobre a estrutura do material e sobre o seu comportamento reológico num determinado processo. Algumas das propriedades mais importantes que podem ser medidas incluem a viscoelasticidade, tensão de cedência, tixotropia e o relaxamento da tensão em estado transiente.

Durante os testes devem ser tidas em conta as condições do processo, como por exemplo, a temperatura e a tensão de corte, tentando, sempre que possível, mantê-las constantes durante os ensaios [2].

No reómetro podem utilizar-se vários sistemas de medição como: Cone e Prato (CP), Prato e Prato ou Pratos Paralelos (PP), ou Cilindros Concêntricos ou Coaxiais (CC).

O sistema CP é constituído por uma superfície plana e um disco cónico, colocados muito próximo um do outro como se ilustra na Figura 3.

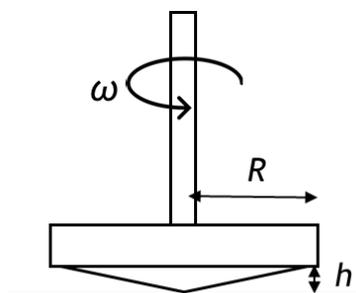


Figura 3 - Esquema representativo da geometria de Cone e Prato [5].

Neste tipo de geometria, o prato inferior é fixo e o cone móvel (tipicamente com um ângulo inferior a 4°), girando a uma velocidade angular controlável, ω . A amostra preenche o espaço entre o cone e o prato que são separados por uma altura máxima, h . Este sistema de medição é vantajoso uma vez que a taxa de corte é constante em toda a amostra.

Na geometria PP, o prato superior gira a uma velocidade angular controlada e o prato inferior é fixo (Figura 4).

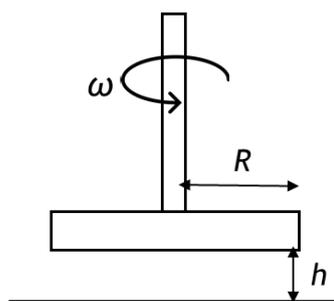


Figura 4 - Esquema representativo da geometria de Pratos Paralelos [5].

O sistema de pratos paralelos tem a vantagem de permitir a regulação da altura h . A sua principal desvantagem está associada ao facto de a taxa de corte variar com a posição radial, sendo nula no centro e máxima na periferia do prato.

Por último, como o próprio nome indica, a geometria de cilindros concêntricos inclui dois cilindros concêntricos com um espaçamento x . É importante ter em conta que, o espaçamento x é muito menor que o raio, R .

Assim, o fluido é colocado entre os dois cilindros e estabelece-se uma velocidade angular entre estes. A Figura 5 mostra os principais elementos desta geometria.

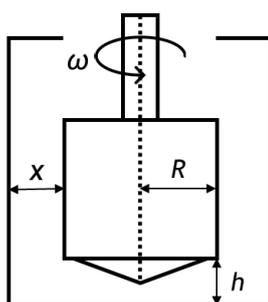


Figura 5 - Esquema representativo da geometria de cilindros concêntricos [5].

Tipicamente, enquanto o cilindro interno gira a uma velocidade constante, o externo permanece fixo. Esta geometria apresenta algumas desvantagens associadas à dificuldade na limpeza do sistema de medição e ao facto da sua inércia não ser desprezável, condicionando os resultados. A sua maior vantagem é a sua maior sensibilidade devido à maior área de contacto permitindo, assim, melhores resultados [2, 5].

2.3.1 Testes de Caracterização Reológica

Os testes de caracterização reológica permitem analisar o comportamento do escoamento dos fluidos mais complexos em escoamento canónicos simples, sendo muito utilizados industrialmente.

Estes podem ser efetuados de dois modos: ensaios com taxa de corte controlada, CSR (*controlled shear rate*) ou ensaios com a tensão de corte controlada, CSS (*controlled shear stress*).

No modo CSR, a taxa de corte é definida e controlada pela velocidade angular do rotor. Este modo permite simular determinadas condições como a aplicação dos produtos e a lacagem da película.

No modo CSS, a tensão de corte é definida e controlada pelo rotor, sendo mais comumente utilizado para determinar a tensão de cedência.

Os testes de caracterização reológica podem ser, por exemplo: testes viscométricos; testes *creep*; testes de relaxação; testes oscilatórios [5]. Apenas os primeiros e os últimos serão descritos com pormenor nas secções seguintes, uma vez que serão os utilizados nas experiências desta dissertação.

2.3.2 Testes Viscométricos

Nos testes viscométricos, a amostra é colocada entre o prato e o cone, com um ângulo φ , e o cone gira em regime estacionário. Efetuam-se testes de dois tipos: curvas de escoamento e teste de recuperação estrutural.

O primeiro tipo de ensaios é utilizado para várias finalidades, tais como, controlo de qualidade, comparação das viscosidades entre produtos nas várias taxas de corte e ainda para conhecer o grau de tixotropia dos materiais em estudo. Estes ensaios permitem ainda determinar a tensão de cedência aplicando os modelos matemáticos (descritos na secção 2.2) aos valores medidos. É ainda importante compreender que, para fluidos tixotrópicos, este valor apenas representa uma estimativa do valor real, visto que depende das condições do ensaio.

Avaliando qualitativamente dois ou mais produtos é possível obter informações acerca do seu comportamento no processo de aplicação, analisando as altas taxas de corte (*high shear rate*). Analisando as baixas taxas de corte (*low shear rate*), pode-se obter informações sobre o armazenamento e o comportamento após-aplicação (Tabela 1) [5].

Tabela 1 - Taxas de corte típicas relativas aos processos de aplicação das tintas [5].

Processo	Taxas de Corte [s^{-1}]	Zona
Sedimentação na embalagem	<0,001-0,01	Baixas taxas de corte (<i>low shear rate</i>)
Espalhamento Lacagem	0,01-0,1	Baixas taxas de corte (<i>low shear rate</i>)
Escorridos	0,01-1	Baixas taxas de corte (<i>low shear rate</i>)
Aparência na embalagem	1-100	Médias taxas de corte (<i>medium shear rate</i>)
Aplicação (rolo ou trincha)	100-10000	Altas taxas de corte (<i>high shear rate</i>)

Na recuperação estrutural a amostra está sujeita a taxas de corte muito baixas até que a sua viscosidade atinge um valor constante (1). De seguida, a amostra é sujeita a taxas de corte elevadas permitindo que a estrutura interna seja quebrada (2). Na última fase, aplicam-se novamente valores de taxas de corte baixos e analisa-se a recuperação da viscosidade ao longo do tempo (3). Dependendo da estrutura do material, a sua recuperação pode demorar segundos, minutos ou até mesmo horas (Figura 6).

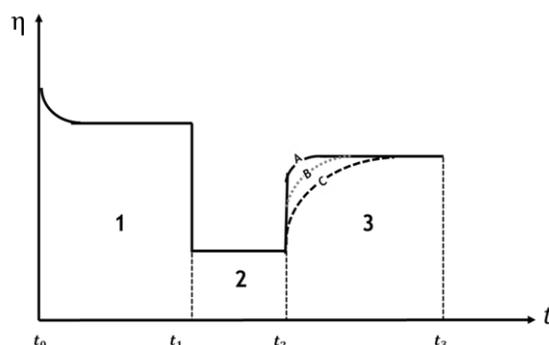


Figura 6 -Curvas de escoamento para os vários comportamentos dos materiais obtidas pelo teste de recuperação estrutural [10].

A Figura 6 apresenta três curvas possíveis consoante o comportamento da tinta. O comportamento A representa uma tinta com dificuldade em formar uma película nivelada, mas que não escorre; o comportamento B representa uma tinta com um bom acabamento final; o comportamento C representa um produto que escorre, mas que tem um bom espalhamento.

2.3.3 Testes Oscilatórios

Nos testes oscilatórios, a amostra é colocada entre o cone e o prato, e o cone oscila a uma determinada velocidade angular, ω . O movimento de oscilação é sinusoidal.

A razão entre a tensão de corte máxima, $\tau_{\text{máx}}$, e a amplitude de deformação máxima, $\gamma_{\text{máx}}$, permite obter o módulo complexo, G^* , que quantifica a rigidez do material ou a resistência deste à deformação:

$$G^* = \frac{\tau_{m\acute{a}x}}{\gamma_{m\acute{a}x}} \quad (8)$$

Utilizando relações trigonométricas é possível determinar o módulo elástico, G' , e o módulo viscoso, G'' . A razão entre estes dois módulos (G''/G') é obtida pela tangente do ângulo de fase, δ (Figura 7).

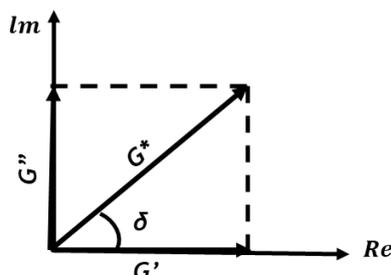


Figura 7 - Relações geométricas entre G^* e os seus componentes (G' e G'') [5].

Este ângulo permite avaliar o grau de viscoelasticidade da amostra do seguinte modo:

- Se $\delta = 90^\circ$, então $G^* = G''$ e $G' = 0$, a amostra classifica-se como viscosa;
- Se $\delta = 0^\circ$, então $G^* = G'$ e $G'' = 0$, a amostra classifica-se como elástica;
- Se $0^\circ < \delta < 90^\circ$, a amostra classifica-se como viscoelástica.

Em ensaios oscilatórios é também possível definir a viscosidade dinâmica ou complexa, η^* , que representa a razão entre G^* e a velocidade angular, ω e pode ser definida como a resistência ao escoamento viscoelástico:

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} \quad (9)$$

Os ensaios oscilatórios tipicamente são de dois tipos: varrimento em amplitude; varrimento de frequência.

Nos ensaios de varrimento em amplitude mantém-se constante a frequência e a temperatura a que o ensaio é efetuado variando-se a amplitude máxima da deformação sinusoidal imposta. Estes ensaios são realizados com o intuito de determinar a região Linear Viscoelástica (LVE). Nesta região, a tensão de corte é proporcional à taxa de corte e as tensões de corte aplicadas não são suficientes para provocar a rutura da estrutura interna dos materiais.

A região LVE pode ser determinada experimentalmente, observando o ponto em que o material começa a ceder (Figura 8). Esse ponto corresponde ao momento em que G' passa a ser dependente da tensão de corte ou da amplitude da deformação aplicada [5, 8].

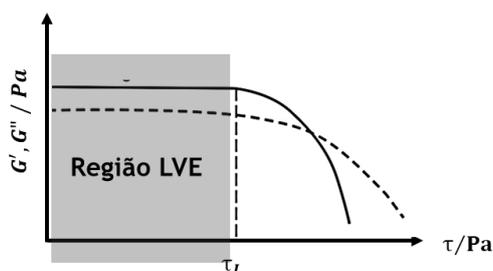


Figura 8 - Esquema representativo da região LVE [5]

Os ensaios de varrimento em amplitude permitem ainda estimar a tensão de cedência para fluidos viscoplásticos. Este parâmetro considera-se como sendo o ponto a partir do qual o material começa a ceder, isto é, quando a sua estrutura interna começa a quebrar [7, 11].

Os ensaios de varrimento em frequência são realizados variando a frequência e mantendo constante a amplitude e a temperatura a que as medições são realizadas. Estes testes são tipicamente utilizados para investigar o comportamento dos materiais ao longo do tempo e para determinar as propriedades viscoelásticas.

No que diz respeito às tintas e esmaltes, os ensaios oscilatórios permitem caracterizar as suas estruturas moleculares [5, 8].

Se $G' > G''$, o comportamento elástico domina em relação ao viscoso, isto é, o material apresenta um comportamento semelhante a um gel. A estrutura interna do produto apresenta alguma rigidez pelo que é possível prevenir a ocorrência de escorridos na aplicação e sedimentação das partículas na embalagem.

Por outro lado, se $G'' > G'$, o comportamento viscoso domina em relação ao elástico e o material apresenta um caráter viscoso. Neste caso, o produto apresenta melhor lacagem, mas podem ocorrer escorridos [2, 5].

2.4 Comportamento Reológico das Tintas e Esmaltes

As tintas são misturas homogêneas constituídas por diversos componentes, podendo ser aplicadas em vários tipos de substratos, tendo como principais objetivos decoração e proteção.

A composição básica de uma tinta apresenta os seguintes componentes: resina, pigmentos, cargas, solvente e aditivos. Os aditivos são substâncias adicionadas em pequenas quantidades para melhorar e/ou modificar uma ou mais propriedades [12]. Os mais utilizados são: dispersantes, anti espuma, bactericidas e os espessantes, sendo estes descritos com mais pormenor de seguida [13].

2.4.1 Espessantes

Os espessantes são utilizados para controlar as propriedades reológicas das tintas, influenciando, assim características como espalhamento ou lacagem, escorridos e salpicos, e a

estabilidade das tintas líquidas com quando armazenadas, impedindo, dessa forma, a sedimentação dos pigmentos e cargas.

Os espessantes podem-se dividir em vários grupos consoante a sua constituição, natureza e estrutura. Na Figura 9, esquematizam-se os vários tipos de espessantes.

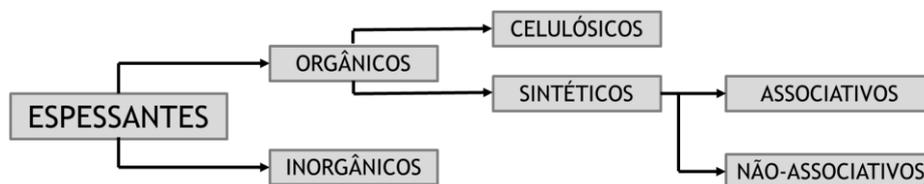


Figura 9 - Classificação dos espessantes [6].

Os espessantes inorgânicos provêm da esmectite e apresentam uma estrutura tridimensional que, para baixas taxas de corte, conferem aos produtos um aumento da viscosidade. Quando são exercidas forças externas, como por exemplo agitação, a sua estrutura é quebrada permitindo que a tinta flua naturalmente.

Os espessantes orgânicos celulósicos são tipicamente utilizados em tintas de base aquosa. Estes aditivos são éteres de celulose que são formados por cadeias cíclicas de unidades de β -anidroglicose, sendo que cada unidade contém três grupos OH reativos. Assim, são formadas pontes de hidrogénio entre as cadeias de polímero e as moléculas de água (solvente) reduzindo a mobilidade das moléculas e consequentemente aumentando a sua viscosidade.

Este mecanismo depende principalmente do peso molecular do polímero, sendo que polímeros com maiores pesos moleculares conferem maior viscosidade.

Este tipo de espessantes atuam na zona de baixas taxas de corte, permitindo controlar a ocorrência de escorridos. Por outro lado, podem provocar alguns inconvenientes tais como piorar a lacagem e o brilho, e provocar alguns problemas de cobertura durante a aplicação dos produtos.

Os espessantes sintéticos não associativos são polímeros solúveis com elevado peso molecular. O seu mecanismo para aumentar a viscosidade é hidrodinâmico e atuam na zona de baixas tensões de corte, impedindo a ocorrência de sedimentação na embalagem e ocorrência de escorridos.

Os espessantes sintéticos associativos, como o próprio nome indica, aumentam a viscosidade através de mecanismos de associação: o espessamento ocorre quando as moléculas dos espessantes se associam umas às outras. Os principais espessantes associativos são: HEUR (*Hydrophobically modified ethoxylated urethanes*) e HASE (*Hydrophobically modified alkali-swellaable emulsion*).

Os espessantes HASE evitam a sedimentação e a ocorrência de escorridos e permitem uma boa aplicação à pistola. As suas desvantagens estão associadas ao facto de serem sensíveis ao pH e de terem baixa resistência à água.

Os espessantes HEUR permitem controlar a ocorrência de escorridos e minimizam salpicos na aplicação a rolo [6, 14].

2.4.2 Reologia dos Produtos Decorativos Durante o Processo de Aplicação

Durante a aplicação de uma tinta num substrato, esta deve perder a sua estrutura interna de repouso, diminuindo, assim a sua viscosidade de forma a facilitar a aplicação e a transferência do produto do rolo/trincha para o substrato.

O produto deve permanecer com viscosidade baixa por um determinado período, com vista a recuperar das irregularidades provocadas pelo método de aplicação (trincha ou rolo) e/ou irregularidades na superfície. Esta capacidade de fluir após aplicação, formando uma película isenta de defeitos, é denominada de lacagem ou espalhamento.

Quando aplicado em superfícies verticais ou inclinadas e enquanto mantém uma baixa viscosidade, o produto poderá ter tendência para escorrer, devido a influência da força da gravidade [15]. Assim, é necessário ter em conta o compromisso entre a viscosidade e o tempo de recuperação da estrutura para que possa ocorrer um bom nivelamento do produto sem ocorrerem escorridos [16].

Para além disso, durante o processo de aplicação, formam-se gotículas finas que são transportadas pelo ar devido à libertação de energia armazenada pelo material (salpicos). Este fenómeno pode ser afetado pelo comportamento viscoelástico do revestimento [17].

Se o produto apresentar um comportamento elástico, menor será a sua tendência para salpicar, visto que este terá mais dificuldade em quebrar e formar as gotas de tinta. Por outro lado, se o produto apresentar um comportamento mais viscoso acontecerá o inverso.

É importante ter em consideração que, caso o material apresente um comportamento muito elástico, a sua aplicação também será dificultada.

Outro parâmetro importante na aplicação de tintas e esmaltes é o chamado tempo aberto. O tempo aberto é o período máximo de secagem durante o qual pequenas correções no filme podem ser realizadas sem deixar marcas de trincha ou rolo visíveis [18]. Este parâmetro depende do tempo de secagem do produto, uma vez que o processo de evaporação do solvente aumenta a viscosidade do produto, o que dificulta retoques no acabamento final. Assim, quanto maior o tempo de evaporação do solvente maior será o tempo aberto [18, 19].

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo serão abordados os produtos em estudo, os ensaios reológicos, assim como toda a análise laboratorial. Por motivos de confidencialidade, utilizou-se uma codificação para os produtos em estudo, tal como espessantes utilizados para otimização das propriedades reológicas.

3.1 Produtos em Estudo

De forma a compreender as propriedades reológicas de dois tipos de produtos decorativos distintos, foram avaliados os seguintes produtos: tintas e esmaltes.

Neste estudo foram selecionadas duas tintas mate para paredes: TP1 e TP2. De acordo com a informação fornecida, a tinta TP1 apresenta alta opacidade e elevado corpo na embalagem, sendo a tinta de referência para o estudo, e a tinta TP2 a tinta cujas características se pretendem aproximar às da TP1.

Após compreender o perfil reológico da TP2 relativamente à TP1, foram efetuados ensaios com espessantes com vista a aproximar as características reológicas da TP2 às da TP1 (Tabela A.1 do Apêndice A).

Na Tabela 2 encontram-se especificados os tipos de espessantes utilizados, em cada uma das tintas analisadas, tal como a respetiva gama de atuação.

Tabela 2 - Quantidade de espessantes utilizada na formulação de cada tinta.

Tinta	Espessante 1	Espessante 2	Espessante 3	Espessante 4	Espessante 5
Natureza	Associativo	Associativo	Celulósico	Associativo	Associativo
Zona de atuação	<i>High shear rate</i>	<i>High low shear rate</i>	<i>Low shear rate</i>	<i>Medium high shear rate</i>	<i>Low shear rate</i>
TP1	1,00%	0,60%	0,27%	-----	-----
TP2	-----	-----	0,33%	0,55%	-----
TP3	-----	1,50%	0,33%	0,70%	-----
TP4	-----	0,80%	0,33%	0,55%	0,80%

Durante os últimos anos, têm vindo a ser desenvolvidas alternativas mais sustentáveis aos esmaltes de base solvente: os esmaltes de base aquosa. No entanto, estes ainda apresentam algumas lacunas quando comparados com os esmaltes de base solvente que apresentam uma elevada performance relativamente à aplicação e aspeto final [6, 13, 20].

