



**Universidade de Aveiro** Departamento de Química  
Ano 2017

**Vanessa Filipa Santos  
Cortinhal**

**Desenvolvimento de acabamentos poliméricos  
multi-funcionais.**



**Vanessa Filipa Santos  
Cortinhal**

**Desenvolvimento de acabamentos poliméricos  
multi-funcionais.**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Engenheira Fátima Coimbra, técnica de I&D da empresa Rikor-Tintas e Vernizes Lda e coorientação da Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros, Investigadora Principal do Instituto de Materiais de Aveiro (CICECO) da Universidade de Aveiro.



Dedico este trabalho a toda a minha família pela motivação e incondicional apoio.



## **o júri**

Presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva  
professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutora Patrícia Vitorino Mendonça  
Investigadora de Pós Doutoramento da Universidade de Coimbra

Doutora Carmen Sofia da Rocha Freire Barros  
Equiparado a Investigador Principal da Universidade de Aveiro



## **Agradecimentos**

Gostaria de agradecer à minha orientadora Fátima Coimbra pela disponibilidade, por toda a ajuda paciência e pela excelente orientação durante a realização deste trabalho. Agradeço também à minha co-orientadora Doutora Carmen Freire pela dedicação e disponibilidade.

À empresa Rikor-Tintas e Vernizes Lda, na pessoa do Eng. José Ferraz, pela oportunidade de poder realizar este trabalho em ambiente empresarial.

A todo os colaboradores da Rikor gostaria de agradecer a simpatia, disponibilidade, calorosa integração e ainda os ensinamentos que me transmitiram.

Gostaria de agradecer aos meus amigos e colegas de curso pois cada um tornou o meu percurso académico uma etapa única e da qual me irei sempre recordar com carinho.

Agradeço aos meus pais que apesar das dificuldades foram sempre os que mais me apoiaram e incentivaram, aos meus irmãos que tornaram todos os pequenos momentos que passámos juntos, momentos de alegria e ainda ao meu namorado e ao meu filho que tornaram esta fase da minha vida única e repleta de amor.

Por último, gostaria de agradecer a todos os que em algum momento me apoiaram e que de certa forma contribuíram para a conclusão desta etapa, muito obrigada.



**Palavras-chave**

Verniz, madeira, formulações, revestimento, suavidade, resistência química.

**Resumo**

As tintas e vernizes são indispensáveis para a proteção de substratos como as madeiras que são particularmente suscetíveis à deterioração e adicionalmente promovem revestimentos mais atraentes e realçam o seu aspecto estético.

Este trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de um verniz de poliuretano de dois componentes (PU2K), de base solvente e cura físico-química em condições ambiente, para revestir madeiras e móveis. Procurou-se em particular promover propriedades excelentes a nível da resistência química e suavidade dos revestimentos.

Para atingir o propósito deste trabalho, inicialmente foram selecionadas diversas matérias-primas que permitiram o desenvolvimento de várias formulações e respetivos revestimentos, que depois da sua aplicação em substratos de madeira foram sujeitos a testes para avaliação de características como dureza, aderência, resistência química e suavidade ao toque.

A realização do presente trabalho permitiu concluir que para formular revestimentos tipo PU2K com excelentes propriedades mecânicas e químicas e com uma textura suave ao toque, a razão entre os grupos -NCO e -OH presentes na formulação deve ser próximo de 1 e os aditivos presentes devem possuir um baixo diâmetro de partícula para que haja uma melhor aglomeração aquando da cura dos revestimentos.

Por fim, foram obtidos dois revestimentos, C18 e C22, que cumprem os requisitos propostos, diferindo a sua composição no aditivo promotor de suavidade, que são respetivamente, o LAD061 e o LAD197.



**Keywords**

Varnish, wood, formulations, coating, softness, chemical resistance.

**Abstract**

Paints and varnishes are indispensable for the protection of substrates such as wood which are particularly susceptible to deterioration and additionally promote more attractive coatings and enhance their aesthetic appearance.

The main objective of this work was the development of a two-component polyurethane varnish (PU2K), solvent-based and physicochemical cure at ambient conditions, to coat wood and furniture. It has been sought to promote excellent properties in the chemical resistance and softness of the coatings.

In order to achieve the purpose of this work, several raw materials were initially selected which allowed the development of various formulations and coatings, which after their application in wood substrates were subjected to tests to evaluate characteristics such as hardness, adhesion, chemical resistance and softness to the touch.

The performance of the present work allowed to conclude that to formulate coatings type PU2K with excellent mechanical and chemical properties and with a soft touch texture, the ratio between the -NCO and -OH groups present in the formulation should be close to 1 and the added additives must have a low particle diameter so that a better agglomeration take place during the cure of the coatings.

Finally, two coatings, C18 and C22, that meet the proposed requirements were obtained, differing their composition in the softening promoting additive, which were respectively LAD061 and LAD197.