Assim, para compreender as diferenças das propriedades reológicas destes produtos, foram selecionados quatro esmaltes: dois de base solvente (EBS1 e EBS2) e dois de base aquosa (EBA1

e EBA2). Os produtos codificados com o número 1 representam esmaltes satinados e as versões 2 representam esmaltes brilhantes.

3.2 Análise Reológica no Reómetro

O estudo reológico foi efetuado na instalação existente na empresa, sendo constituída pelos seguintes componentes: reómetro *Bohlin Gemini 150* (1); um computador para aquisição de dados com o *software Bohlin* (2); uma alimentação de ar que fornece o ar comprimido necessário para o funcionamento do reómetro (3); um reservatório de água que permite o controlo da temperatura (4) e uma unidade eletrónica de controlo, que controla o sistema de medição selecionado (5) (Figura 10) [21].

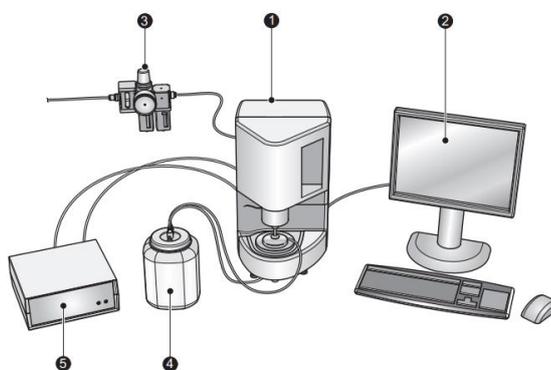


Figura 10 - Esquema da instalação utilizada [21].

A calibração do equipamento foi feita de acordo com o procedimento referido no manual de instruções do reómetro e utilizou-se um sistema de medição cone prato com altura de 150 μm , sendo esta a utilizada pela empresa [2].

Foram efetuados cinco tipos de ensaios diferentes: ensaios viscométricos em modo CSR; ensaios viscométricos em modo CSS; ensaios viscométricos de recuperação estrutural e ensaios oscilatórios de varrimento em amplitude e frequência.

Todos os ensaios incluíram uma fase de estabilização (*pre-shear*) que serve para quebrar qualquer estrutura que esteja presente na amostra permitindo homogeneizá-la e obter resultados mais reprodutíveis [21].

Com vista a obter resultados com o menor ruído instrumental, foram definidas diferentes condições de fase de estabilização e diferentes gamas de taxa de corte aplicadas para os dois tipos de produtos em estudo (Apêndice B).

3.2.1 Ensaios Viscométricos em Modo CSR

A fim de obter as curvas de escoamento para taxas de corte crescente (*up*) e decrescente (*down*) foram realizados ensaios viscométricos (*table of shears*) em modo CSR [2].

As condições dos ensaios encontram-se sumariadas na Tabela C.2 do Apêndice C.

Após a realização dos ensaios efetuou-se uma comparação qualitativa dos produtos. Na curva obtida para taxas de corte crescentes é possível avaliar o comportamento do produto na embalagem e durante a aplicação. Por outro lado, na curva para taxas de corte decrescentes é possível avaliar o comportamento durante e após-aplicação [22].

3.2.2 Ensaios Viscométricos de Recuperação Estrutural

Os ensaios viscométricos de recuperação estrutural foram realizados de acordo com as condições descritas na Tabela C.3 do Apêndice C.

Após a realização dos ensaios, foi determinada a recuperação, Rec , do produto num intervalo de referência (30 s, 60 s e 120 s) [5]:

$$Rec = \frac{\eta_{inicial}}{\eta_{final}} \times 100 \quad (10)$$

Em que $\eta_{inicial}$ representa a viscosidade no primeiro intervalo e η_{final} representa a viscosidade final no tempo considerado, em unidades do sistema internacional.

3.2.3 Ensaios Viscométricos em Modo CSS

As condições utilizadas nos ensaios viscométricos em modo CSS encontram-se na Tabela C.4 do Apêndice C.

A partir dos dados experimentais obtidos, ajustou-se o modelo da lei de potência para classificar cada um dos produtos consoante o valor de n obtido (secção 2.2.1).

De seguida, ajustou-se o modelo de Bingham (secção 2.2.2), com vista a determinar a tensão de cedência dos produtos em estudo. Este parâmetro corresponde ao valor da ordenada na origem da reta de regressão linear obtida.

Após determinar a tensão de cedência, foi possível estimar o valor da espessura mínima a partir da qual o produto escorre (espessura crítica), h_s :

$$h_s = \frac{\tau_y}{\rho g} \quad (11)$$

em que ρ representa a massa volúmica da tinta e g representa a aceleração da gravidade [15].

3.2.4 Ensaios Oscilatórios de Varrimento em Amplitude e em Frequência

Foram efetuados ensaios de varrimento de amplitude (*amplitude sweep*) para determinar a tensão de cedência, aplicando o método da tangente. Neste método, analisando a curva G' em função da tensão de corte, foi traçada uma reta horizontal ao longo do valor do patamar da curva e uma reta tangente na zona em que a curva começa a decrescer. O valor da abcissa do ponto de interceção destas duas retas representa uma estimativa da tensão de cedência [5].

Após a determinação deste parâmetro, foi possível estimar o valor da espessura crítica recorrendo à Eq.(10).

Através destes ensaios, foi possível ainda estudar as quebras na estrutura dos produtos.

Os ensaios oscilatórios de varrimento em frequência (*frequency sweeps*) foram realizados dentro da região LVE de modo a não ocorrerem quebras da estrutura [23]. Assim, para garantir que eram efetuados nesta gama, os ensaios foram efetuados a 10% do valor do ponto limite determinado pelo ensaio oscilatório de varrimento em amplitude.

As condições utilizadas nos ensaios oscilatórios encontram-se descritas nas tabelas C.5 e C.6 do Apêndice C.

3.3 Análise Laboratorial

Com o objetivo de validar a análise efetuada a partir dos ensaios no reómetro foram realizados ensaios de laboratório para avaliar as seguintes características: viscosidade para altas, intermédias e baixas taxas de corte; escorridos; leveling; salpicos e aplicação prática.

3.3.1 Viscosidade para Altas, Intermédias e Baixas Taxas de Corte

De modo a avaliar a viscosidade para elevadas taxas de corte, foi utilizado um viscosímetro Cone e Prato, onde o material a testar é colocado entre um cone e o prato do viscosímetro, sendo sujeito a uma elevada tensão de corte enquanto a viscosidade é medida.

Para medir a viscosidade a médias taxas de corte foi utilizado um viscosímetro Stormer, onde a viscosidade é determinada pela massa necessária para provocar um movimento de rotação das pás do viscosímetro quando imersas na amostra.

Por fim, a viscosidade a baixas taxas de corte foi medida num viscosímetro Brookfield, onde um rotor ligado a um acessório com a forma de disco é colocado a girar com uma velocidade de rotação constante dentro da amostra. A resistência exercida pelo fluido no rotor, que é dependente da viscosidade do mesmo, provoca um torque que é medido. A viscosidade aparente é obtida multiplicando o valor do torque por um coeficiente que depende das características do rotor.

Todas as medições de viscosidade foram realizadas segundo uma norma interna (NCIN).

3.3.2 Análise da Ocorrência de Escorridos

A determinação da espessura crítica, quando aplicado numa superfície vertical, foi efetuada de acordo com a norma ASTM D4400:2018 [24].

A tinta é aplicada num provete com o aplicador múltiplo, sendo colocado imediatamente na vertical com as linhas de pintura na horizontal. Depois de seco, nesta posição, é avaliada em termos de escorridos, com os resultados expressos em μm .

3.3.3 Análise do *Leveling*

O *leveling* é avaliado de acordo com a norma ASTM D4062-11:2016, usando um aplicador com profundidades calibradas, simulando as marcas de trincha. Após secagem o *leveling* é avaliado recorrendo a uma escala de 0 a 10, sendo que uma excelente lacagem corresponde ao valor 10 (Figura 11) [25].

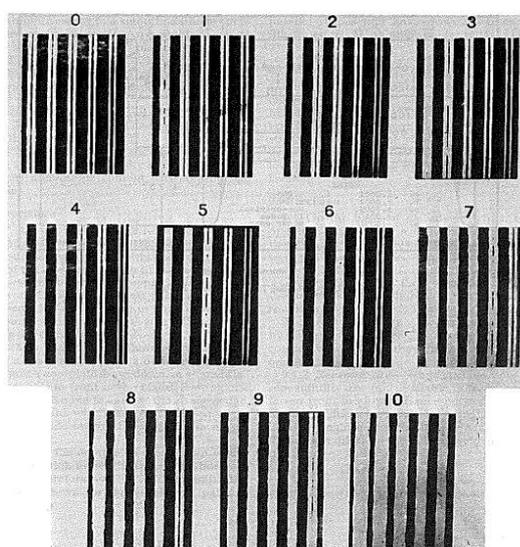


Figura 11 - Escala visual para avaliar o *leveling* dos produtos [25].

3.3.4 Análise dos Salpicos

A fim de avaliar a formação de salpicos durante a aplicação, foi efetuado um ciclo de 10 passagens a rolo de espuma, numa determinada espessura húmida de produto de acordo com a norma ASTM D4707-87:2003. Após secagem é efetuada uma avaliação visual de acordo com a escala de 1 a 10 da Figura 12, sendo 10 o valor atribuído a um produto com muitos salpicos [26].

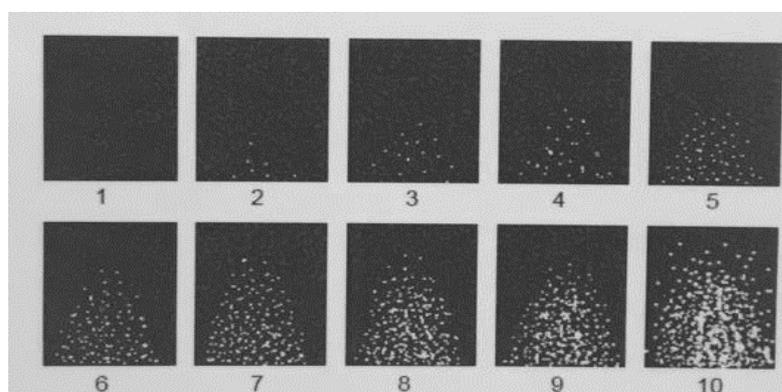


Figura 12 - Escala visual para avaliar os salpicos para um determinado material aplicado a rolo [26].

3.3.5 Aplicação Prática

A aplicação prática das tintas em gesso cartonado seguiu a norma NCIN, tendo sido avaliada a facilidade de aplicação, salpicos, espalhamento e emenda.

A aplicação prática dos esmaltes em folheado de faia seguiu também a norma NCIN, tendo sido avaliadas a facilidade de aplicação, salpicos, lacagem, escorridos e emenda.

A aplicação foi realizada por um pintor e a avaliação após-aplicação foi realizada seguindo a escala de 1- Mau a 5- Excelente.

3.4 Determinação do Tempo Aberto

O método utilizado atualmente para a determinação do tempo aberto segue a norma NCIN e consiste em aplicar o produto com a trincha humedecida, no sentido perpendicular ao aplicado com o aplicador, sobre toda a largura da película de tinta, em intervalos de tempo previamente definidos. O tempo aberto representa o momento em que o nivelamento do filme não é conseguido, ou quando o movimento da trincha começa a “prender”. Apesar de ser um ensaio simples, é também um método algo subjetivo, uma vez que depende da percepção e experiência do técnico que o executa.

Assim, desenvolveu-se um método de determinação do tempo aberto recorrendo ao reómetro, com o objetivo de realizar determinações comparáveis, reproduzíveis e mais rigorosas que possam ser utilizadas principalmente em investigação e desenvolvimento.

Deste modo, realizando um ensaio oscilatório de varrimento em amplitude, com uma altura entre o prato superior e prato inferior de 100 μm , mediu-se a tensão de corte durante um intervalo de tempo previamente definido. Seguidamente, determinou-se o torque ou binário, τ , que o sistema de medição faz durante o movimento de oscilação (Equação 12) e representou-se este parâmetro em função do tempo, t [27].

$$\tau = \frac{\pi}{2} \tau R^3 \quad 12$$

Assim, pelo método da tangente, determinou-se o tempo aberto, t_{aberto} , conforme representado na Figura 13.

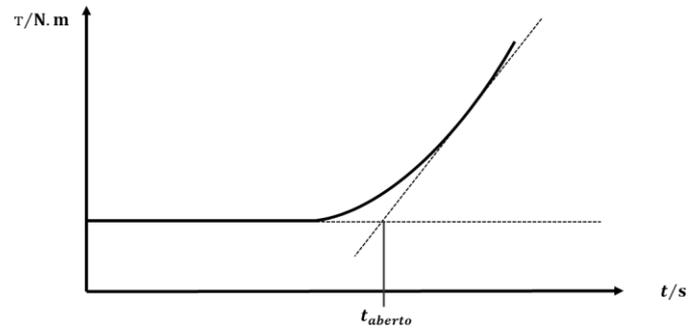


Figura 13 - Determinação do tempo aberto pelo método da tangente.

As condições utilizadas nos ensaios encontram-se no Apêndice D.

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos através do reómetro e dos ensaios laboratoriais tanto para as tintas como para os esmaltes e a sua respetiva discussão, comparando com os resultados obtidos na aplicação prática.

Na última secção apresentam-se os resultados obtidos pelo reómetro para o tempo aberto.

4.1 Tintas

4.1.1 Ensaio Viscométricos em modo CSR

Começou-se por estudar as diferenças das propriedades reológicas entre as tintas TP1 e TP2, analisando-se as curvas de escoamento de cada um dos produtos (Figura 14).

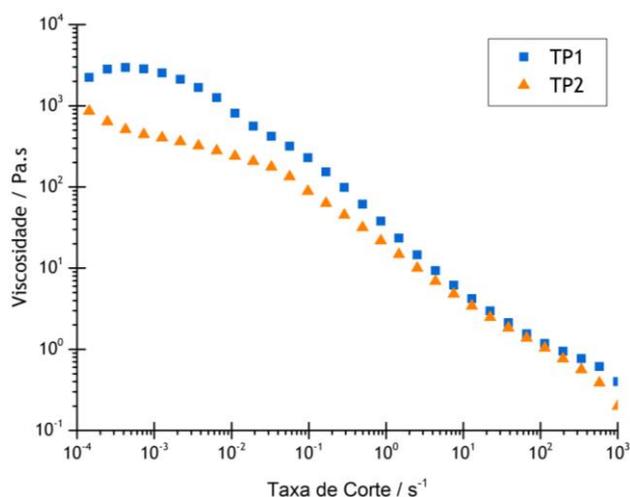


Figura 14 - Curva de escoamento das tintas TP1 e TP2 ($T=23^{\circ}\text{C}$)

Através da análise da Figura 14 verifica-se que as maiores diferenças de viscosidades surgem maioritariamente nas zonas das baixas taxas de corte (*low shear rate*).

De modo a assemelhar as propriedades reológicas da tinta TP2 às da TP1, foram testadas diferentes combinações de espessantes na tinta TP2 (Apêndice A). Posteriormente traçaram-se as curvas de escoamento para taxas de corte crescentes (*up*) e para as taxas de corte decrescentes (*down*). Na Figura 15 encontram-se os resultados obtidos.

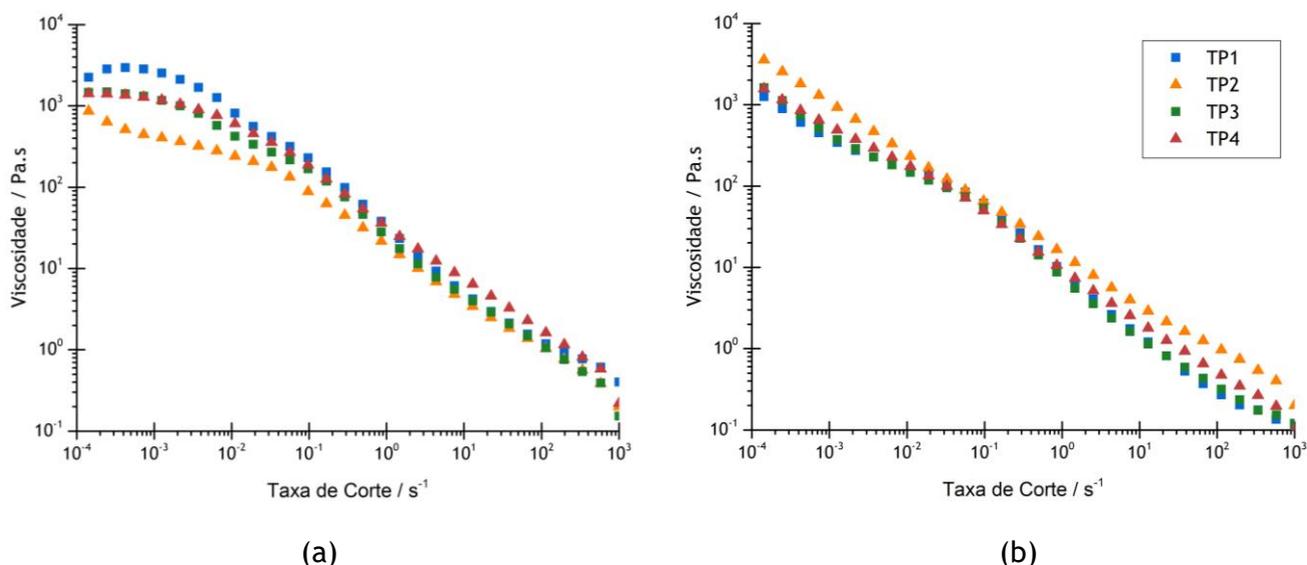


Figura 15 - Curvas de escoamento para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4 ($T=23^{\circ}\text{C}$)
(a) taxas de corte crescentes (up); (b) taxas de corte decrescentes (down).

Analisando a Figura 15 (a) e tendo em conta a Tabela 1 (secção 2.3.2) verifica-se que a tinta que terá menor tendência para sedimentar na embalagem é a tinta TP1 seguida da tinta TP3 e TP4 que têm um comportamento semelhante. A tinta com maior tendência para sedimentar será a tinta TP2, uma vez que apresenta menor viscosidade nas baixas taxas de corte (*low shear rate*) [22].

Observando a Figura 15 (a) e avaliando as altas taxas de corte, nada pode ser concluído, visto que as viscosidades são relativamente próximas. Por outro lado, analisando a curva da Figura 15 (b) verifica-se que a tinta TP2 apresenta maior viscosidade, pelo que poderá apresentar maior dificuldade na aplicação.

No que diz respeito ao comportamento durante e pós-aplicação, Figura 15 (b), não é possível prever o comportamento visto que as viscosidades são relativamente próximas.

As viscosidades dos produtos foram medidas nos viscosímetros apresentados na secção 3.3.1. encontram-se sumariados na Tabela 3.

Tabela 3 - Viscosidades obtidas nos viscosímetros de Brookfield, Stormer e Cone e Prato para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4.

Tinta	Brookfield [cP]	Stormer [UK]	Cone e Prato [P]
TP1	$4,12 \times 10^4$	114	2
TP2	$3,29 \times 10^4$	112	2
TP3	$4,13 \times 10^4$	113	2
TP4	$4,16 \times 10^4$	115	2

Comparando as viscosidades obtidas pelos viscosímetros com a Figura 15 (a) verifica-se que, as viscosidades são concordantes qualitativamente.

4.1.2 Ensaios de Recuperação Estrutural

Os resultados obtidos através dos ensaios de recuperação estrutural encontram-se na Figura 16 e Tabela 4.

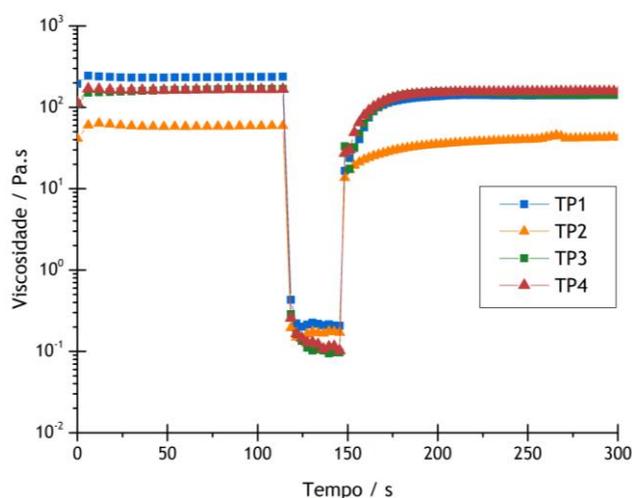


Figura 16 - Viscograma obtido pelo ensaio viscométrico de recuperação estrutural para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4. ($T = 23^{\circ}\text{C}$)

Tabela 4 - Valores obtidos para a recuperação das tintas TP1, TP2, TP3 e TP4 nos intervalos considerados ($t^* = t - 150 \text{ s}$).

	TP1		TP2		TP3		TP4	
	η [Pa.s]	Rec [%]						
1º Interv. (0-120 s)	235	-	59,2	-	162	-	165	-
2º Interv. (120-150 s)	0,2	-	0,2	-	0,1	-	0,1	-
3º Interv. (150-270 s)								
$t^* = 30 \text{ s}$	122	52	30	51	146	90	139	84
$t^* = 60 \text{ s}$	140	60	36	61	154	95	154	93
$t^* = 120 \text{ s}$	140	60	44	74	160	99	157	95

Analisando a Tabela 4 observa-se que a tinta TP1 será a que terá melhor estabilidade na embalagem visto que apresenta maior viscosidade no 1º intervalo (0-120 s). As tintas TP3 e TP4 apresentam um comportamento semelhante e a tinta TP2 terá pior estabilidade na embalagem.

No que diz respeito à aplicação (2º intervalo), verifica-se que as tintas TP1 e TP2 terão maior viscosidade relativamente às outras duas que apresentam comportamento semelhante, podendo indicar que as tintas TP1 e TP2 poderão apresentar maior dificuldade de aplicação.

Avaliando o comportamento pós-aplicação (3º intervalo), observa-se que as tintas TP3 e TP4 serão as que terão pior espalhamento, uma vez que recuperam mais a sua viscosidade após 120 s. Por outro lado, a tinta TP1 apresentará melhor espalhamento visto que é a que recupera menos a sua viscosidade inicial.

Paralelamente, efetuaram-se ensaios laboratoriais descritos para determinar *leveling* dos produtos. Os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Avaliação do leveling através do ensaio laboratorial para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4.

Tinta	Leveling
TP1	0
TP2	0
TP3	0
TP4	0

Verifica-se que o ensaio laboratorial não permite diferenciar o *leveling* dos produtos, ao contrário dos ensaios efetuados no reómetro.

4.1.3 Ensaios Viscométricos em modo CSS

Os valores do índice da lei de potência determinados através do ajuste do modelo da lei de potência encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores do índice da lei de potência obtidos para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4.

Tinta	n
TP1	0,22
TP2	0,29
TP3	0,30
TP4	0,31

Observa-se que todas as tintas apresentam um comportamento pseudoplástico dado que os valores de n são inferiores a 1.

Seguidamente, para determinar a tensão de cedência, ajustou-se o modelo de Bingham a cada um dos produtos analisados. Os gráficos obtidos encontram-se na Figura E.1 do Apêndice E.

Através da Figura E.1 do Apêndice E, determinaram-se os valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica das tintas. Os valores destes parâmetros assim como o valor do coeficiente de determinação das retas de ajuste, R^2 , encontram-se sumariados na Tabela 7.

Tabela 7 - Valores obtidos através do ajuste do modelo de Bingham para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4.

Tinta	τ_y [Pa]	η_p [Pa.s]	R^2
TP1	7,04	317,0	0,95
TP2	1,27	70,7	0,94
TP3	3,31	85,1	0,92
TP4	3,16	107,0	0,91

Pela análise dos valores de R^2 , verifica-se que o modelo não ajusta de forma inequívoca os valores experimentais. Assim, pode-se concluir que este método não é o melhor para determinar a espessura crítica das tintas.

4.1.4 Ensaios Oscilatórios

Na Figura 17 observam-se os resultados obtidos a partir dos ensaios de ensaios de varrimento em amplitude para $\omega = 6,28$ rad/s e $T = 23^\circ\text{C}$.

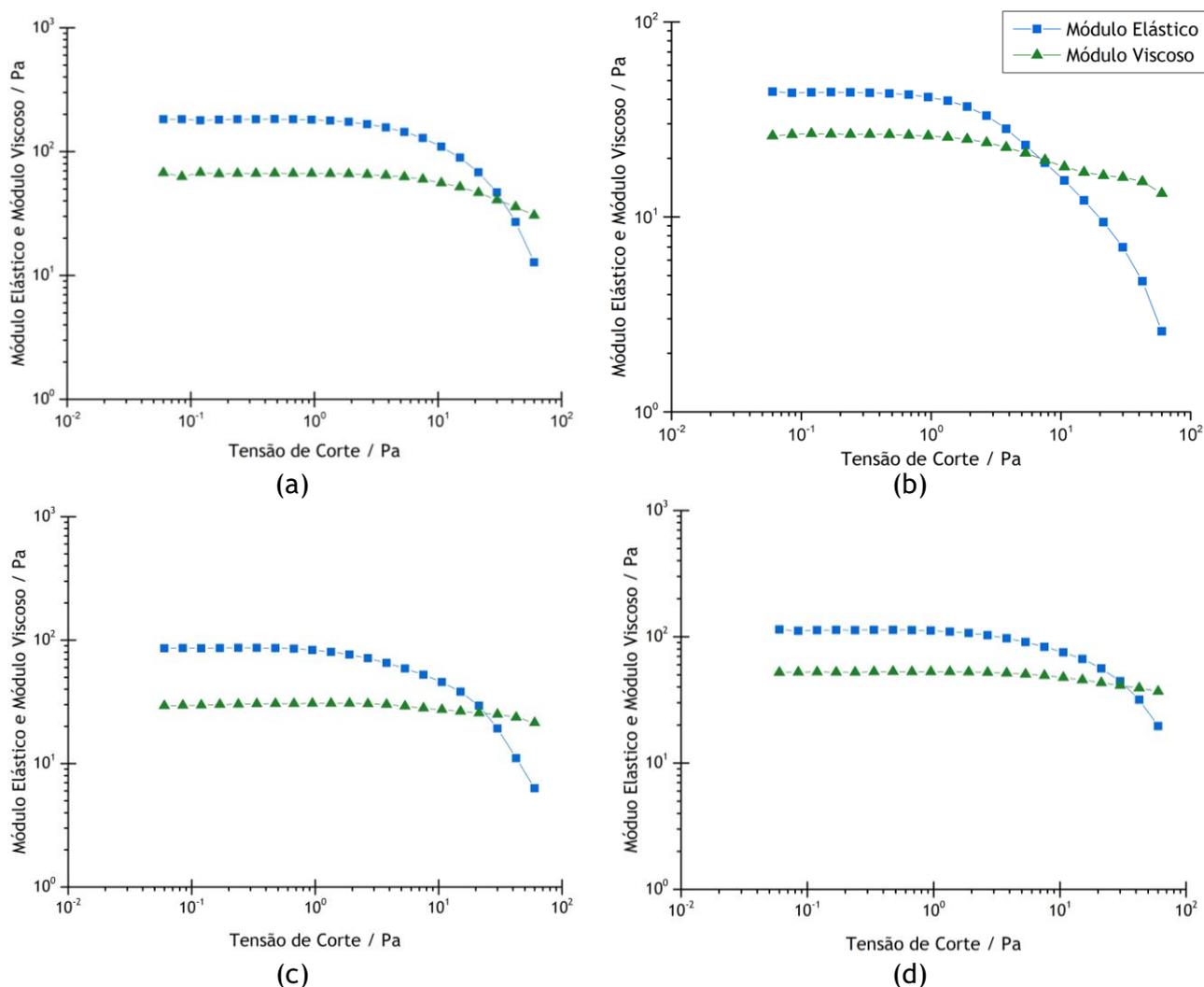


Figura 17 - Módulo elástico e módulo viscoso em função da tensão de corte máxima obtido pelo teste de varrimento em amplitude ($\omega = 6,28 \text{ rad/s}$ e $T = 23^\circ\text{C}$)
(a) tinta TP1; (b) tinta TP2; (c) tinta TP3; (d) tinta TP4.

Observando a região LVE é possível inferir que todas as tintas apresentam um comportamento elástico dominante relativamente ao comportamento viscoso, isto é, apresentam um comportamento tipo gel [22, 23].

É de realçar que todas as tintas apresentam o ponto de *cross-over*, onde $G' = G''$, indicando que todas as tintas apresentam um grau variável de viscoelasticidade em função da tensão imposta. Após o valor da tensão no ponto *cross-over* ser ultrapassado as tintas deixam de ter comportamento tipo gel e passam a ter um carácter mais líquido [5, 22].

Seguidamente, recorrendo à curva do módulo elástico, determinou-se a tensão de cedência pelo método da tangente (Figura E.2 do Apêndice E), tendo sido determinados os valores da espessura crítica e comparados os valores com os obtidos pelo ensaio laboratorial (Tabela 8).

Tabela 8 - Valores da espessura crítica calculados e obtidos através do ensaio laboratorial para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4.

Tinta	h_s [μm]	
	Calculado	Laboratorial
TP1	651	600
TP2	372	350
TP3	462	400
TP4	497	450

Comparando os valores obtidos com base nos ensaios reológicos oscilatórios com os valores laboratoriais, verifica-se que são bastante próximos. Assim, pode concluir-se que este método será o melhor para determinar a espessura crítica das tintas.

Os resultados obtidos através dos ensaios de varrimento em frequência encontram-se ilustrados na Figura 18.

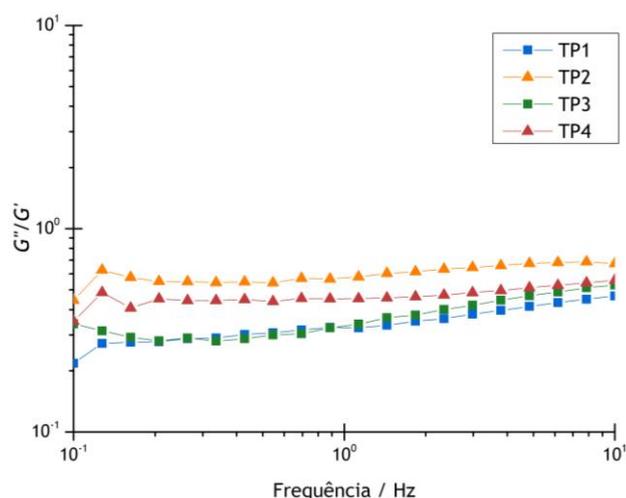


Figura 18 - Razão entre G'' e G' em função da frequência em ensaio oscilatório de varrimento em frequências para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4 ($T= 23^{\circ}\text{C}$).

Pela análise da Figura 18, pode concluir-se que nas tintas o comportamento elástico domina em relação ao viscoso, corroborando os resultados obtidos anteriormente pelo ensaio oscilatório de varrimento em amplitude.

As tintas TP1 e TP3 apresentam um comportamento viscoelástico bastante semelhante. É de realçar que a tinta TP1 é a tinta com menor razão G''/G' para as zonas de altas frequências, pelo que será aquela que terá menor tendência para salpicar, segue-se da tinta TP3 e TP4 e por último a tinta TP2 que será aquela que terá maior tendência para salpicar.

Os resultados obtidos através dos ensaios laboratoriais para avaliação dos salpicos encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9 - Avaliação dos salpicos através do ensaio laboratorial para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4.

Tinta	Salpicos
TP1	2
TP2	6
TP3	3
TP4	5

Verifica-se que os resultados obtidos pelo reómetro são concordantes qualitativamente com os resultados obtidos através do ensaio laboratorial.

4.1.5 Avaliação Prática vs. Avaliação Reológica

De forma a comparar os resultados obtidos através do reómetro e a avaliação efetuada durante e após aplicação prática foi atribuída uma classificação aos resultados do reómetro seguindo a mesma escala da aplicação prática (Figura 19).

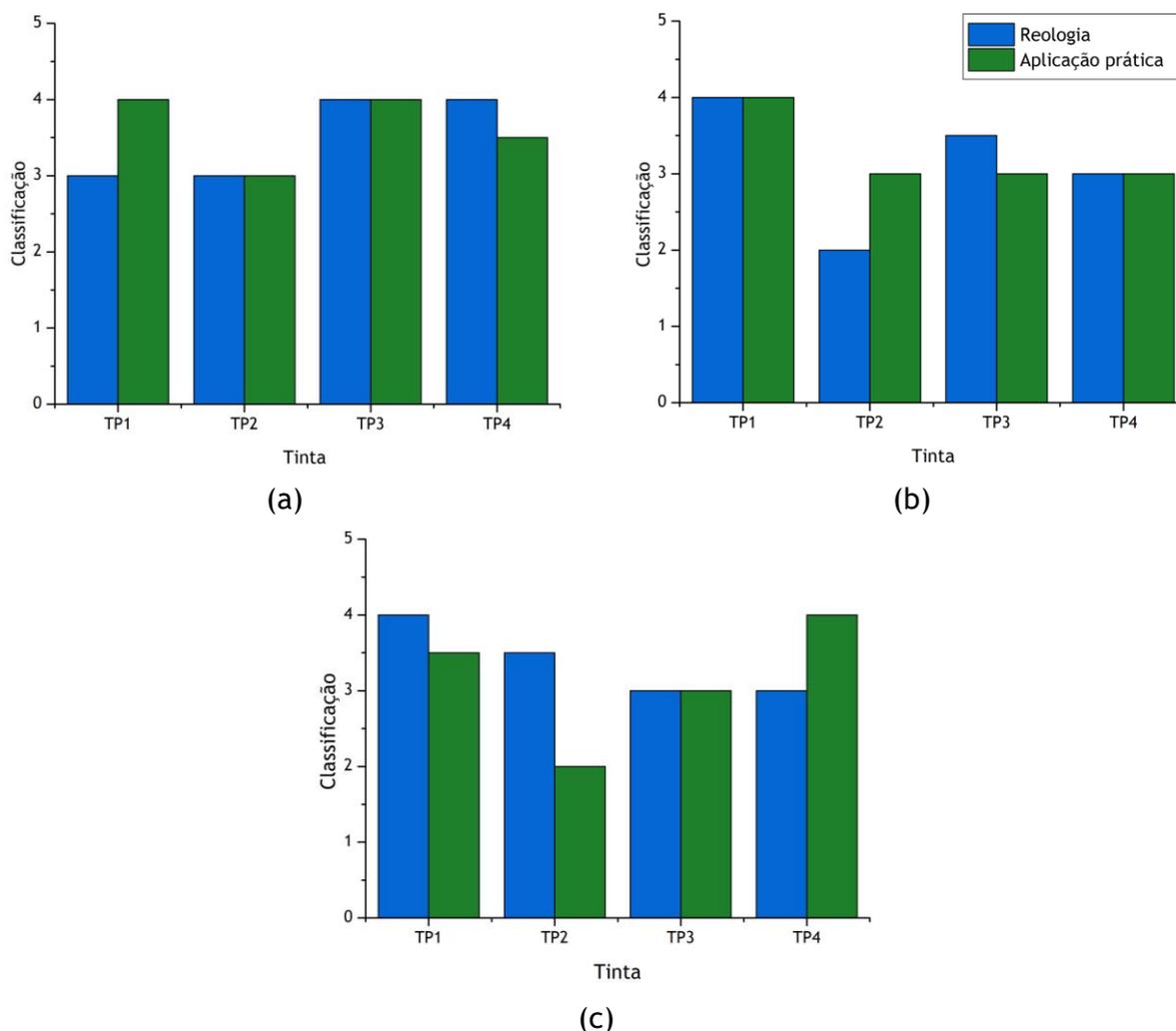


Figura 19 - Avaliação através aplicação prática e dos ensaios reológicos (a) facilidade de aplicação; (b) salpicos; (c) espalhamento.

Analisando a Figura 19 (a), verifica-se que a facilidade de aplicação avaliada na prática corresponde à mesma avaliada através do reómetro (ensaio de recuperação estrutural) para as tintas TP2 e TP3, ao contrário das tintas TP1 e TP4. Conclui-se que o reómetro não permite diferenciar a facilidade de aplicação das tintas, contrariamente à aplicação prática.

Relativamente aos salpicos, a avaliação realizou-se de forma visual e a avaliação reológica efetuou-se recorrendo aos dados obtidos através do ensaio oscilatório de varrimento em frequência. Analisando a Figura 19 (b), conclui-se que a aplicação prática não permite diferenciar a tendência que as tintas TP2, TP3 e TP4 terão para salpicar. Por outro lado, o reómetro permite distinguir.

Na Figura 19 (c) a avaliação prática foi efetuada visualmente e a avaliação reológica obteve-se através do ensaio viscométrico de recuperação estrutural. Verifica-se que os valores obtidos para o espalhamento pela avaliação reológica não correspondem à avaliação efetuada. Assim, pode concluir-se que o ensaio viscométrico de recuperação estrutural não permite prever o aspeto final do produto, uma vez que as tintas são materiais pseudoplásticos onde o comportamento elástico domina em relação ao viscoso. Deste modo, a recuperação deve ser avaliada em termos do módulo elástico, e para isso o ensaio devia ser efetuado em modo oscilatório. Por limitações do equipamento disponível, não foi possível realizar o ensaio nestas condições [5, 10, 22]

4.2 Esmaltes

4.2.1 Ensaio Viscométricos em modo CSR

Com vista a conhecer o comportamento reológico de cada um dos produtos, começou-se por analisar as curvas de escoamento. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados nas figuras 20 e 21, respetivamente.