# Índice

Lista de Figuras .....	v
Lista de Tabelas .....	ix
Símbolos, Abreviaturas e Acrónimos .....	xi
1 Enquadramento e objetivos .....	1
2 Introdução.....	3
2.1 Revestimento de madeiras - Envernizamento.....	3
2.1.1 Ligantes ou Resinas .....	6
2.1.1.1 Resinas de nitrocelulose.....	8
2.1.1.2 Resinas de poliéster .....	8
2.1.1.3 Resinas alquídicas.....	9
2.1.1.4 Resinas epóxi .....	9
2.1.1.5 Resinas acrílicas.....	10
2.1.1.6 Resinas de poliuretano .....	10
2.1.2 Solventes.....	13
2.1.3 Aditivos .....	14
2.1.4 Pigmentos e Cargas .....	15
2.2 Parâmetros de controlo de um verniz .....	16
2.3 Características de vernizes para substratos de madeira .....	17
2.3.1 Propriedades de proteção.....	17
2.3.2 Propriedades estéticas.....	18
3 Materiais e métodos .....	21
3.1 Seleção de matérias-primas.....	21
3.2 Desenvolvimento das formulações .....	23
3.2.1 Revestimentos de fundo .....	23
3.2.2 Revestimentos PU2K.....	23
3.2.2.1 Componente A .....	24
3.2.2.1.1 Seleção do ligante principal .....	24

3.2.2.1.2	Estudo da incorporação de vários aditivos para obtenção do efeito suave e resistência química na presença de um ligante secundário .....	25
3.2.2.1.3	Avaliação das limitações do ligante secundário.....	27
3.2.2.1.4	Estudo do efeito da adição de vários aditivos para obtenção do efeito suave e resistência química sem a presença de um ligante secundário .....	27
3.2.2.2	Componente B .....	29
3.2.2.3	Preparação das formulações finais dos revestimentos .....	30
3.3	Caraterização das formulações .....	30
3.3.1	Determinação da viscosidade .....	30
3.3.2	Determinação da densidade .....	31
3.4	Tratamento dos substratos .....	32
3.5	Aplicação das formulações .....	32
3.6	Caraterização dos revestimentos.....	33
3.6.1	Determinação da dureza do filme – Pencil Hardness Tester.....	33
3.6.2	Determinação da aderência do filme por corte – Cross Cut.....	34
3.6.3	Determinação do efeito de químicos sobre o revestimento.....	35
3.6.4	Classificação da suavidade dos revestimentos .....	36
3.6.5	Método de ensaio Cold Check.....	37
4	Apresentação e discussão dos resultados experimentais.....	39
4.1	Caraterização das formulações .....	39
4.2	Caraterização dos revestimentos - Seleção do ligante principal.....	41
4.3	Caraterização dos revestimentos - Estudo da incorporação de vários aditivos para obtenção do efeito suave e resistência química na presença de um ligante secundário .....	43
4.4	Caraterização dos revestimentos – Avaliação das limitações do ligante secundário .....	46
4.5	Caraterização dos revestimentos - Estudo do efeito da adição de vários aditivos para obtenção do efeito suave e resistência química sem a presença de um ligante secundário .....	49
4.6	Seleção formulação ótima.....	52

5	Conclusões .....	53
6	Referências .....	55
	Anexos .....	59
	Anexo A – Propriedades e características das matérias-primas .....	59
	A1 – Resinas de isocianato.....	59
	A2 – Resinas Poliol.....	60
	A3 – Aditivos .....	61
	A3.1 – Agentes Mateantes e aditivos de efeito suave .....	61
	A3.2 – Outros aditivos.....	63
	A4 – Solventes .....	64
	Anexo B – Reticulação das formulações finais, %NCO/OH.....	65
	Anexo C – Resultados das medições/ testes efetuados.....	66
	C1 – Resultados da caracterização das formulações .....	66
	C2 – Resultados da determinação da dureza – Pencil Hardness Tester .....	67
	C3 – Resultados da determinação da aderência – Cross Cut.....	69
	C4 – Resultados do efeito químico sobre os revestimentos .....	71



## Lista de Figuras

<b>Figura 1</b> – Superfície da madeira: antes da lixagem (I), depois da lixagem obtendo-se uma superfície uniforme (II) e uma superfície com riscos (III) .....	4
<b>Figura 2</b> – Etapas sequenciais da formação do filme de um revestimento .....	5
<b>Figura 3</b> – Diagrama genérico do tipo de resinas sintéticas e naturais .....	7
<b>Figura 4</b> – Estrutura química da nitrocelulose.....	8
<b>Figura 5</b> – Exemplo da estrutura química de um poliéster saturado (a) e de um poliéster insaturado (b).....	8
<b>Figura 6</b> – Exemplo da estrutura química de uma resina alquídica.....	9
<b>Figura 7</b> – Exemplo da estrutura química de uma resina epóxi.....	9
<b>Figura 8</b> – Exemplo da estrutura química de um polimetacrilato (a) e de um poliacrilato (b).....	10
<b>Figura 9</b> – Formação de um PU por reação de um poliálcool com um poliisocianato .....	11
<b>Figura 10</b> – Exemplos da estrutura química do 2,4-TDI, (a), do HDI, (b), e do 4,4-MDI, (c).....	12
<b>Figura 11</b> – Repulsão eletrostática.....	14
<b>Figura 12</b> – Copo DIN, com orifício de 4mm, utilizado na medição da viscosidade das formulações.....	30
<b>Figura 13</b> – Picnómetro metálico de 100 mL, utilizado na determinação da densidade das formulações.....	31
<b>Figura 14</b> – Lixadeira mecânica, utilizada para lixar as amostras dos substratos de madeira usados.....	32
<b>Figura 15</b> – Pistola utilizada para aplicação das formulações dos revestimentos nas amostras de substrato.....	33
<b>Figura 16</b> – Escala de dureza dos lápis, por ordem crescente.....	33