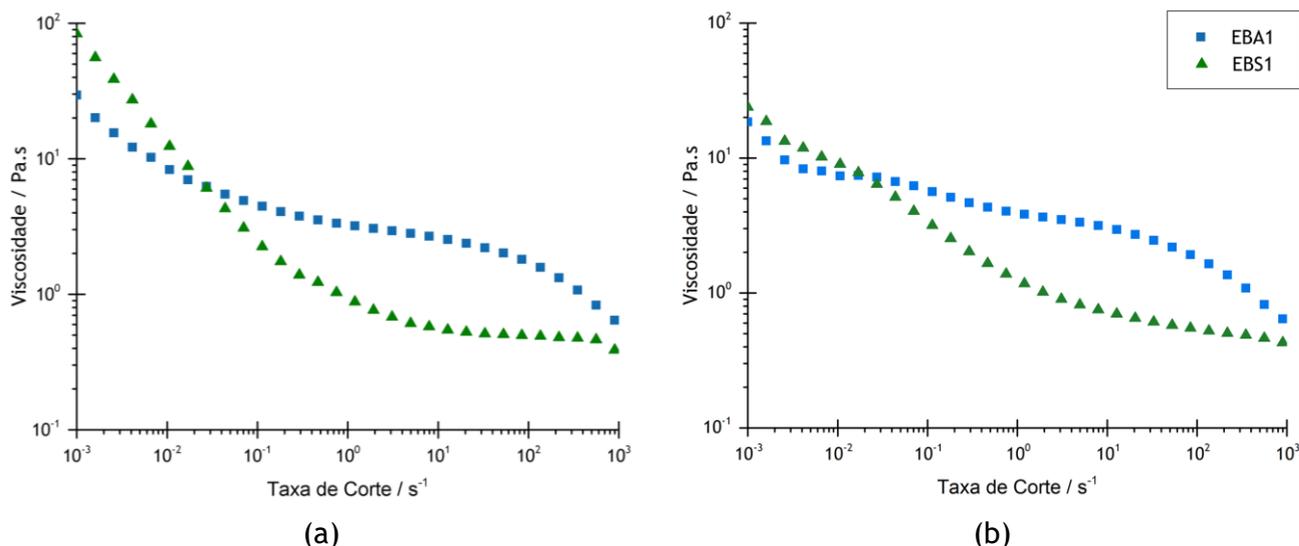


Figura 20 - Curvas de escoamento para os esmaltes satinados ($T= 23^{\circ}\text{C}$).
 (a) taxas de corte crescentes (up); (b) taxas de corte decrescentes (down).

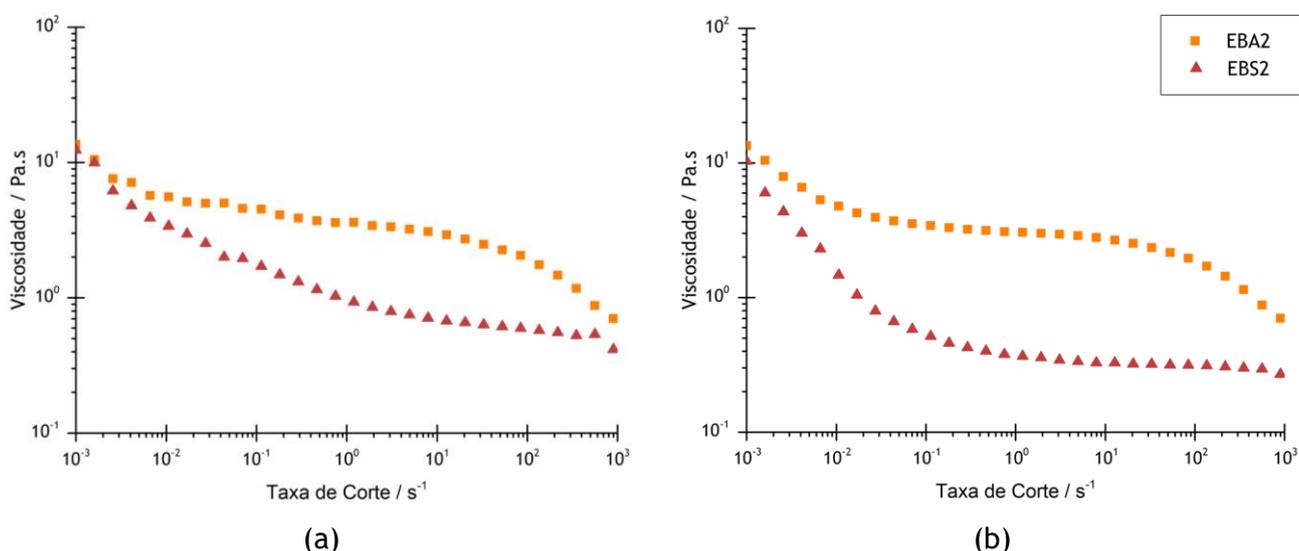


Figura 21 - Curvas de escoamento para os esmaltes brilhantes ($T= 23^{\circ}\text{C}$).
 (a) taxas de corte crescentes (up); (b) taxas de corte decrescentes (down).

Analisando a Figura 20 (a) observa-se que o esmalte EBS1 terá menor tendência para sedimentar do que o esmalte EBA1, visto que tem maior viscosidade na zona das baixas taxas de corte (*low shear rate*).

Em termos de facilidade de aplicação (*high shear rate*), pode-se prever que o esmalte EBS1 seja melhor do que o EBA1, uma vez que, a sua viscosidade é menor. Após aplicação, o esmalte EBS1 terá melhor lacagem, mas apresentará maior tendência para escorrer comparativamente ao esmalte EBA1 (Figura 20).

No que diz respeito aos esmaltes brilhantes, estes terão um comportamento semelhante aos esmaltes satinados, exceto na estabilidade na embalagem onde o esmalte EBA2 terá menor tendência para sedimentar (Figura 21).

As viscosidades dos produtos foram medidas nos viscosímetros descritos na secção 3.3.1 e encontram-se sumariados na Tabela 10.

Tabela 10 - Viscosidades obtidas nos viscosímetros Brookfield, Stormer e Cone e Prato para os esmaltes satinados e brilhantes.

Esmalte	Brookfield [cP]	Stormer [UK]	Cone e Prato [P]
EBA1	$2,8 \times 10^3$	107	5
EBS1	$3,0 \times 10^3$	98	3
EBA2	$2,8 \times 10^3$	107	5
EBS2	$1,6 \times 10^3$	93	2

Observando as figuras 20 (a) e 21 (a), e comparando as viscosidades obtidas, verifica-se que estas são concordantes qualitativamente.

4.2.2 Ensaios de Recuperação Estrutural

Os resultados obtidos através dos ensaios de recuperação estrutural dos esmaltes satinados encontram-se na Figura 22 e na Tabela 11.

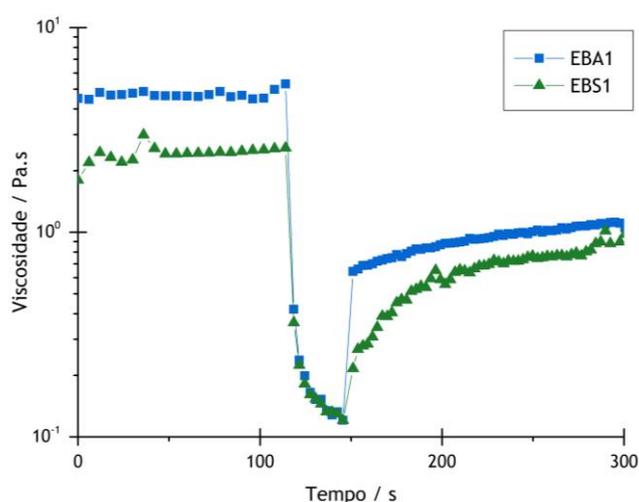


Figura 22 - Viscograma obtido pelo ensaio viscométrico de recuperação estrutural para esmaltes satinados ($T= 23^{\circ}\text{C}$).

Tabela 11 - Valores obtidos para a recuperação dos esmaltes satinados ($t^*=t - 150$ s).

	EBA1		EBS1	
	η [Pa.s]	Rec [%]	η [Pa.s]	Rec [%]
1º Interv. (0-120 s)	4,7	-	2,5	-
2º Interv. (120-150 s)	0,2	-	0,2	-
3º Interv. (150-270 s)				
$t^* = 30$ s	0,8	17	0,5	20
$t^* = 60$ s	0,9	19	0,7	28
$t^* = 120$ s	1,1	23	0,8	32

Analisando a Tabela 11, observa-se que, no 1º intervalo, o esmalte EBA1 apresenta maior viscosidade do que o EBS1, pelo que terá melhor estabilidade na embalagem.

No que diz respeito à aplicação (2º intervalo), ambos os esmaltes satinados apresentam o mesmo valor de viscosidade. Deste modo, pode afirmar-se que ambos os produtos apresentarão a mesma dificuldade durante a aplicação.

Avaliando o comportamento pós-aplicação (3º intervalo), pode afirmar-se que, o esmalte de base solvente EBS1 apresenta maior recuperação após 120 s, pelo que apresentará pior lacagem quando comparado com o esmalte de base aquosa EBA1.

Seguidamente analisaram-se os esmaltes brilhantes. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 23 e na Tabela 12.

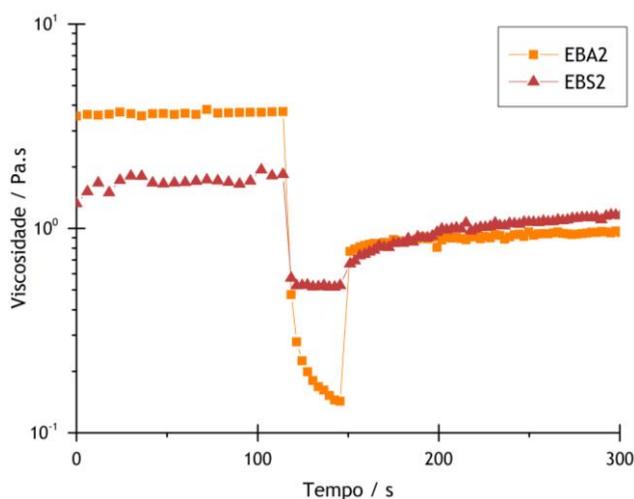


Figura 23 - Viscograma obtido pelo ensaio viscométrico de recuperação estrutural para esmaltes brilhantes ($T= 23^{\circ}\text{C}$)

Tabela 12 - Valores obtidos para a recuperação dos esmaltes brilhantes ($t^*=t - 150$ s).

	EBA2		EBS2	
	η [Pa.s]	Rec [%]	η [Pa.s]	Rec [%]
1º Interv. (0-120 s)	3,7	-	1,7	-
2º Interv. (120-150 s)	0,2	-	0,5	-
3º Interv. (150-270 s)				
$t^* = 30$ s	0,9	24	0,8	47
$t^* = 60$ s	0,9	24	1,0	59
$t^* = 120$ s	0,9	24	1,1	65

Analisando os esmaltes brilhantes (Tabela 12), observa-se que, no 1º intervalo, o esmalte EBA2 apresenta maior viscosidade do que o esmalte EBS2, pelo que o esmalte EBA2 apresentará melhor estabilidade na embalagem.

Em termos de aplicação, o esmalte EBS2 apresenta viscosidade mais elevada no 2º intervalo, logo irá apresentar maior dificuldade na aplicação.

No que diz respeito ao aspeto após-aplicação, o esmalte de base EBS2 apresentará pior lacagem do que o esmalte EBA2 que apresentará um filme mais uniforme, uma vez que a sua recuperação é maior (65 %).

Após a realização deste ensaio, efetuaram-se ensaios laboratoriais para determinar *leveling* dos produtos anteriormente referidos. Os resultados encontram-se na Tabela 13.

Tabela 13 - Avaliação da *leveling* através do ensaio laboratorial para os esmaltes satinados e brilhantes.

Esmalte	<i>Leveling</i>
EBA1	8
EBS1	8
EBA2	8
EBS2	8

Verifica-se que, o ensaio laboratorial não permite diferenciar o *leveling* dos produtos.

4.2.3 Ensaio Viscométricos em modo CSS

Os valores de índice de *power-law* determinados através do ajuste do modelo da lei de potência encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14 - Valores do índice de power-law obtidos para os esmaltes satinados e brilhantes.

Esmalte	n
EBA1	0,80
EBS1	0,85
EBA2	0,92
EBS2	0,90

Observa-se que todos os esmaltes apresentam um comportamento pseudoplástico, dado que os valores de n são inferiores a 1. Comparando os valores dos esmaltes com os das tintas (Tabela 6) verifica-se que os esmaltes apresentam um valor mais próximo de 1 do que as tintas, logo apresentam um comportamento mais próximo do comportamento newtoniano.

Seguidamente para determinar a tensão de cedência, ajustou-se o modelo de Bingham a cada um dos produtos analisados. Os resultados obtidos encontram-se nas figuras F.1 e F.2 do Apêndice F.

Através das figuras F.1 e F.2 do Apêndice F, determinaram-se os valores da tensão de cedência e da viscosidade plástica dos esmaltes. Os valores destes parâmetros assim como o valor do coeficiente de determinação das retas (R^2) encontram-se sumariados na Tabela 15.

Tabela 15 - Valores obtidos através do ajuste do modelo de Bingham para os esmaltes brilhantes e satinados.

Esmaltes	τ_y [Pa]	η_p [Pa.s]	R^2
EBA1	2,0	3,1	0,998
EBS1	1,3	0,5	0,999
EBA2	1,8	2,6	0,999
EBS2	1,6	0,7	0,999

Pela análise dos valores de R^2 , verifica-se que o modelo ajusta corretamente os valores experimentais.

Na Tabela 16 encontram-se os valores da espessura crítica (h_s) determinados a partir da tensão de cedência determinada anteriormente e os valores determinados através do ensaio laboratorial descrito na secção 3.3.2.

Tabela 16 - Valores da espessura crítica calculados e obtidos através do ensaio laboratorial para os esmaltes satinados e brilhantes.

Esmaltes	h_s [μm]	h_s [μm]
	Calculado	Laboratorial
EBA1	158	150
EBS1	108	100
EBA2	149	150
EBS2	122	125

Observa-se que os valores da espessura crítica calculados são bastante próximos dos valores obtidos pelo ensaio laboratorial e os esmaltes de base solvente terão maior tendência para escorrer do que os esmaltes de base aquosa, dado que estes últimos apresentam valores superiores de espessura crítica.

4.2.4 Ensaios Oscilatórios

Nas Figuras 24 e 25 observam-se os resultados obtidos a partir dos ensaios de varrimento em amplitude para os esmaltes satinados e brilhantes, respetivamente.

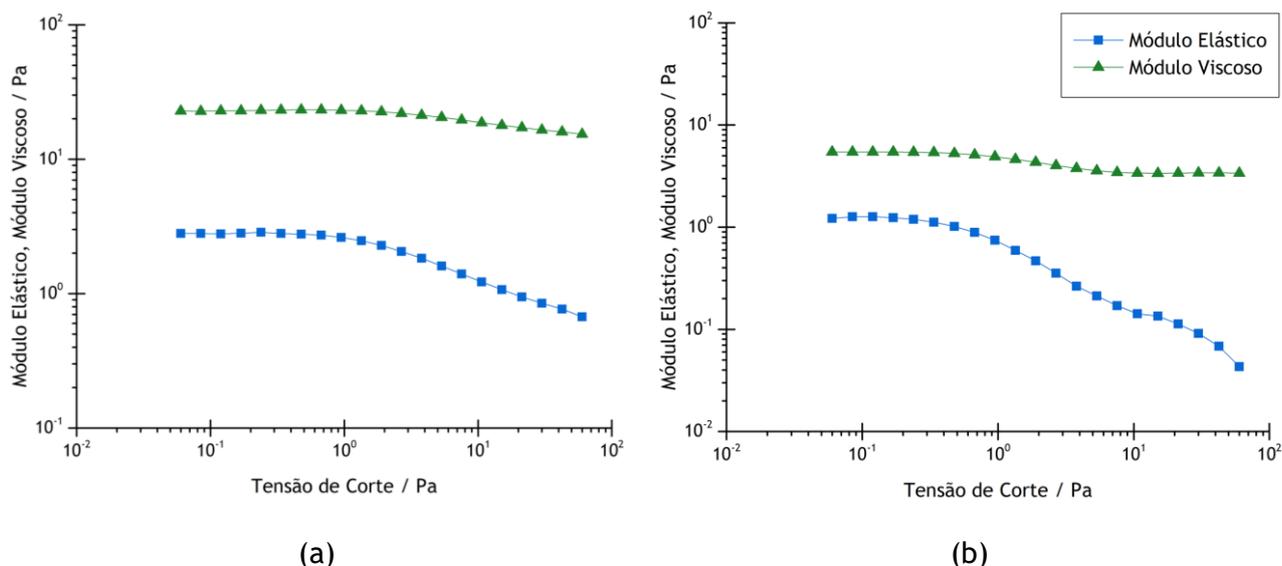


Figura 24 - Módulo elástico e módulo viscoso em função da tensão de corte máxima obtido pelo teste de varrimento em amplitude para os esmaltes satinados ($\omega = 6,28$ rad/s e $T = 23^\circ\text{C}$) (a) EBA1; (b) EBS1

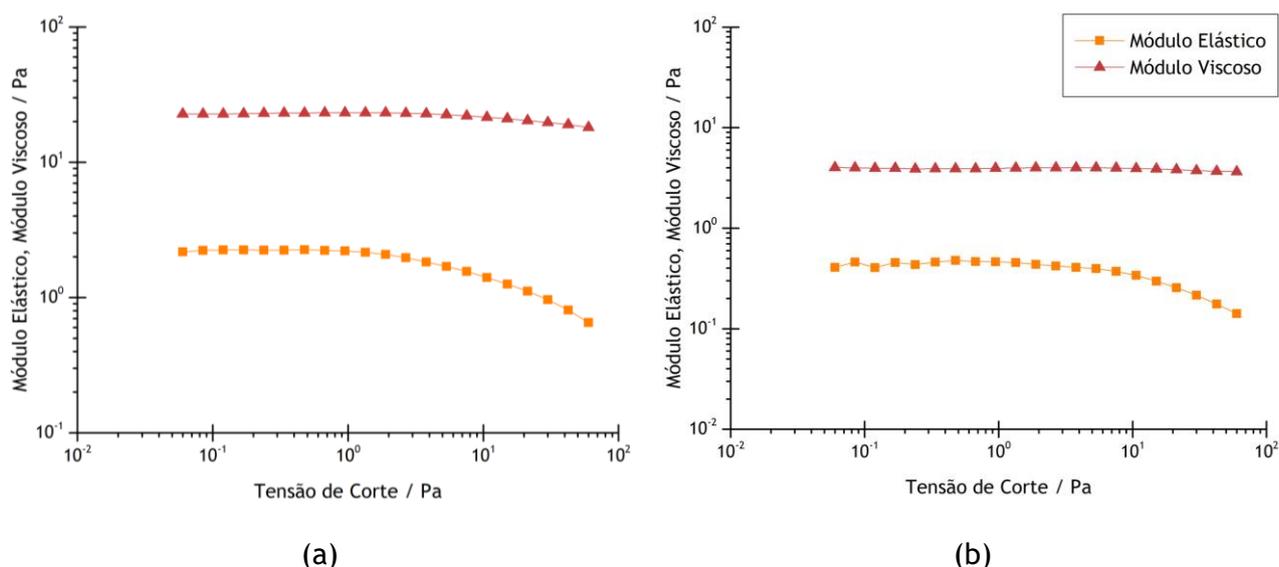


Figura 25 - Módulo elástico e módulo viscoso em função da tensão de corte máxima obtido pelo teste de varrimento em amplitude para os esmaltes brilhantes ($\omega = 6,28 \text{ rad/s}$ e $T = 23^\circ\text{C}$) (a) EBA2; (b) EBS2

Observando a região LVE pode concluir-se que todos os esmaltes apresentam componente viscosa dominante relativamente à componente elástica, apresentando assim um comportamento líquido.

Verifica-se ainda que nenhum esmalte apresenta ponto *cross-over*, pelo que o seu comportamento viscoelástico não se altera significativamente independentemente da tensão de corte aplicada [5], ao contrário do obtido para as tintas (Figura 17).

Seguidamente, recorrendo à curva do módulo elástico determinou-se a tensão de cedência pelo método da tangente (figuras F.3 e F.4 do Apêndice F), tendo sido determinados os valores de espessura crítica e comparados com os valores obtidos pelo ensaio laboratorial (Tabela 17).

Tabela 17 - Valores da espessura crítica calculados e obtidos através do ensaio laboratorial para os esmaltes satinados e brilhantes.