<b>Figura 17</b> – Aparelho de corte composto por 6 lâminas, utilizado para obter uma malha quadriculada para a realização do teste de aderência.....	34
<b>Figura 18</b> – Posição imediatamente anterior à remoção da fita da superfície testada .....	34
<b>Figura 19</b> – Resultados obtidos na medição da viscosidade, em copo DIN 4, de cada componente A e B e respectivas formulações finais.....	40
<b>Figura 20</b> – Resultados obtidos na medição da densidade de cada componente A e B e respectivas formulações finais.....	40
<b>Figura 21-</b> Marcas obtidas, no teste de dureza, nas amostras dos revestimentos C1 e C2.....	41
<b>Figura 22-</b> Cortes observados, no teste de aderência, nas amostras dos revestimentos C1 e C2.....	42
<b>Figura 23-</b> Resultados do teste de dureza realizados aos revestimentos C3 a C9.....	43
<b>Figura 24-</b> Classificação das manchas resultantes da exposição, a 15 minutos e 1 hora, dos revestimentos C3 a C9, a vários reagentes.....	44
<b>Figura 25-</b> Classificação da suavidade ao toque dos revestimentos C3 a C9.....	44
<b>Figura 26-</b> Marcas obtidas, no teste de dureza, nas amostras dos revestimentos C10, C11 e C12.....	47
<b>Figura 27-</b> Cortes observados, no teste de aderência, nas amostras dos revestimentos C10, C11 e C12.....	47
<b>Figura 28-</b> Classificação das manchas resultantes da exposição, a 15 minutos e 1 hora, dos revestimentos C10, C11 e C12 aos vários produtos.....	48
<b>Figura 29-</b> Classificação da suavidade ao toque dos revestimentos C10, C11 e C12...	49
<b>Figura 30-</b> Resultados do teste de dureza realizados aos revestimentos C13 a C22.....	50
<b>Figura 31-</b> Classificação das manchas resultantes da exposição, a 1 hora, dos revestimentos C13 a C22, a vários produtos.....	51

<b>Figura 32-</b> Classificação da suavidade ao toque dos revestimentos C13 a C22.....	51
<b>Figura C2.1</b> – Marcas observadas, no teste de determinação de dureza do filme, nas amostras dos revestimentos C3 a C9.....	67
<b>Figura C2.2</b> – Marcas observadas, no teste de determinação de dureza do filme, nas amostras dos revestimentos C13 a C22.....	69
<b>Figura C3.1</b> – Cortes observados, no teste de determinação da aderência do filme, nas amostras dos revestimentos C3 a C9.....	69
<b>Figura C3.2</b> – Cortes observados, no teste de determinação da aderência do filme, nas amostras dos revestimentos C13 a C22.....	70
<b>Figura C4.1</b> – Manchas visíveis sobre os revestimentos C3 a C9, depois do teste com químicos, a 15 minutos.....	72
<b>Figura C4.2</b> – Manchas visíveis sobre os revestimentos C3, C4, C5, C6, C7 e C9 a C9, depois do teste com químicos, a 1 hora.....	72
<b>Figura C4.3</b> – Manchas visíveis sobre os revestimentos C10 a C12, depois do teste com químicos, a 15 minutos.....	73
<b>Figura C4.4</b> – Manchas visíveis sobre os revestimentos C3 a C5, depois do teste com químicos, a 1 hora.....	73
<b>Figura C4.5</b> – Manchas visíveis sobre os revestimentos C13 a C22, depois do teste com químicos, a 1 hora.....	74



## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Classificação química dos solventes orgânicos, mais usados na indústria de tintas e vernizes .....	13
<b>Tabela 2</b> – Proporções dos componentes usados na preparação dos revestimentos UV branco e PU transparente.....	23
<b>Tabela 3</b> – Composições mássicas das formulações A1 e A2.....	24
<b>Tabela 4</b> – Composição mássica da formulação A3.....	25
<b>Tabela 5</b> – Composições mássicas das formulações A4 a A8.....	26
<b>Tabela 6</b> – Composição mássica da formulação A9.....	26
<b>Tabela 7</b> – Composições mássicas das formulações A10, A11 e A12.....	27
<b>Tabela 8</b> – Composições mássicas das formulações A13 a A17.....	28
<b>Tabela 9</b> – Composições mássicas das formulações A18 a A22.....	29
<b>Tabela 10</b> – Composição da formulação do componente B.....	29
<b>Tabela 11</b> – Referências e características dos copos de escoamento.....	30
<b>Tabela 12</b> - Escala de aderência referida na norma ISO 2409, para o teste de corte cruzado .....	35
<b>Tabela 13</b> – Escala utilizada para classificação das manchas produzidas pelos reagentes nos revestimentos.....	36
<b>Tabela 14</b> – Escala utilizada para classificação da textura suave dos revestimentos produzidas face a uma textura suave padrão.....	37
<b>Tabela A1.1</b> – Teor de não voláteis (%NV), solventes, tipo de isocianato, quantidade de monómero, teor de grupo isocianato (%NCO) e viscosidade das resinas de isocianato disponíveis em armazém.....	59

<b>Tabela A1.2</b> – Características das resinas isocianato, discriminadas na Tabela A1.1 .....	59
<b>Tabela A2.1</b> – Teor de não voláteis (%NV), solventes, tipo de resina, teor de grupo hidroxilo (%OH), viscosidade e densidade das resinas de poliálcool disponíveis em armazém.....	60
<b>Tabela A2.2</b> – Características das resinas de poliéster, discriminadas na Tabela A2.1 .....	60
<b>Tabela A3.1.1</b> – Descrição química, teor de não voláteis (NV), solventes, diâmetro das partículas e densidade dos agentes mateantes e aditivos de efeito suave existentes em armazém.....	61
<b>Tabela A3.1.2</b> – Características e percentagem recomendada na formulação final dos agentes mateantes e aditivos de efeito suave existentes em armazém.....	62
<b>Tabela A3.2.1</b> – Função, descrição química, características e percentagem recomendada na formulação final de outros aditivos, usados nas formulações, existentes em armazém .....	63
<b>Tabela A4.1</b> – Família, viscosidade e densidade dos solventes utilizados nas formulações.....	64
<b>Tabela B.1</b> – Reticulação das formulações finais desenvolvidas.....	65
<b>Tabela C1.1</b> – Valores e temperatura registados na medição da viscosidade e densidade das formulações dos componentes A, do componente B e das formulações finais.....	66