Esmaltes	h_s [μm]	h_s [μm]
	Calculado	Laboratorial
EBA1	100	150
EBS1	63	100
EBA2	180	150
EBS2	93	125

Observa-se que a determinação da espessura crítica pelo método da tangente não é o método mais adequado para determinar a espessura crítica para os esmaltes uma vez que não permite obter resultados próximos dos reais.

Os resultados obtidos através dos ensaios de varrimento em frequência para G''/G' encontram-se ilustrados na Figura 26.

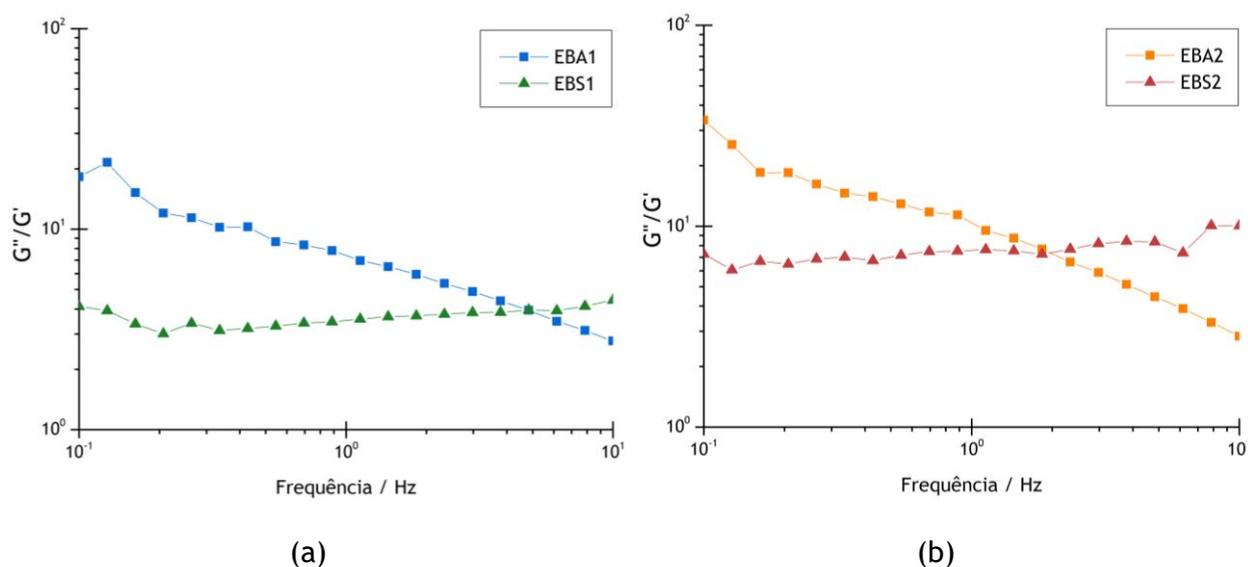


Figura 26 - Razão entre G'' e G' em função da frequência em ensaio oscilatório de varrimento em frequência para os esmaltes ($T= 23^\circ\text{C}$)
(a) esmaltes satinados; (b) esmaltes brilhantes.

Pela análise da Figura 26 pode inferir-se que todos os esmaltes apresentam comportamento viscoso dominante relativamente ao comportamento elástico, corroborando os resultados obtidos anteriormente pelo ensaio oscilatório de varrimento em amplitude.

Nas zonas das altas frequências, pode concluir-se que os esmaltes de base solvente irão salpicar mais do que os esmaltes de base aquosa, visto que a razão G''/G' é superior.

Os resultados obtidos através dos ensaios laboratoriais para avaliação dos salpicos encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 - Avaliação dos salpicos através do ensaio laboratorial para os esmaltes satinados e brilhantes.

Esmaltes	Salpicos
EBA1	5
EBS1	9
EBA2	4
EBS2	9

Verifica-se que os resultados obtidos pelo reómetro são concordantes qualitativamente com os resultados obtidos através do ensaio laboratorial.

4.2.5 Avaliação Prática vs. Avaliação Reológica

A comparação da avaliação prática e reológica realizou-se de forma análoga à avaliação das tintas.

Os resultados da avaliação da facilidade de aplicação encontram-se ilustrados na Figura 27.

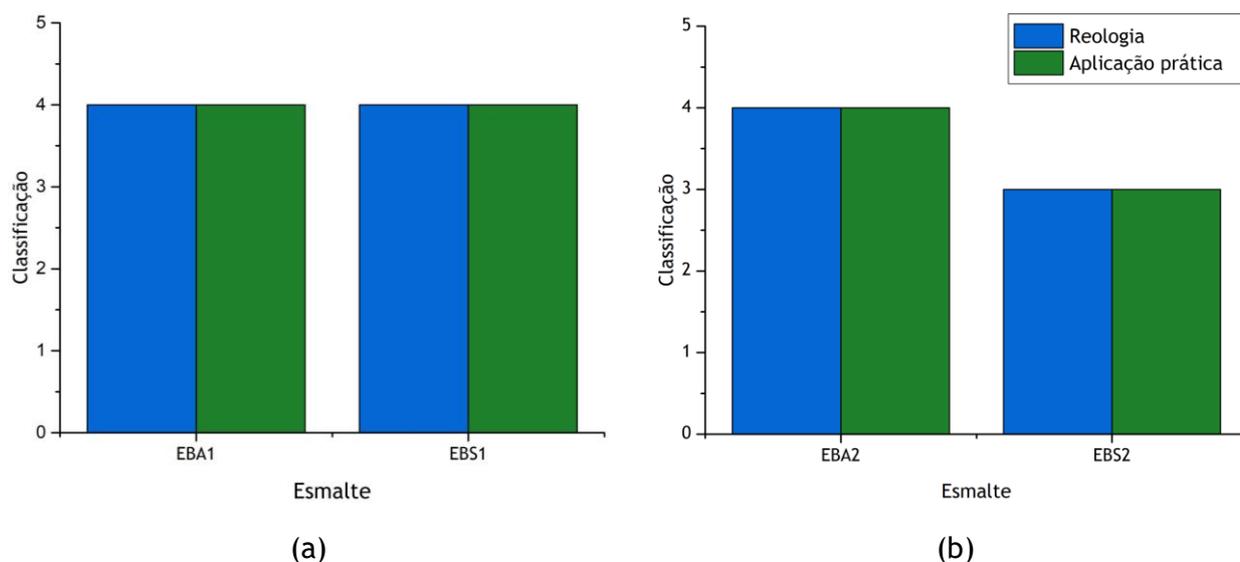


Figura 27 - Avaliação da facilidade de aplicação através da aplicação prática e dos ensaios reológicos para os esmaltes (a) esmaltes satinados; (b) esmaltes brilhantes.

Analisando a Figura 27, verifica-se que para os dois tipos de esmaltes analisados a avaliação obtida pela aplicação prática corrobora a avaliação obtida pelos ensaios reológicos.

Os resultados da formação de salpicos durante a aplicação encontram-se ilustrados na Figura 28.

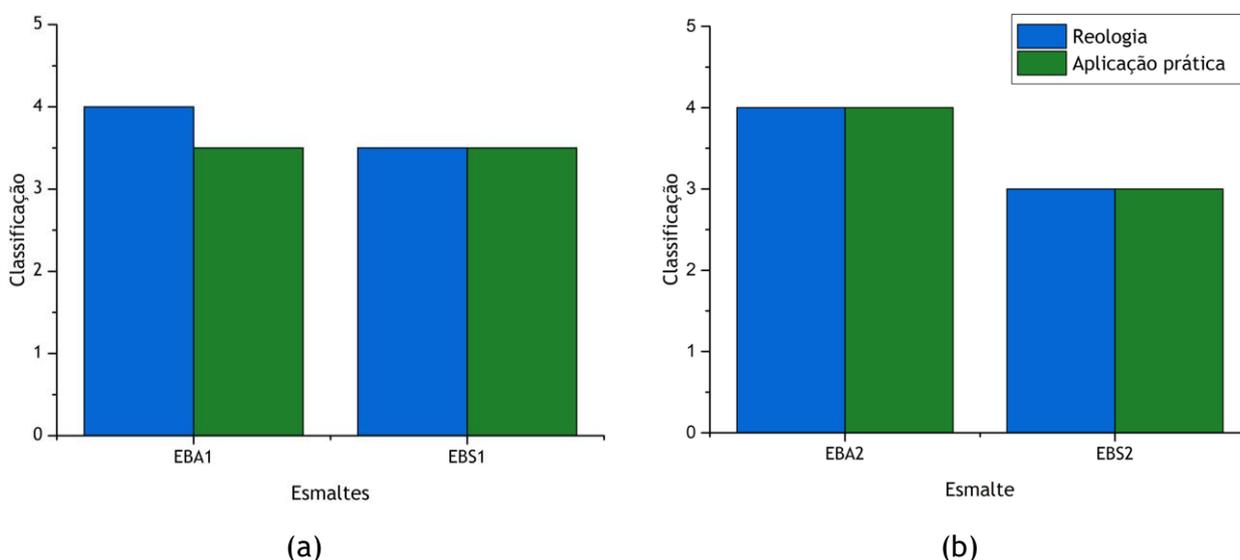


Figura 28 - Avaliação dos salpicos através da aplicação prática e dos ensaios reológicos para os esmaltes (a) esmaltes satinados; (b) esmaltes brilhantes.

Observa-se que, para os esmaltes satinados, o pintor não distingue a formação de salpicos, atribuindo a mesma classificação para ambos os produtos, ao contrário dos esmaltes brilhantes.

Os resultados de lacagem que o produto apresenta após aplicação encontram-se ilustrados na Figura 29. A avaliação prática foi efetuada visualmente e avaliação reológica foi efetuada através do ensaio de recuperação estrutural.

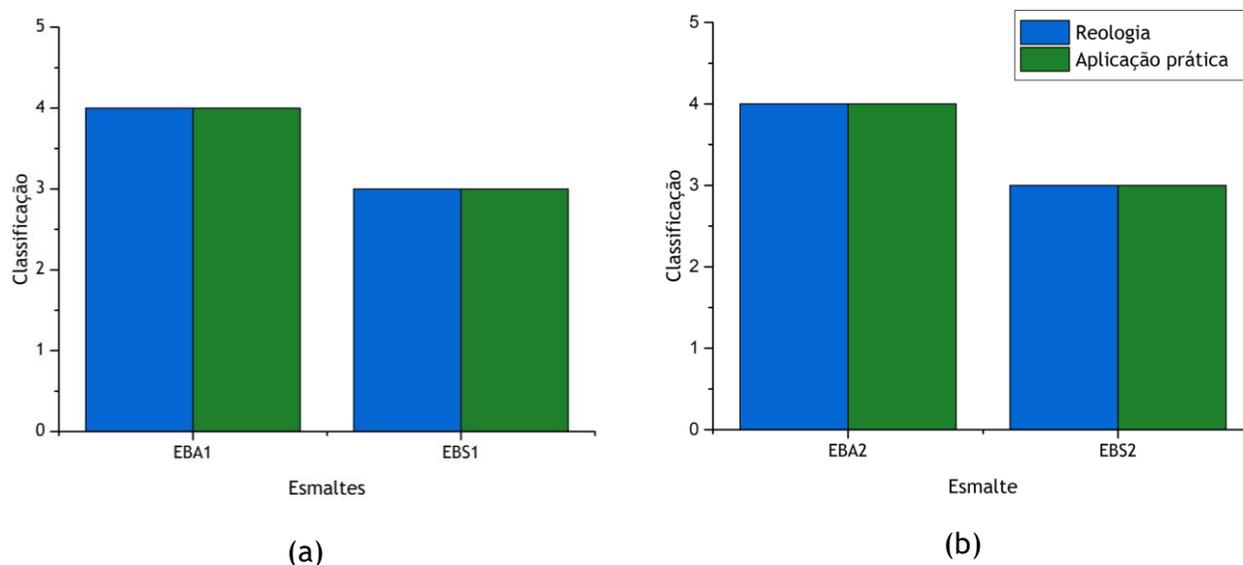


Figura 29 - Avaliação da lacagem através da aplicação prática e dos ensaios reológicos para os esmaltes

(a) esmaltes satinados; (b) esmaltes brilhantes.

Através da Figura 29 verifica-se a avaliação efetuada a partir do reómetro representa avaliação prática visual, ou seja, os esmaltes de base aquosa apresentam melhor lacagem do que os esmaltes de base solvente.

4.3 Determinação do Tempo Aberto

4.3.1 Tintas

Na Figura 30 encontram-se os gráficos obtidos através do método descrito na secção 3.4, tendo sido determinados a partir destes o tempo aberto (Apêndice G). Estes valores e os determinados através do ensaio laboratorial encontram-se descritos na Tabela 19.

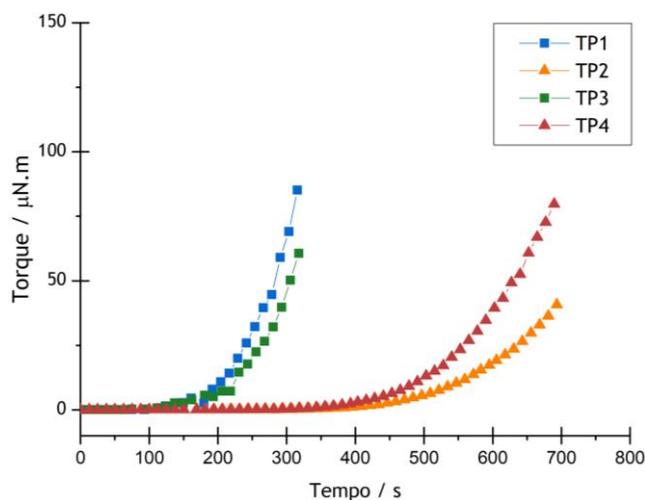


Figura 30 - Resultados obtidos a partir do ensaio oscilatório para a determinação do tempo aberto das tintas ($T= 23^{\circ}\text{C}$).

Tabela 19 - Valores do tempo aberto obtidos através do reómetro e pelo ensaio laboratorial para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4.

Tinta	t_{aberto} [min]	t_{aberto} [min]
	Calculado	Laboratorial
TP1	6	7
TP2	9	10
TP3	7	8
TP4	9	10

Através da análise da Tabela 19, verifica-se que através do método desenvolvido no reómetro é possível obter valores próximos aos determinados através do método laboratorial.

A tinta com menor tempo aberto é a tinta TP1, seguidamente da tinta TP3 e das tintas TP2 e TP4 que apresentam tempos bastante semelhantes.

Este parâmetro foi avaliado através da análise visual da emenda. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 31.

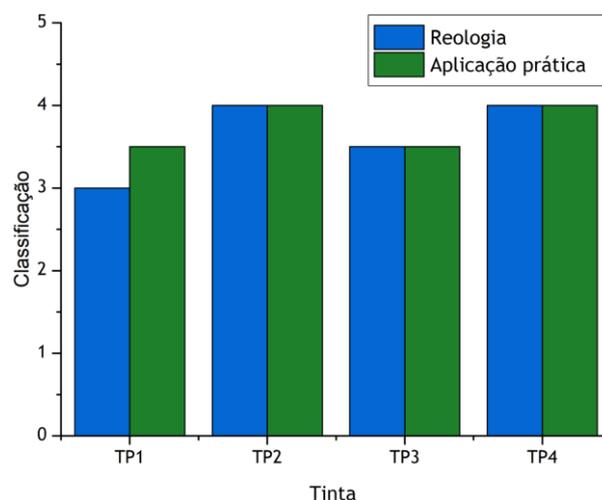


Figura 31 - Avaliação do tempo aberto através da aplicação prática e dos ensaios reológicos para as tintas TP1, TP2, TP3 e TP4.

Verifica-se que a avaliação efetuada a partir do reómetro representa de forma qualitativa a avaliação prática visual. Ao contrário do reómetro, na prática não se distingue inequivocamente a tinta TP1 da tinta TP3.

4.3.2 Esmaltes

Na Figura 32 encontram-se os resultados obtidos através do método descrito na secção 3.3, tendo sido determinados a partir destes o tempo aberto (Apêndice H). Estes valores e os determinados através do ensaio laboratorial encontram-se descritos na Tabela 20.

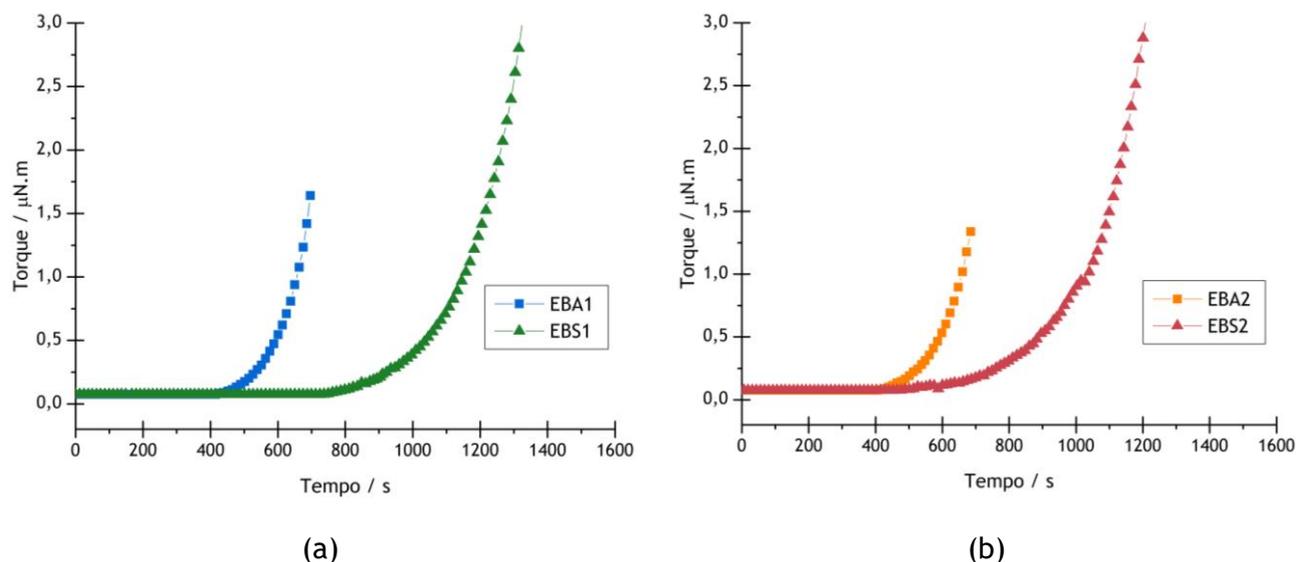


Figura 32 - Resultados obtidos a partir do ensaio oscilatório para a determinação do tempo aberto dos esmaltes ($T = 23^\circ\text{C}$).

(a) esmaltes satinados; (b) esmaltes brilhantes.

Tabela 20 - Valores do tempo aberto obtidos através do reômetro e pelo ensaio laboratorial para os esmaltes satinados e brilhantes.

Esmaltes	t_{aberto} [min]	t_{aberto} [min]
	Calculado	Laboratorial
EBA1	12	12
EBS1	22	23
EBA2	12	11
EBS2	21	23

Através da análise da Tabela 20, verifica-se que através do método baseado no reômetro é possível obter valores próximos aos determinados através do método laboratorial.

Os esmaltes de base solvente apresentam o dobro do tempo aberto dos esmaltes de base aquosa.

Posteriormente, realizou-se a comparação destes resultados com a avaliação prática da emenda. Os resultados encontram-se ilustrados na Figura 33.