## Símbolos, Abreviaturas e Acrónimos

A	Área do substrato
AB	Acetato de butilo
AE	Acetato de etilo
COV	Compostos orgânicos voláteis
G	Gramagem da amostra
HDI	Diisocianato de hexametileno
LAD	Laboratório aditivo
LCG	Laboratório cargas
LRS	Laboratório resina
M	Massa da amostra
MDF	Placa de fibra de madeira de média densidade
MDI	Diisocianato de difenilmetano
MPA	Acetato de 1-metoxi-2-propilo
MPAD	Matéria-prima aditivo
MPRS	Matéria-prima resina
MPSO	Matéria-prima solvente
MSDS	Ficha de segurança da matéria-prima
NCO	Grupo isocianato
OH	Grupo hidroxilo
PDMS	Polidimetilsiloxano
PTFE	Politetrafluoroetileno
PU	Poliuretano
PU2K	Poliuretano de dois componentes reativos
T	Tolueno
TDI	Diisocianato de tolueno
TDS	Ficha técnica da matéria-prima
UV	Ultravioleta
V	Volume
X	Xileno
$\rho$	Densidade mássica



## **1 Enquadramento e objetivos**

Na indústria de mobiliário a madeira é uma matéria-prima de excelência, contudo esta deve ser revestida com um verniz ou uma tinta por forma a realçar as suas características estéticas e a protegê-la de agentes xilófagos, fungos, humidade e calor.

Existe uma ampla variedade de produtos que permitem a proteção e embelezamento das superfícies de madeira, contudo no decorrer dos últimos anos surgiram novas perspetivas de mercado procurando-se agora oferecer produtos mais funcionais no que se refere às suas propriedades, nomeadamente durabilidade, resistência a químicos, aderência às superfícies, entre outros, e aliando a estas funcionalidades, propriedades estéticas como a suavidade do revestimento [1].

No mercado, verificou-se que existe um produto suave mas cuja resistência química, nomeadamente a vinho e café, é reduzida, pelo que o principal objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de um verniz de poliuretano de dois componentes de base solvente e cura físico-química, para revestimento de madeiras e móveis, igualmente suave ao toque, mas com boa resistência química, flexibilidade e uma elevada resistência a riscos.

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com a empresa Rikor – Tintas e Vernizes Lda, especializada na investigação, produção e comercialização de tintas e vernizes, para aplicação numa vasta gama de substratos. Esta empresa foi criada no final de 2003 e integra o Grupo Lusoverniz. A sua unidade fabril fica na Zona industrial de Cedrim no concelho de Sever do Vouga [2].

A presente dissertação encontra-se organizada em 4 capítulos, sendo que no primeiro são descritos os fundamentos teóricos relevantes para a compreensão do trabalho desenvolvido, no segundo são apresentados os materiais e métodos utilizados na execução do trabalho, no terceiro são descritos e discutidos os resultados obtidos, e por fim no último capítulo são sumariadas as principais conclusões do estudo efetuado.



## **2 Introdução**

Neste capítulo serão apresentados os aspetos mais relevantes para a contextualização e compreensão do presente trabalho, nomeadamente serão abordados aspetos relevantes sobre o substrato usado (madeira) e os tratamentos a que normalmente é sujeito, e sobre os vernizes e os seus constituintes, com particular ênfase nas resinas de poliuretano.

### **2.1 Revestimento de madeiras - Envernizamento**

Ao longo dos tempos, a madeira, devido às suas características únicas e à sua abundância foi usada como matéria-prima para construção de casas e outras estruturas, móveis, ferramentas, veículos e objetos decorativos. Hoje, pelas mesmas razões, a madeira é ainda apreciada para uma infinidade de aplicações.

A madeira é composta essencialmente por celulose, lenhina e hemiceluloses. Variações nas proporções destes componentes e diferenças na estrutura celular definem as propriedades da madeira. Contudo, de uma maneira geral, esta apresenta-se como um material natural, orgânico, poroso, anisotrópico e higroscópico [3].

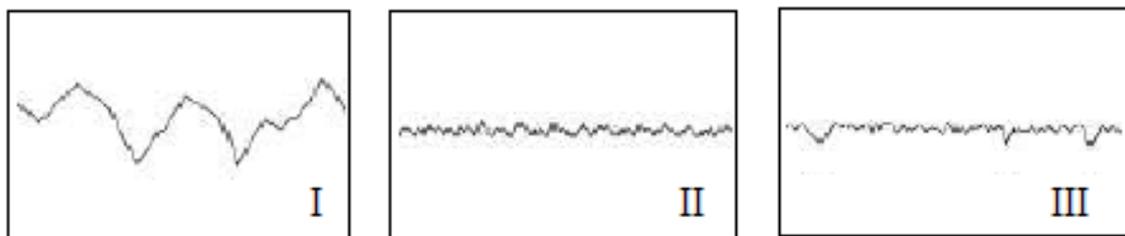
O uso da madeira, no seu estado natural, está sujeito a vários agentes de deterioração, nomeadamente agentes atmosféricos (água da chuva, humidade do ar, radiação, temperatura, oxigénio e poluentes do ar), biológicos (bactérias, fungos e insetos) e químicos. Os efeitos destes agentes podem ser minimizados ou totalmente eliminados através da aplicação de produtos de acabamento que formam uma película protectora como é o caso dos vernizes e das tintas [4].