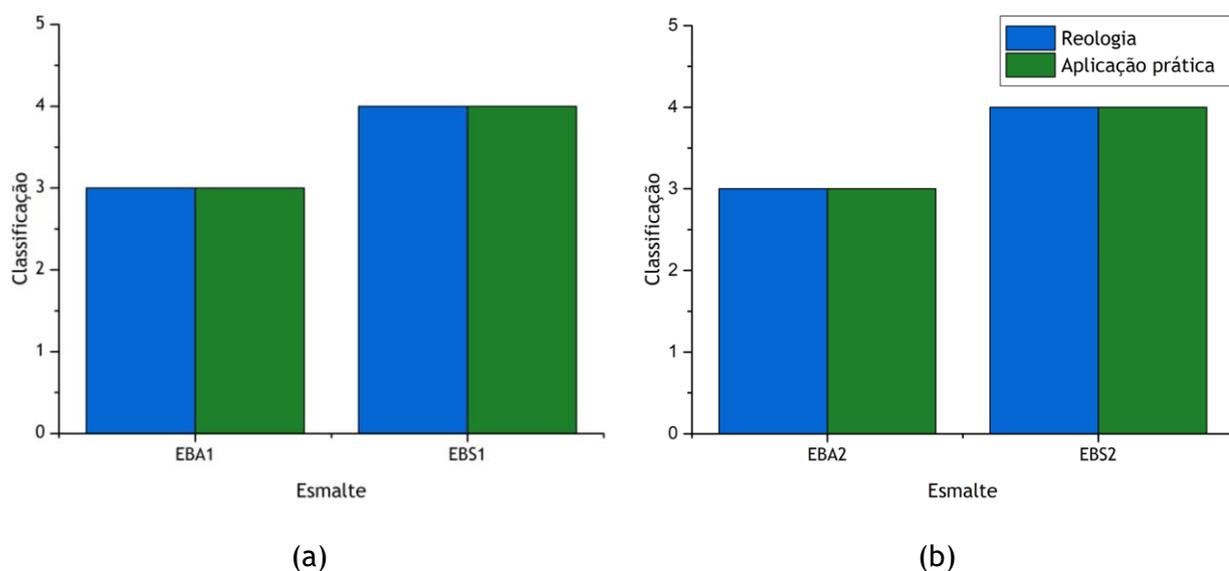


Figura 33 - Avaliação do tempo aberto através da aplicação prática e através dos ensaios reológicos para os esmaltes (a) esmaltes satinados; (b) esmaltes brilhantes.

Verifica-se que a avaliação efetuada a partir do reômetro representa adequadamente avaliação prática visual. Assim, pode concluir-se que o método desenvolvido permite estimar o tempo aberto dos produtos analisados, possibilitando a obtenção valores que corroboram a realidade.

5 Conclusões

A elaboração deste trabalho permitiu cumprir o objetivo principal: estudar as propriedades reológicas de dois produtos decorativos durante o processo de aplicação recorrendo a ensaios reológicos. Assim, foi realizada uma interpretação detalhada dos ensaios e respetivos dados de forma a perceber quais as condições e os tipos de ensaios mais adequados para prever cada uma das características.

O estudo das curvas de escoamento obtidas pelos ensaios viscométricos com taxas de corte controladas torna-se vantajoso para conhecer os perfis reológicos dos produtos e avaliação das otimizações reológicas das tintas.

Através dos ensaios de recuperação estrutural em modo viscométrico, é possível prever o comportamento dos esmaltes antes, durante e após a sua aplicação, sendo um método adequado para prever a facilidade de aplicação e a lacagem destes. No caso das tintas para paredes, o ensaio de recuperação estrutural em modo oscilatório poderá ser o mais adequado para prever a facilidade de aplicação e o espalhamento.

A determinação da tensão de cedência permite determinar a espessura crítica (escorridos). Para as tintas, o melhor método para determinar este parâmetro baseia-se nos ensaios oscilatórios de varrimento em amplitude. Por outro lado, para os esmaltes, o melhor método baseia-se no ajuste ao modelo de Bingham aos dados obtidos através do ensaio viscométrico em modo CSS.

Os ensaios oscilatórios permitem avaliar o comportamento viscoelástico dos materiais. Através dos ensaios de varrimento em amplitude é possível aferir as quebras na estrutura. Os ensaios de varrimento em frequência permitem obter conclusões sobre a tendência dos produtos para salpicar durante a aplicação.

Foi ainda possível desenvolver um método para a determinação do tempo aberto dos produtos que necessita de ser otimizado, uma vez que o sistema de medição utilizado (PP) é o menos preciso e a difusão do ar ocorre apenas nas laterais.

É ainda importante concluir que, apesar dos estudos reológicos permitirem prever alguns comportamentos das tintas e esmaltes, a aplicação prática dos produtos é imprescindível, uma vez que as propriedades reológicas não são as únicas a influenciar os comportamentos das tintas durante a aplicação. Outros fatores como a tensão superficial ou o tempo de secagem também terão impacto no comportamento durante e após a aplicação destes produtos.

6 Avaliação do Trabalho Realizado

Neste capítulo é feita uma avaliação global do trabalho realizado durante a dissertação destacando os objetivos realizados, as limitações encontradas na realização do trabalho, outros trabalhos realizados e sugestões para trabalho futuro. Para finalizar é feita uma apreciação final.

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal desta dissertação foi o estudo das propriedades reológicas de dois produtos decorativos durante o processo de aplicação. Assim, foi realizada uma interpretação detalhada dos ensaios em regime viscométrico e oscilatório e dos respectivos dados, de forma a determinar as condições e os tipos de ensaios mais adequados para cada tipo de produto e para prever cada uma das características.

Com vista a estudar o potencial dos ensaios reológicos na reformulação de produtos e, consequentemente, a diminuir o número de aplicações práticas destes e o número de ensaios laboratoriais, foi efetuada uma otimização de uma tinta plástica alterando a combinação de espessantes e efetuando apenas o estudo reológico aproximando as curvas reológicas à da tinta de referência.

Para além disso, foi desenvolvido um método de determinação de tempo aberto usando o reómetro e efetuada uma avaliação da tecnologia no mercado.

6.2 Limitações na Execução do Trabalho

Sendo a reologia das tintas um tema bastante complexo, foi necessário uma fase inicial de aprofundamento teórico e de realização de testes para adaptar as condições de ensaio aos produtos em estudo.

O reómetro utilizado apresentava algumas limitações: baixa sensibilidade na zona de baixas tensões de corte (*low shear rate*); não efetua o cálculo direto da tensão de cedência e não efetua o ensaio de recuperação em modo oscilatório.

6.3 Outros trabalhos realizados

O reómetro disponível na empresa é um equipamento antigo e descontinuado sendo assim difícil adquirir novas peças, em caso de avaria, ou acessórios mais modernos. É um equipamento que ocupa bastante espaço e o seu *software* é pouco intuitivo, sendo necessário a introdução de inúmeras condições para a realização dos ensaios. As suas maiores limitações passam por não ser possível realizar ensaios de recuperação em modo oscilatório, não ser possível o cálculo

direto da tensão de cedência pelo aparelho aumentando, assim, o número de cálculos a ser realizados pelo técnico e ainda, a baixa sensibilidade na zona de baixas tensões de corte (*low shear rate*).

A empresa *Anton Paar* foi contactada de modo a analisar os produtos existentes no mercado, tendo apresentado dois modelos: MCR 102 e MCR 92.

O reómetro MCR 102 é extremamente versátil: trata-se duma plataforma modular que pode ser expandida à medida que as necessidades vão evoluindo. Esta característica pode ser vantajosa, pois dependendo do trabalho que se pretenda realizar é possível adicionar módulos relevantes, por exemplo adicionar capacidades para ensaios de DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*). O modelo MCR 92 é um modelo mais simples do que o MCR 102, mas apresenta a mesma capacidade de realizar ensaios em modo viscosimétrico e oscilatório.

Ambos os reómetros permitem a realização do ensaio de recuperação tanto em modo viscométrico como dinâmico e permitem o cálculo direto da tensão de cedência, sendo por isso mais vantajosos. Outras vantagens são o facto de ser possível adquirir vários acessórios, por exemplo, o acessório para a determinação do tempo aberto, e o acoplamento dos sistemas de medição por engate rápido, permitindo mudanças rápidas sem a utilização de parafusos e o reconhecimento automático pelo *software* do reómetro.

Foi ainda contactada a marca do reómetro disponível na empresa (*Malvern Panalytical*) tendo proposto apenas um novo modelo: *Kinexus Lab+*. Este reómetro permite uma caracterização reológica completa de tintas e esmaltes, através viscosimetria rotacional em estados estacionários e transientes, análises de tixotropia, tensões de cedência, mas também permite uma caracterização de propriedades viscoelásticas de amostras através de ensaios em regimes oscilatórios possibilitando a monitorização de processos de recuperação ou estabilidade física dos materiais. Este equipamento permite também o acoplamento dos sistemas de medição por engate rápido. Não foi indicado qualquer tipo de acessório para a determinação do tempo aberto.

Não sendo possível adquirir um reómetro novo por parte da empresa, foi estudada a possibilidade de criação de um acessório novo que promova ensaios mais reprodutíveis e com valores mais exatos, uma vez que a difusão do ar ocorre apenas nas laterais. Assim, desenvolvendo uma nova peça, é possível aumentar a espessura de tinta utilizada tornando assim o método mais realista, e a difusão do ar ocorre de forma mais uniforme. No Apêndice H encontram-se as características deste acessório.

6.4 Trabalho Futuro

Como trabalho futuro sugere-se a avaliação da aquisição de um novo equipamento e que seja realizado um novo estudo para implementar as condições de cada um dos ensaios para os vários produtos.

Caso a empresa mantenha o equipamento atual será vantajoso o desenvolvimento do acessório para determinar o tempo aberto, assim como o estudo e a otimização das condições a utilizar.

6.5 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido no decorrer desta dissertação permitiu atingir o objetivo proposto: estudar reologicamente dois produtos decorativos durante o processo de aplicação.

Em termos pessoais, este projeto permitiu ganhar experiência em meio empresarial e industrial na área de engenharia química e aprofundar conhecimentos não só na área das tintas, mas também na área da reologia.

7 Referências

1. Eley, R.R., *Applied rheology and architectural coating performance*. Journal of Coatings Technology and Research, 2019. **16**(2): p. 263-305.
2. CIN, *Manual de Reologia*. 2016.
3. Kornum, L.O., *Rheological characterization of coatings with regard to application and film formation*. Rheologica Acta, 1979. **18**(1): p. 178-192.
4. CIN. *Corporativo*. 2020 [cited 2020 25 de Fevereiro 2020]; Available from: <https://cin.com/pt/pt/>.
5. Mezger, T.G., *The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers*. 2006: Vincentz Network GmbH & Co KG.
6. Nogueira, J.L., *Noções básicas de tintas e vernizes*. 1ª Edição, 2008. I.
7. Walls, H., et al., *Yield stress and wall slip phenomena in colloidal silica gels*. Journal of Rheology, 2003. **47**(4): p. 847-868.
8. Barnes, H.A., *A handbook of elementary rheology*. 2000.
9. Folayan, J.A., et al., *Selecting the most appropriate model for rheological characterization of synthetic based drilling mud*. International Journal of Applied Engineering Research, 2017. **12**(18): p. 7614-7649.
10. Paar, A., *Reómetros Modulares Compactos*, in *D56IP001PT-D*, A. Paar, Editor. 2019.
11. Shih, W.Y., W.H. Shih, and I.A. Aksay, *Elastic and yield behavior of strongly flocculated colloids*. Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(3): p. 616-624.
12. Standard, i., *Paints and varnishes - Terms and definitions*, in *ISO 4618*. 2014: Switzerland.
13. CIN, *Manual Cin - Curso Geral de Tintas*. 2016.
14. BASF, *Practical Guide to Rheology Modifiers*. 2020: Ludwigshafen, Alemanha.
15. Schweitzer, P.A., *Paint and Coatings: Applications and corrosion resistance*. 2005: CRC Press.
16. Lambourne, R. and T.A. Strivens, *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*. 1999: William Andrew Pub.
17. Instruments, T. *Rheological Characterization of Paints and Coatings*. 2020 20 de Março de 2020]; Available from: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12120>.
18. Tiwari, A., M.D. Soucek, and P. Zarras, *Handbook of Waterborne Coatings*. 2020: Elsevier.
19. Ad Overbeek, J.B., Ronald Tennebroek, *Prolonged open time*. European Coatings Journal, 2002(10/2002).
20. Delux, *General: Water based vs Oil based enamel paints*, Delux, Editor. 2019.
21. Gemini, B., *Rheometer user manual*. Vol. 4. 2010.
22. Paar, A., *Basics of Applied Rheology*. 2016: USA.
23. Panalytical, M. *Rheological Analysis of Dispersions by Frequency Sweep Testing*. 2005 09 de Agosto 2020]; Available from: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2884>.
24. Lavandeira, R., *Escorridos*, CIN, Editor. 2004.

25. International, A., *Levelling Of Paints by Draw-Down Method*, CIN, Editor. 2016.
26. International, A., *Standard Test Method for Measuring Paint Spatter Resistance During Roller Application*, in *ASTM D4707*. 2009.
27. Morrison, P.F.A., *Polymer Rheology* Michigan Technological University.

Apêndice A - Ajuste da Reologia da Tinta TP2

Tabela A.1 - Quantidade de espessantes utilizada na formulação de cada tinta.

Tinta	Espessante 1	Espessante 2	Espessante 3	Espessante 4	Espessante 5	Espessante 6	Espessante 7	Espessante 8
Natureza	Associativo	Associativo	Celulósico	Associativo	Associativo	Associativo	Associativo	Associativo
Zona de Atuação	<i>High shear rate</i>	<i>High low shear rate</i>	<i>Low shear rate</i>	<i>Medium high shear rate</i>	<i>Low shear rate</i>	<i>Low shear rate</i>	<i>Low shear rate</i>	<i>Low shear rate</i>
TP5	-----	0,20%	0,33%	0,55%	-----	-----	-----	-----
TP6	1,00%	0,60%	0,33%	-----	-----	-----	-----	-----
TP7	-----	0,80%	0,33%	0,55%	-----	-----	-----	-----
TP8	-----	-----	0,33%	0,55%	-----	0,80%	-----	-----
TP9	-----	-----	0,33%	0,55%	-----	-----	0,80%	-----
TP10	-----	-----	0,33%	0,55%	-----	-----	-----	0,80%
TP11	-----	-----	0,33%	0,55%	0,80%	-----	-----	-----
TP12	1,50%	1,00%	0,33%	-----	-----	-----	-----	-----
TP13	-----	1,50%	0,33%	0,55%	-----	-----	-----	-----
TP14	-----	0,40%	0,33%	0,55%	-----	0,80%	-----	-----
TP15	-----	0,40%	0,33%	0,55%	0,80%	-----	-----	-----

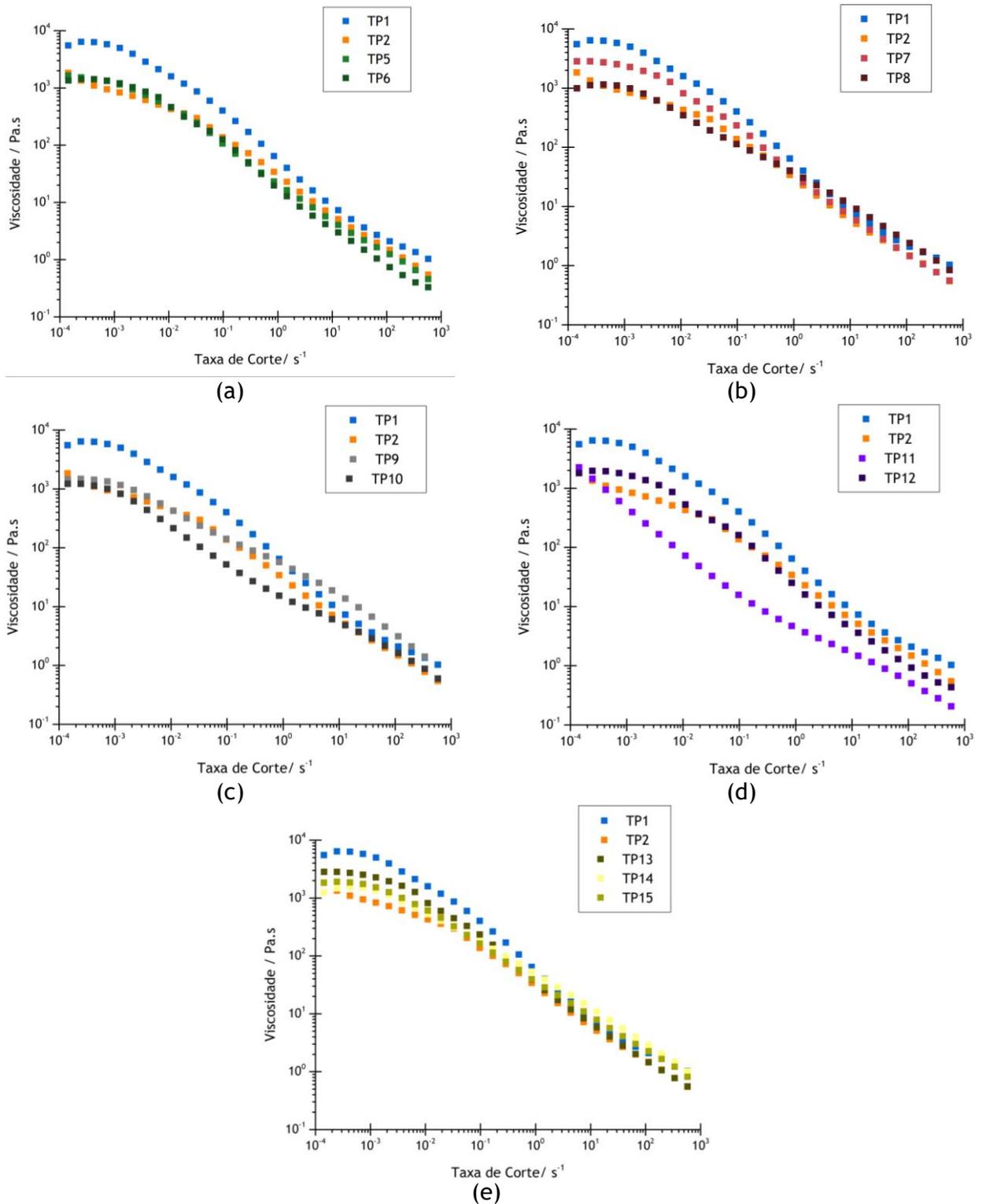


Figura A.1 - Curvas de escoamento para as tintas ($T=23^{\circ}\text{C}$)
 (a) - TP5 e TP6; (b) TP7 e TP8; (c) TP9 e TP10; (d) TP11 e TP12; (e) TP13, TP14 e TP15

Apêndice B - Estudo das Condições da Fase de Estabilização (*Pre-shear*)

Nas tabelas de condições de operação do reômetro é utilizada a terminologia em inglês, visto que é a usada pelo equipamento, permitindo ajudar futuros utilizadores do aparelho.

Tabela B.1 - Condições testadas para a fase de estabilização para as tintas.

Ensaio	A	B	C
<i>Shear - Rate</i> [s^{-1}]	5	2×10^{-4}	Sem fase de estabilização
<i>Apply Time</i> [s]	30	30	
<i>EquilibriumTime</i> [s]	90	90	

Tabela B.2 - Condições do ensaio viscométrico em modo CSR realizado para testar as condições da fase de estabilização das tintas

<i>Measurement System</i>	CP 4°/40 mm
<i>Temperature</i> [°C]	23
<i>Delay Time</i> [s]	10
<i>Integration Time</i> [s]	25
<i>Proportionality</i>	<i>Strain</i>
<i>Ramp</i>	<i>Up and Down</i>
<i>Start Shear</i> [s^{-1}]	$1,4 \times 10^{-4}$
<i>End Shear</i> [s^{-1}]	10^3
<i>Number of Samples</i>	30
<i>Range</i>	<i>Logarithmic</i>

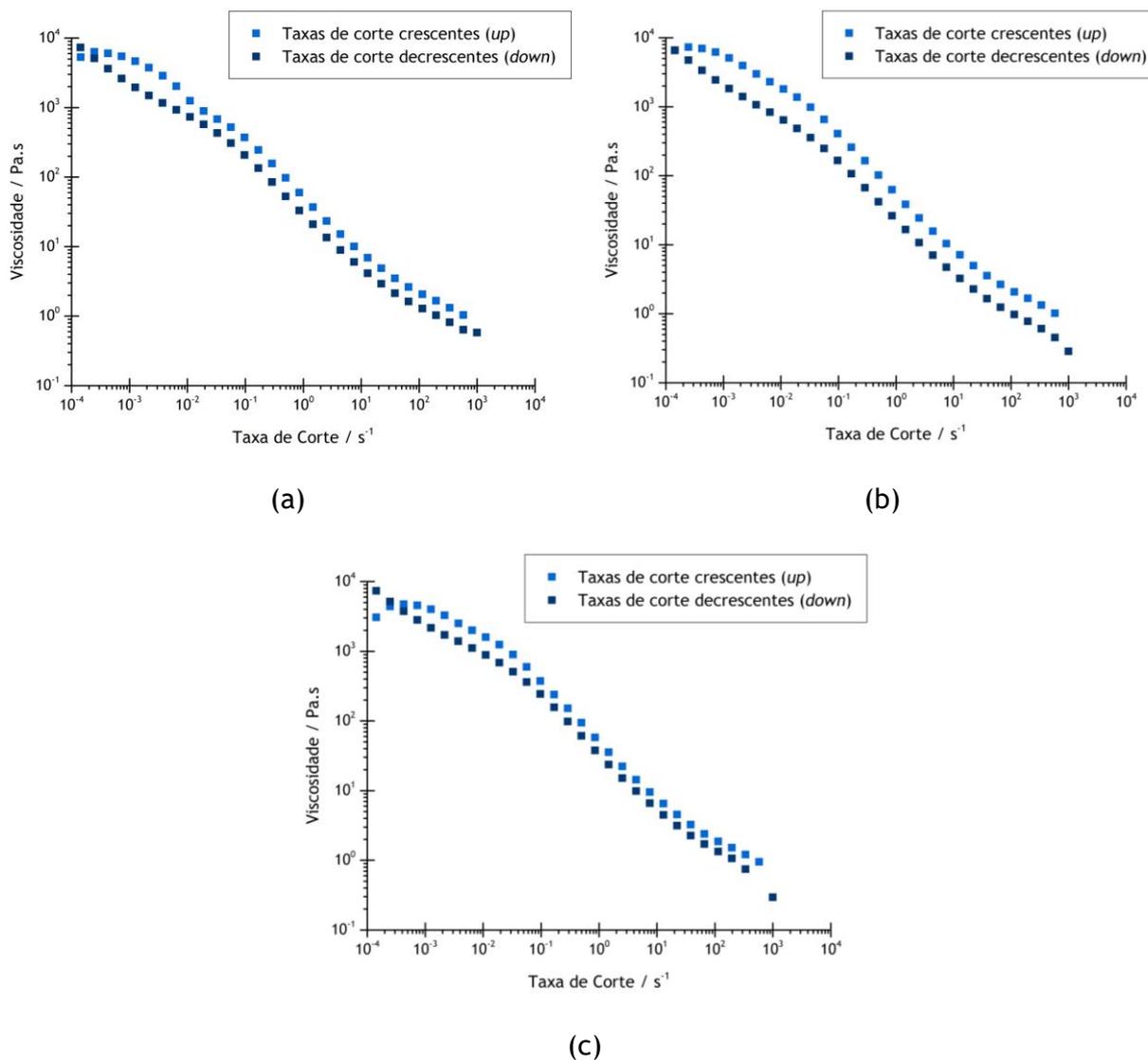


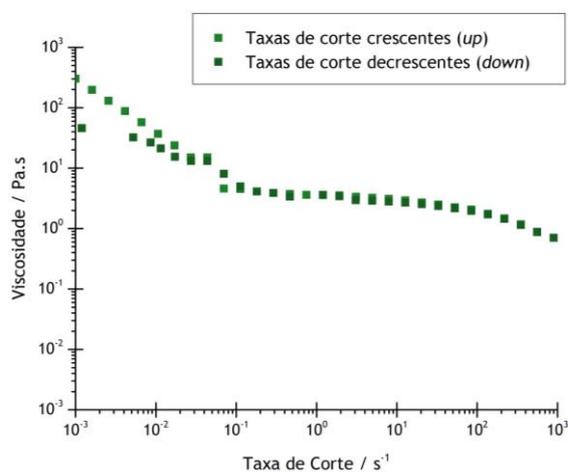
Figura B.1 - Curvas de Escoamento obtidas para a tinta TP1 (T=23°C)
 (a) teste A; (b) teste B; (c) teste C.

Tabela B.3 - Condições testadas para a fase de estabilização para os esmaltes.

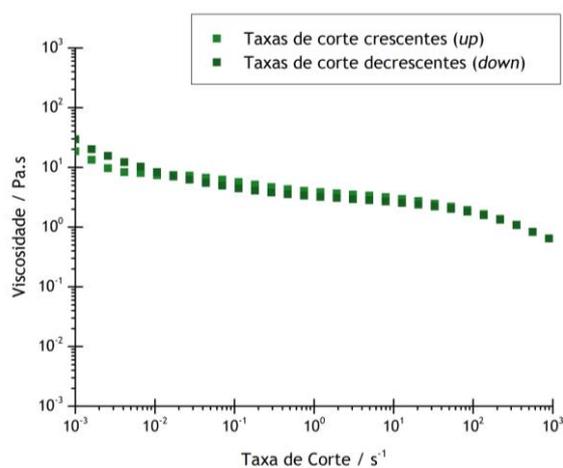
Ensaio	A	B
Shear - Rate [s ⁻¹]	5	1
Apply Time [s]	30	30
EquilibriumTime [s]	90	90

Tabela B.4 - Condições do ensaio viscométrico em modo CSR realizado para testar as condições da fase de estabilização dos esmaltes.

Measurement System	CP 4°/40 mm
Temperature [°C]	23
Delay Time [s]	10
Integration Time [s]	25
Proportionality	Strain
Ramp	Up and Down
Start Shear [s^{-1}]	$1,0 \times 10^{-3}$
End Shear [s^{-1}]	900
Number of Samples	30
Range	Logarithmic



(a)



(b)

Figura B.2 - Curvas de Escoamento obtidas para o esmalte EBA1 (T=23°C)
 (a) teste A; (b) teste B.

Apêndice C - Condições dos Ensaios Realizados no Reômetro

Tabela C.1 - Condições utilizadas na fase de estabilização dos ensaios realizados no reômetro.

Produto	Tintas	Esmaltes
<i>Shear - Rate</i> [s^{-1}]	5	1
<i>Apply Time</i> [s]	30	30
<i>EquilibriumTime</i> [s]	90	90

Tabela C.2 - Condições utilizadas no ensaio viscométrico em modo CSR.

Produto	Tintas	Esmaltes
<i>Measurement System</i>	CP 4°/40 mm	CP 4°/40 mm
<i>Temperture</i> [°C]	23	23
<i>Delay Time</i> [s]	10	10
<i>Integration Time</i> [s]	25	25
<i>Proprortionality</i>	<i>Strain</i>	<i>Strain</i>
<i>Ramp</i>	<i>Up and Down</i>	<i>Up and Down</i>
<i>Start Shear</i> [s^{-1}]	$1,43 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$
<i>End Shear</i> [s^{-1}]	1000	900
<i>Number of Samples</i>	30	30
<i>Range</i>	<i>Logarithmic</i>	<i>Logarithmic</i>

Tabela C.3 - Condições utilizadas no ensaio de recuperação estrutural.

Produto	Tintas			Esmaltes		
<i>Measurement System</i>	<i>CP 4°/40 mm</i>			<i>CP 4°/40 mm</i>		
<i>Temperature [°C]</i>	23			23		
<i>Regions</i>	1	2	3	1	2	3
<i>Start Value [s⁻¹]</i>	0,1	1000	0,1	0,1	1000	0,1
<i>End Value [s⁻¹]</i>	0,1	1000	0,1	0,1	1000	0,1
<i>Time [s]</i>	120	30	150	120	30	150
<i>Sample Mode</i>	<i>Steady</i>	<i>Steady</i>	<i>Steady</i>	<i>Steady</i>	<i>Steady</i>	<i>Steady</i>
<i>Samples</i>	20	10	60	20	10	60

Tabela C.4 - Condições utilizadas nos ensaios viscométricos em modo CSS.

Produto	Tintas	Esmaltes
<i>Measurement System</i>	<i>CP 4°/40 mm</i>	<i>CP 4°/40 mm</i>
<i>Temperature [°C]</i>	23	23
<i>Start Shear [Pa]</i>	0,006	0,006
<i>End Shear [Pa]</i>	60	60
<i>Sweep Time [s]</i>	60	60
<i>Number of Samples</i>	20	20

Tabela C.5 - Condições utilizadas nos ensaios oscilatórios de varrimento em amplitude.

Produto	Tintas	Esmaltes
<i>Measurement System</i>	CP 4°/40 mm	CP 4°/40 mm
<i>Temperature</i> [°C]	23	23
<i>Frequency</i> [Hz]	1	1
<i>Minimum Stress</i> [Pa]	0,06	0,06
<i>Maximum Stress</i> [Pa]	60	60
<i>Steady Stress</i> [Pa]	0	0
<i>Delay Time</i> [s]	3	3
<i>Periods</i>	3	3
<i>Integration Time</i> [s]	3	3
<i>Points</i>	512	512
<i>Number of Samples</i>	85	85

Tabela C.6 - Condições utilizadas nos ensaios oscilatórios de varrimento em frequência.

Produto	Tintas	Esmaltes
<i>Measurement System</i>	CP 4°/40 mm	CP 4°/40 mm
<i>Temperture</i> [°C]	23	23
<i>Frequency</i> [Hz]	1	1
<i>Minimum Frequency</i> [Hz]	0,1	0,1
<i>Maximum Frequency</i> [Hz]	10	10
<i>Number of Samples</i>	21	21
<i>Delay Time</i> [s]	1	1
<i>Periods</i>	1	1
<i>Points</i>	512	512
<i>Strain</i>	10% do máximo da região LVE	10% do máximo da região LVE
<i>Incial Stress</i>	10% do máximo da região LVE	10% do máximo da região LVE
<i>Steady Flow</i> [Pa]	0	0

Apêndice D - Condições dos Ensaios do Tempo Aberto Realizados no Reômetro

Tabela D.1 - Condições utilizadas nos ensaios oscilatórios de varrimento em amplitude para determinar o tempo aberto.

Produto	Tintas	Esmaltes de base aquosa	Esmaltes de base solvente
<i>Measurement System</i>	CP 4°/40 mm	CP 4°/40 mm	CP 4°/40 mm
<i>Temperature [°C]</i>	23	23	23
<i>Frequency [Hz]</i>	1	1	1
<i>Mode</i>	<i>Auto-stress</i>	<i>Auto-stress</i>	<i>Auto-stress</i>
<i>Minimum Strain</i>	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1×10^{-4}
<i>Maximum Strain</i>	1	1	1
<i>Inicial Stress [Pa]</i>	0,06	0,06	0,06
<i>Delay Time [s]</i>	2	2	2
<i>Periods</i>	2	2	2
<i>Integration Time [s]</i>	2	2	2
<i>Points</i>	512	512	512
<i>Number of Samples</i>	75	75	100
<i>Time per Points [s]</i>	12	12	12
<i>Total Test Time [s]</i>	900	900	1200

Apêndice E - Resultados Experimentais: Tintas

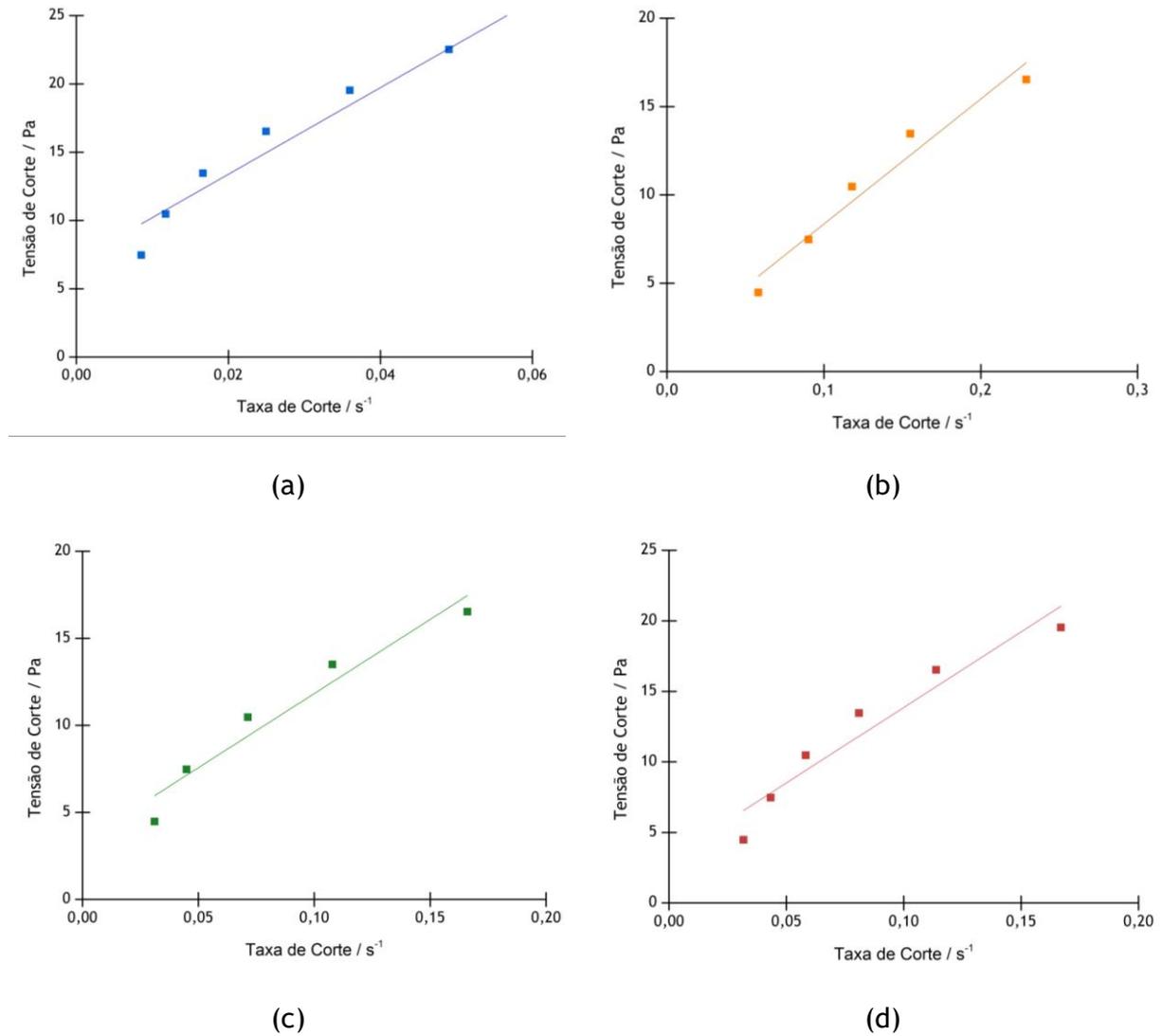
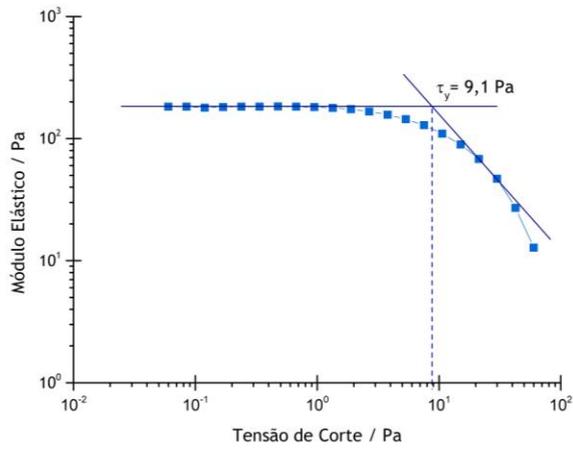
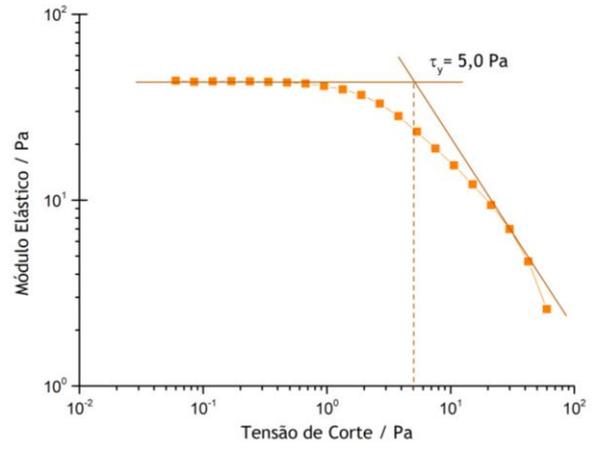


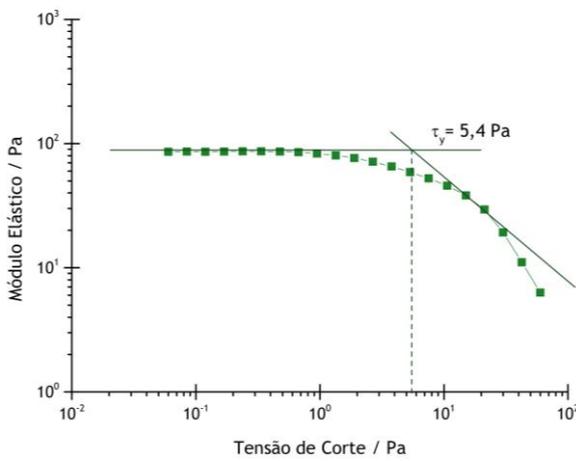
Figura E.1 -Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Bingham ($T=23^{\circ}\text{C}$)
 (a) tinta TP1; (b) tinta TP2; (c) tinta TP3; (d) tinta TP4.