A aplicação de acabamentos em substratos de madeira tem como objectivo, para além de evitar a atuação de agentes de deterioração, prolongar o seu tempo de vida útil, e é um procedimento que consiste numa série de etapas, nomeadamente: lixagem, aplicação de revestimento, cura e manutenção.

O processo de lixagem é um tratamento essencial no acabamento da madeira, pois é através deste que se consegue obter uma superfície uniforme e eliminar imperfeições existentes. Através deste processo é criada uma rugosidade microscópica que promoverá a aderência entre o revestimento e o substrato [5]. Na Figura 1 pode-se observar um esquema da superfície de uma madeira antes da lixagem (I), e posteriormente à mesma, obtendo-se uma superfície uniforme (II). Nesta imagem

evidencia-se também, uma superfície com riscos (III), derivada de uma lixagem imperfeita.

Para que se proceda a uma boa lixagem o processo deve ser realizado no sentido do veio da madeira para que não sejam provocadas ranhuras no substrato e a madeira deve estar seca em profundidade, apresentando um teor de humidade não superior a 15%, de modo a serem evitados problemas futuros como a formação de bolhas, fissuras, atraso na secagem e descamação no acabamento [6][7]. Esta etapa pode ser feita manualmente ou mecanicamente, utilizando-se lixas apropriadas. Existe uma grande variedade de lixas, normalmente classificadas, consoante a sua abrasividade, desde bastante finas a muito grossas, sendo que quanto menor for o grão da lixa mais abrasiva esta será [8].

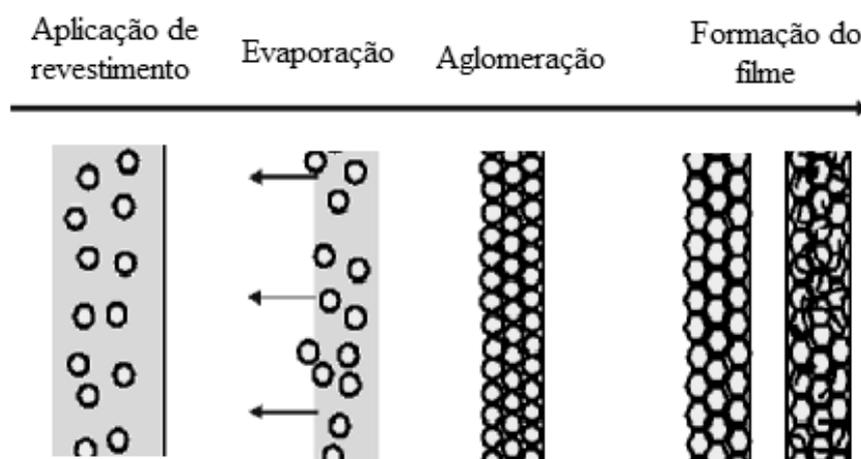


**Figura 1** – Superfície da madeira: antes da lixagem (I), depois da lixagem obtendo-se uma superfície uniforme (II) e uma superfície com riscos (III) [5].

A aplicação do revestimento é uma etapa que tem como objetivo a proteção da madeira de agentes externos e proporcionar-lhe uma melhor aparência. Neste caso, pode ser aplicado um revestimento de tinta ou verniz na superfície da madeira. Um verniz é um revestimento constituído por ligantes, responsáveis pelas principais propriedades como resistência, elasticidade, brilho, aderência, etc, pelas cargas, que dão volume ajudam a baixar custos, melhoram a lixagem, etc, pelos aditivos, que melhoram propriedades e/ou eliminam defeitos, e pelos solventes, que permitem a correta aplicação, ajudam no nivelamento do filme e na formação gradual da película sólida [3].

A cura é a fase em que ocorre a formação da película sólida, isto é, após a aplicação do revestimento no substrato as moléculas do ligante aproximam-se umas das outras formando um filme protetor contínuo [9]. A formação do filme pode ser de natureza física, por evaporação do solvente ao ar ou em estufa, ou de natureza química, quando envolve uma reação química, à temperatura ambiente ou a temperaturas mais elevadas [5].

A formação do filme, após aplicação do revestimento, ocorre quando a parte sólida da mistura adere ao substrato. Este processo pode ocorrer simplesmente por evaporação do solvente, através de uma secagem oxidativa, por reação de dois componentes à temperatura ambiente, por ação de energia radiante sobre o revestimento, ou a temperaturas mais elevadas. No primeiro caso, o solvente evapora após aplicação, a condições de pressão e temperatura ambiente, formando-se uma película sólida, flexível e aderente ao substrato. No segundo caso, o revestimento forma-se através de uma reação química entre os grupos reativos da resina sob ação do oxigénio presente no ar e o efeito catalítico dos aditivos secantes presentes na formulação. No terceiro caso, o filme do revestimento cura por meio de uma reação química, polimerização. No último caso a cura ocorre mediante uma reação química entre as resinas e os aditivos fotoiniciadores, geralmente por exposição a elevadas temperaturas ou a radiação UV, onde primeiramente são formados radicais nos fotoiniciadores, que por sua vez vão iniciar as reações de polimerização das resinas [9][10]. Na Figura 2 encontram-se representadas as várias etapas da formação do filme de um revestimento.