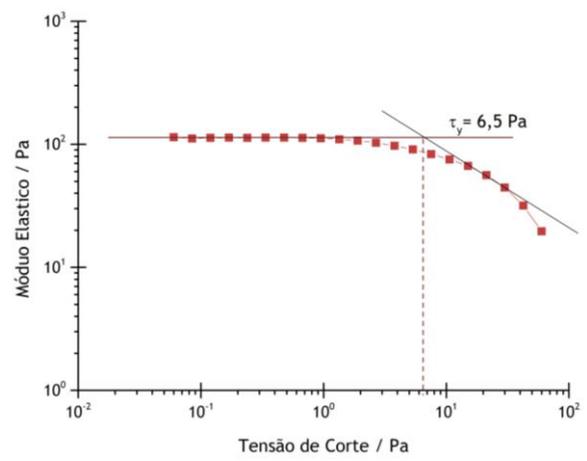
(a)



(b)



(c)

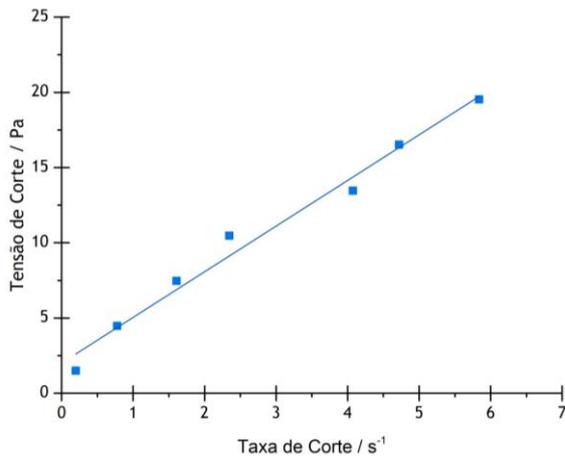


(d)

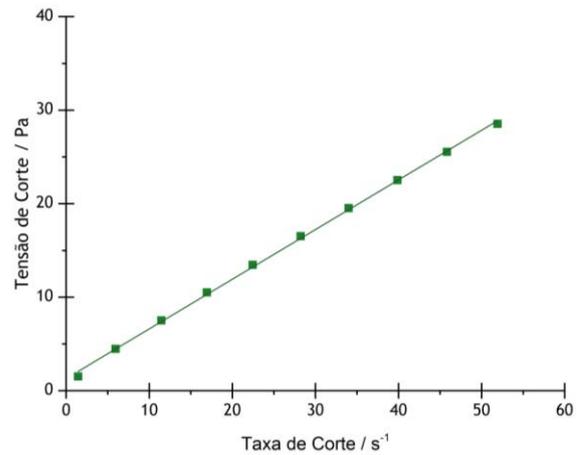
Figura E.2 - Determinação da tensão de cedência pelo método da tangente ($\omega = 6,28 \text{ rad/s}$ e $T = 23^\circ\text{C}$)

(a) tinta TP1; (b) tinta TP2; (c) tinta TP3; (d) tinta TP4.

Apêndice F - Resultados Experimentais: Esmaltes



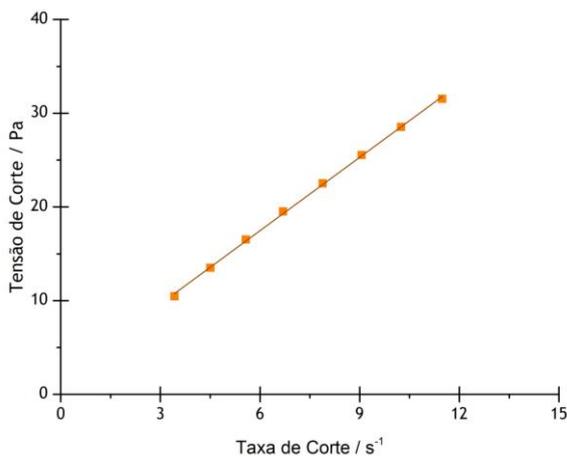
(a)



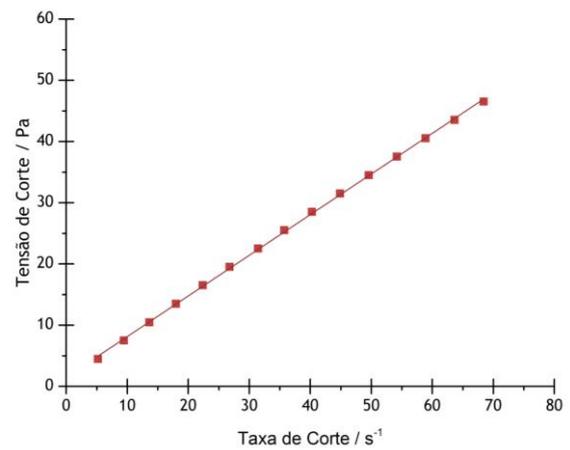
(b)

Figura F.1 - Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Bingham

(a) EBA1; (b) EBS1



(a)



(b)

Figura F.2 - Ajuste dos resultados experimentais ao modelo de Bingham ($T=23^{\circ}\text{C}$)

(a) EBA2; (b) EBS2

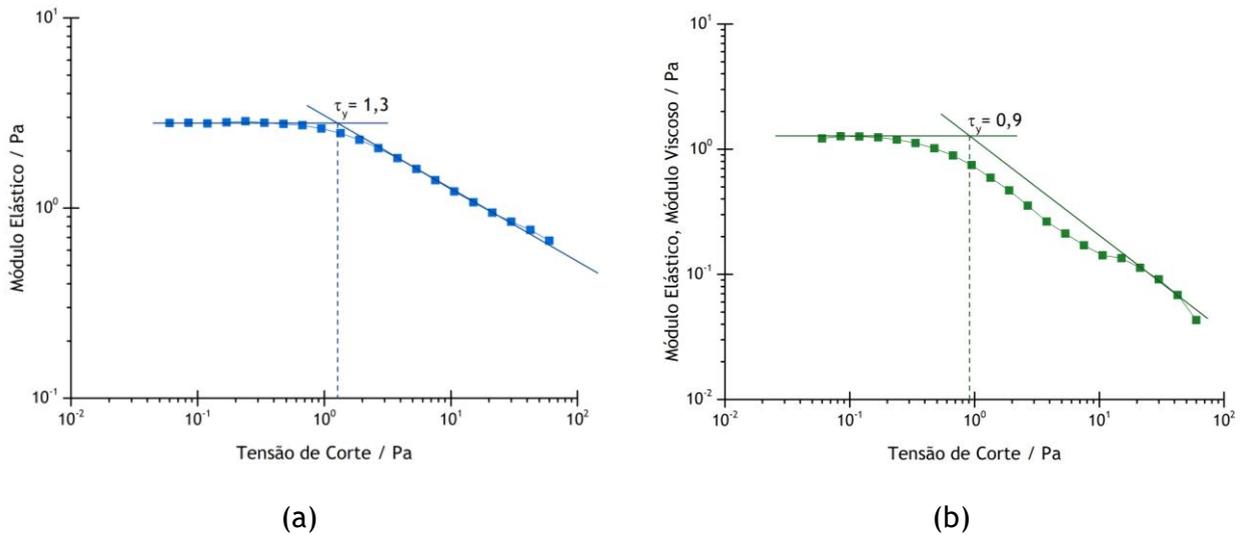


Figura F.3 - Determinação da tensão de cedência pelo método da tangente para os esmaltes satinados
(a) EBA1; (b) EBS1

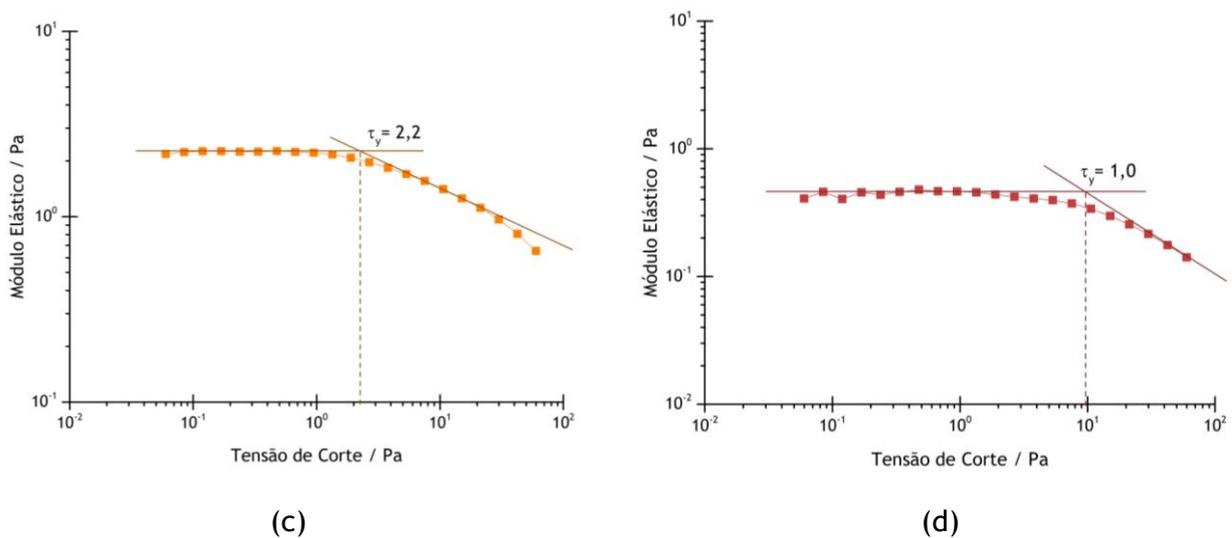
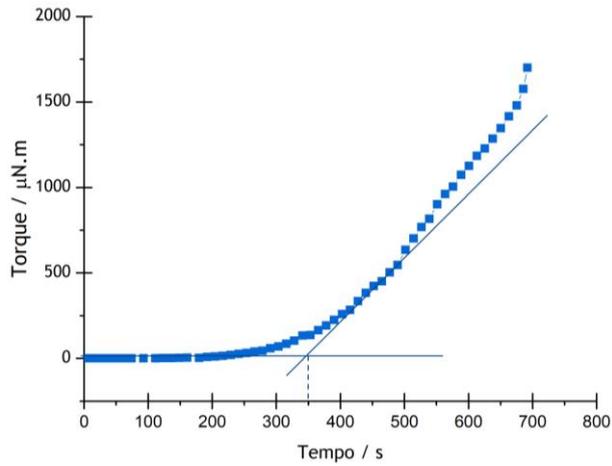
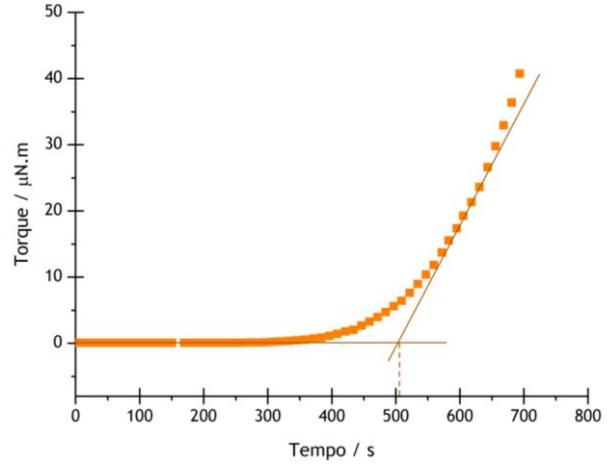


Figura F.4 - Determinação da tensão de cedência pelo método da tangente para os esmaltes brilhantes ($\omega = 6,28$ rad/s e $T = 23^\circ\text{C}$)
(a) EBA2; (b) EBS2

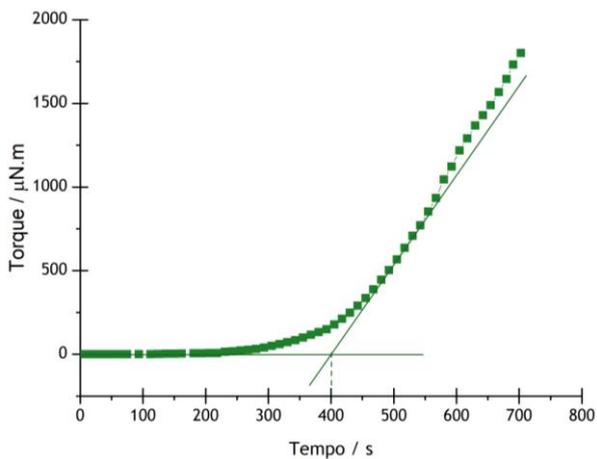
Apêndice G - Resultados Experimentais: Tempo Aberto



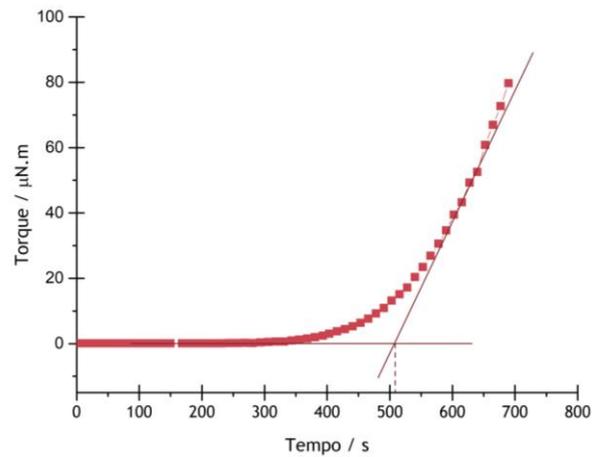
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura G.1 - Determinação do tempo aberto pelo método da tangente recorrendo ao ensaio oscilatório ($T = 23^\circ\text{C}$)

(a) tinta TP1; (b) tinta TP2; (c) tinta TP3; (d) tinta TP4.

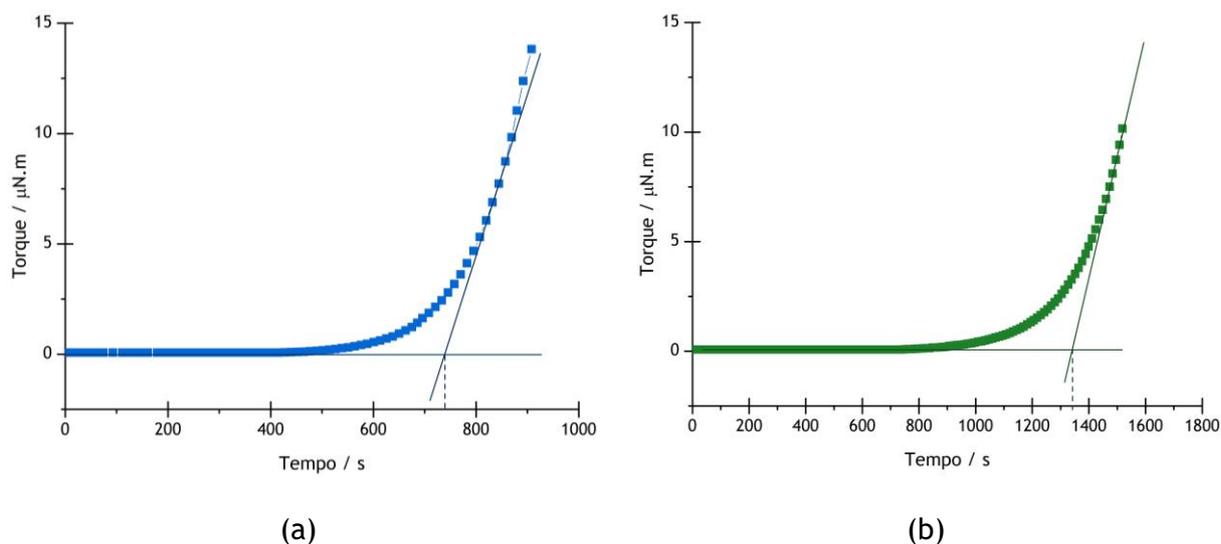


Figura G.2 - Determinação do tempo aberto pelo método da tangente recorrendo ao ensaio oscilatório de varrimento em amplitude

(a) EBA1; (b) EBS1

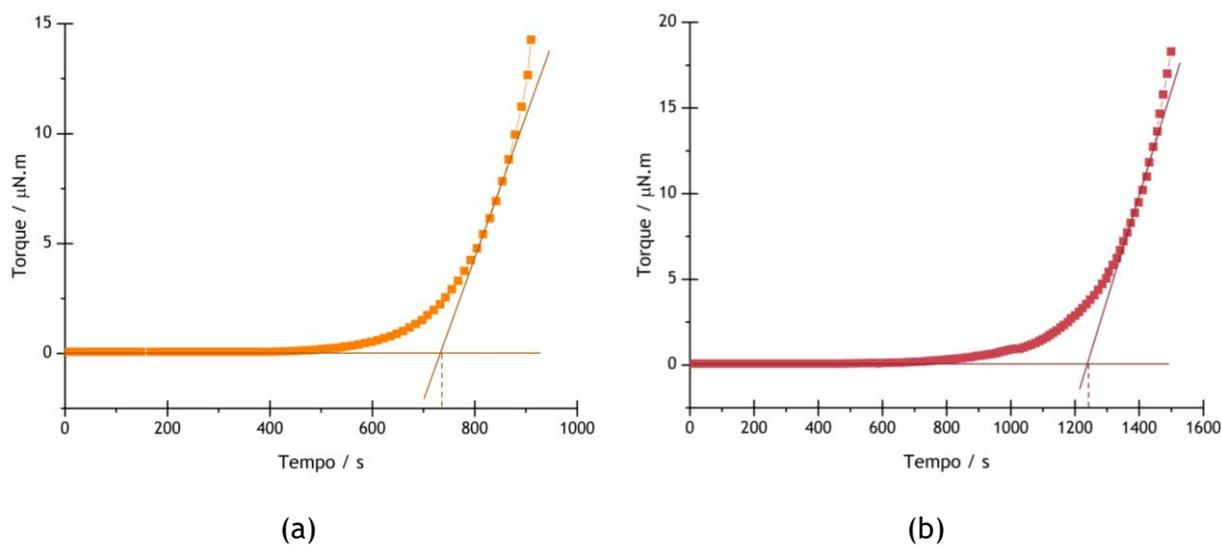
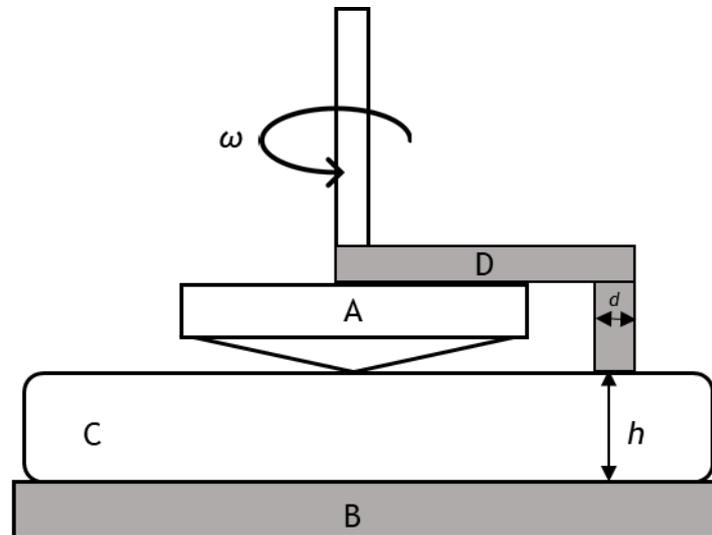


Figura G.3 - Determinação do tempo aberto pelo método da tangente recorrendo ao ensaio oscilatório ($T = 23^{\circ}\text{C}$)

(a) EBA2; (b) EBS2

Apêndice H - Acessório Para a Determinação do Tempo Aberto



A - Sistema de medição; B - Prato inferior; C - Tinta; D - Acessório
 ω - Velocidade Angular; d - Diâmetro do acessório; h - altura do acessório

Figura H.1 - Esquema Representativo da implementação de um acessório no reômetro para medição do tempo aberto

Objetivo: Medição do torque em função do tempo recorrendo a um ensaio oscilatório de varrimento em amplitude para determinar o tempo aberto do produto em estudo.

Considerações:

- O sistema de medição não deve tocar na tinta de forma a que o binário dependa apenas do acessório que toca no produto;
- A altura (h) deve ser igual ao gap do sistema de medição para não riscar o prato inferior evitando danificar o equipamento;
- o movimento oscilatório deve realizar-se a menor velocidade angular (ω) possível. É necessário ter em conta que se a velocidade angular for muito baixa pode provocar ruído nas medições.