**Figura 2** – Etapas sequenciais da formação do filme de um revestimento [5].

A última etapa do processo de aplicação de acabamentos em madeira, manutenção do acabamento, ocorre normalmente quando estes apresentam desgaste e envelhecimento e consiste na remoção do revestimento anterior por lixagem e aplicação de uma nova camada de revestimento.

Como referido anteriormente, o objetivo do envernizamento é proteger a madeira, neutralizando os agentes de deterioração responsáveis pela destruição da sua estrutura, tornando-a ao mesmo tempo esteticamente atrativa.

Um verniz consiste numa preparação líquida, mais ou menos fluida, destinada a ser aplicada em camadas finas sobre um substrato. É um acabamento, geralmente usado em madeira, mas também em outros materiais, pois caracteriza-se por ser um revestimento transparente, incolor ou com pouca coloração, que confere aos substratos aspetos e características desejadas a nível estético e de proteção, mantendo a beleza natural do substrato [11].

O processo de envernizamento pode ser realizado de forma manual, através da utilização de um rolo ou pincel, ou com recurso a equipamento de aplicação automática como é o caso das pistolas pneumáticas [5].

A formulação de um verniz deverá ter em conta o tipo de aplicação a que se destina. Os vernizes podem ser classificados em duas categorias, nomeadamente em vernizes de fundo ou de acabamento.

Os vernizes de fundo são destinados à primeira demão, devem promover a aderência ao substrato e ser compatíveis com os vernizes de acabamento, e devem possuir excelentes propriedades mecânicas de modo a não serem comprometidas as características do revestimento final [8].

Os vernizes de acabamento são os que ficarão em contato com o meio envolvente, sendo por isso destinados à última demão. Além da sua função decorativa, este tipo de vernizes, devem ter elevada resistência química e a riscos. Estes podem ainda ser divididos, de acordo com o tipo de acabamento, em mate, acetinados e brilhantes, sendo que o primeiro se caracteriza por não apresentar brilho e o segundo pela apresentação de um brilho ligeiro [8].

Os vernizes podem ser ainda divididos em monocomponentes, sem necessidade de preparação antes da aplicação e a sua secagem ocorre ao ar livre e, em multicomponentes, que resultam da sua mistura com um endurecedor, em condições pré-estabelecidas [8][12][13].

O verniz é uma mistura de vários componentes como ligantes (resinas), solventes, pigmentos e aditivos, sendo que os solventes e as resinas são, normalmente, os componentes presentes em maior quantidade, representando os restantes uma pequena percentagem [14].

### 2.1.1 Ligantes ou Resinas

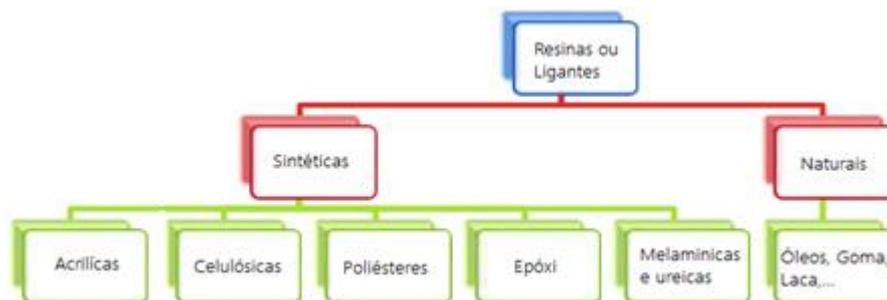
A resina é a parte não volátil do verniz responsável pela formação do filme, normalmente denominada de ligante ou veículo fixo [15]. Este componente tem como

função aglomerar pigmentos e cargas e, fazer a sua ligação com os restantes constituintes e com o substrato. É, portanto, o componente responsável pela formação do filme do revestimento, embora outros componentes, como os solventes, pigmentos e aditivos tenham também um papel importante neste processo, nomeadamente no sentido de retardar, acelerar e até inibir essas reações [16].

As resinas, de um modo geral, definem a classe a que o verniz pertence bem como as suas características, o mecanismo de formação do filme, a aderência, o tempo de cura, entre outros. São também responsáveis por propriedades como o brilho, flexibilidade, resistência, entre outras [14].

Primitivamente, as resinas eram obtidas a partir de compostos naturais, de origem vegetal ou animal. Estas caracterizam-se por ser mais ou menos polimerizadas, por serem insolúveis em água, mas solúveis em solventes orgânicos e por possuírem uma natureza química variada. Os revestimentos à base de resinas naturais são hoje aplicados na restauração de móveis e obras de arte [9].

Atualmente, as resinas mais utilizadas são sintéticas, geralmente obtidas através de reações químicas de polimerização, tais como: a poliadição, que consiste numa reação química de adição onde se obtém polímeros a partir de um ou mais tipos de monómeros; e a policondensação, cuja formação de polímeros ocorre através de uma reação de condensação, a partir de um ou mais monómeros, com eliminação de moléculas de baixo peso molecular [9][17]. Na Figura 3 podem encontrar-se alguns exemplos de resinas naturais e sintéticas.



**Figura 3** – Diagrama genérico do tipo de resinas sintéticas e naturais [3].

Estes componentes podem ainda ser divididos em duas classes, termoplásticos e termoendurecíveis. A secagem de revestimentos que derivam de resinas termoplásticas envolve unicamente evaporação de solvente, enquanto que os que derivam de resinas termoendurecíveis, além da evaporação, envolvem reações químicas, que permitem o aumento da reticulação [16].

### 2.1.1.1 Resinas de nitrocelulose

As resinas de nitrocelulose (Figura 4) são obtidas através da nitração da celulose com ácido nítrico, na presença de ácido sulfúrico. São caracterizadas por serem resistentes à humidade, e por apresentarem uma boa dureza e transparência. As resinas de nitrocelulose são vantajosas uma vez que apresentam um baixo custo e permitem uma secagem rápida do filme, contudo apresentam uma baixa aderência ao substrato [17][18].

Este tipo de resina é bastante utilizado na obtenção de lacas e vernizes cujo sistema de cura é a evaporação do solvente [18].

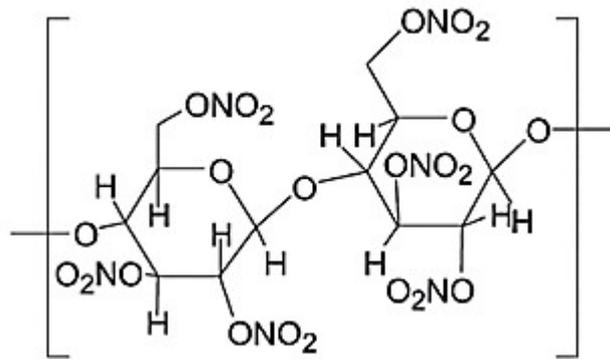


Figura 4 – Estrutura química da nitrocelulose [18].

### 2.1.1.2 Resinas de poliéster

As resinas de poliéster caracterizam-se pela presença de grupos éster na sua estrutura química, e são obtidas por reação de policondensação entre um ácido polibásico e um álcool polihídrico [10][18]. Estas resinas são ainda classificadas em poliésteres saturados ou poliésteres insaturados, devido à ausência ou presença de ligações duplas, respectivamente, na sua estrutura química, tal como se pode verificar pelos exemplos da Figura 5 [19].

As resinas de poliéster são usadas na fabricação de fundos e acabamentos, combinadas com resinas amínicas, epóxi ou com poliuretanos [17].

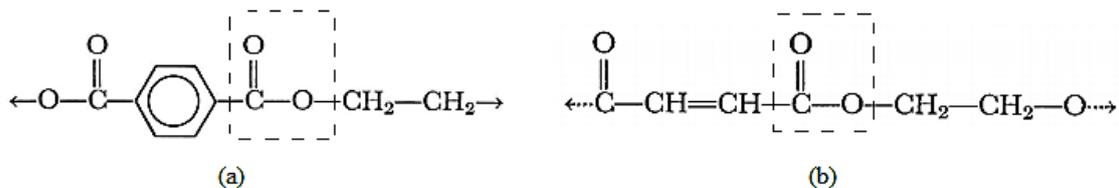
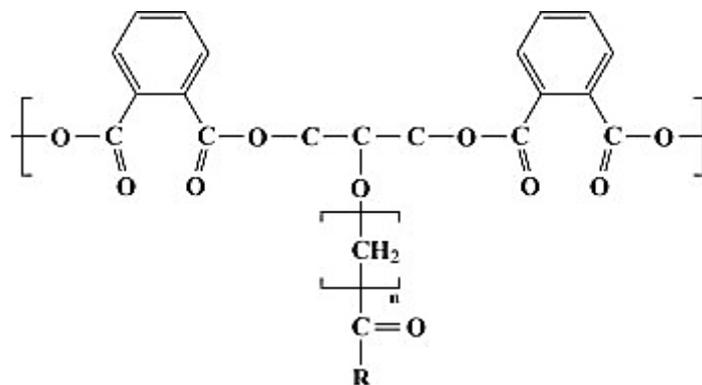


Figura 5 – Exemplo da estrutura química de um poliéster saturado (a) e de um poliéster insaturado (b) [19].

### 2.1.1.3 Resinas alquídicas

As resinas alquídicas são um caso particular das resinas de poliéster, obtidas por polimerização por condensação de monómeros como polióis, ácidos polibásicos e ácidos gordos, geralmente modificadas com óleos secativos e não secativos [10][18][20].

Este tipo de resina (Figura 6), permite obter revestimentos mais versáteis e de baixo custo, pelo que são bastante usadas nas mais variadas áreas de revestimentos [20]. Em revestimentos como tintas e vernizes secam por oxidação ou polimerização por calor [9].

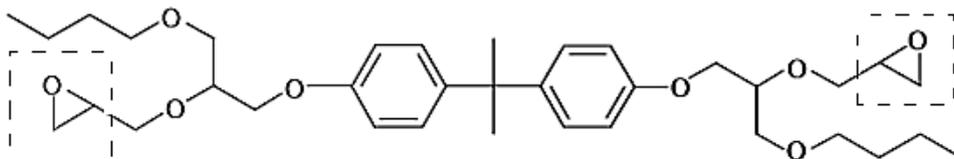


**Figura 6** – Exemplo da estrutura química de uma resina alquídica [20].

### 2.1.1.4 Resinas epóxi

As resinas epóxi são pré-polímeros que contém, em média, dois ou mais grupos epóxido, Figura 7, por molécula. Na sua maioria, as resinas epóxi, são produzidas pela reação do bisfenol A com epiclocloridina [10][20].

A cura deste tipo de resinas ocorre com a intervenção de substâncias amínicas, como por exemplo o m-fenilenodiamina (mPDA), obtendo-se uma película sólida com excelente resistência mecânica, dureza, resistência química e adesão ao substrato [9][20].

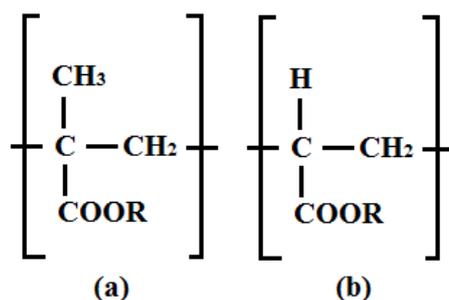


**Figura 7** – Exemplo da estrutura química de uma resina epóxi [19].

### 2.1.1.5 Resinas acrílicas

São designados de resinas acrílicas, os ligantes obtidos por uma reação de polimerização ou co-polimerização de monómeros de ésteres dos ácidos acrílicos e metacrílicos. Os polímeros acrílicos mais utilizados, atualmente, na indústria de tintas e vernizes são os poliacrilato e polimetacrilato, cujas estruturas se encontram representadas na Figura 8 [17][19]. Estas resinas podem ser classificadas como termoplásticas ou termoendurecíveis, podem ser formuladas de modo a que a secagem do revestimento ocorra por evaporação de solventes ou na estufa após combinação com resinas de melamina, mas são em grande parte utilizadas em revestimentos de cura por ação da radiação UV [17].

Os polímeros acrílicos são bastante utilizados em formulações de revestimentos exteriores, pois apresentam uma excelente estabilidade de cor, uma vez que são incolores e não amarelecem, e possuem boas propriedades de resistência às intempéries, contudo o custo elevado torna a sua utilização menos frequente [17][18].



**Figura 8** – Exemplo da estrutura química de um polimetacrilato (a) e de um poliacrilato (b) [20].

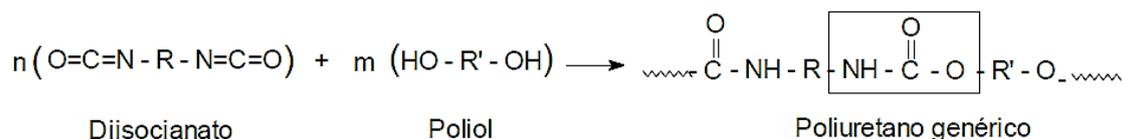
### 2.1.1.6 Resinas de poliuretano

As resinas de poliuretano foram desenvolvidas por Otto Bayer e colaboradores, na década de 30, e nos anos seguintes receberam particular atenção da comunidade científica sendo possível produzi-las em diferentes formas, tais como: espumas, adesivos, isolamentos, selantes, entre outros [12] [21].

Os poliuretanos são resinas sintéticas normalmente obtidas pela reação de poliadição em etapas de um isocianato, que pode ser bifuncional ou polifuncional, e um polioliol, dando lugar a uma unidade polimérica fundamental, com a ligação uretano como estrutura característica, tal como se exemplifica na Figura 9. Na síntese de poliuretanos, os isocianatos, podem ser representados pela fórmula geral  $R(-N=C=O)_n$  sendo que R é

um grupo químico genérico, aromático ou alifático, e n designa a funcionalidade, que normalmente é igual a dois ou superior [22][23][24].

A grande diversidade de PU resulta da possibilidade da cadeia polimérica poder conter outros grupos funcionais além do uretano, como por exemplo, grupos ureia, éter, éster, entre outros. A estrutura e funcionalidade dos grupos reativos são fatores decisivos nas propriedades do polímero final [21].



**Figura 9** – Formação de um PU por reação de um polioliol com um poliisocianato [21].

As tintas e revestimentos de poliuretano são recomendados para diversas aplicações devido à combinação única de propriedades. Os sistemas de poliuretano podem ser de um ou dois componentes reativos ou não reativos, secos ao ar ou curados pela humidade do ar, de base solvente ou aquosa, e podem ser aplicados por diversas técnicas (pincel, rolo, spray, entre outros) [22].

Os revestimentos de poliuretano à base de dois componentes reativos, PU2K, são normalmente preparados pela mistura de isocianatos e polióis, antes da aplicação no substrato. Após a sua mistura, ocorre um aumento contínuo da viscosidade até ocorrer a formação do filme. Este tipo de revestimentos, possuem assim um tempo de processamento, *potlife*, limitado [21].

Na preparação da formulação de um revestimento à base de poliuretano de dois componentes, ao componente polioliol são adicionados os aditivos como, solventes, aceleradores, pigmentos e outros, e na altura da aplicação, é adicionado a esta mistura o componente isocianato [4].

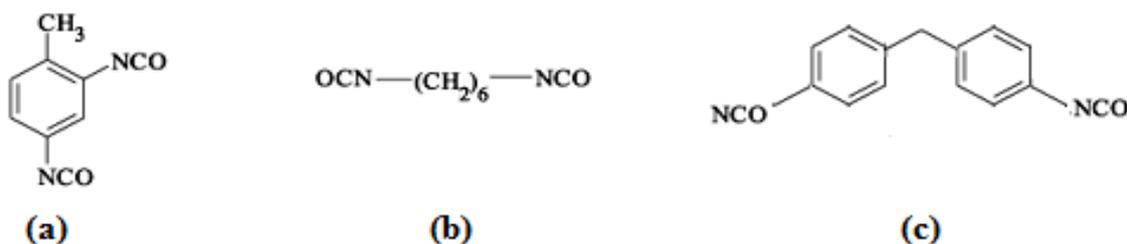
O uso de resinas de poliuretano é vantajoso uma vez que estas apresentam sistemas de alto desempenho, com boa resistência química e mecânica, apresentam excelentes condições de aderência aos mais variados tipos de substratos, possuem um tempo de secagem curto e são resistentes à humidade e abrasão, todavia, apresentam um custo elevado, sendo que a sua aplicação é restringida apenas aos casos onde se justifique o custo [9][22].

Dependendo das matérias-primas escolhidas e das suas proporções, os revestimentos de poliuretano podem variar do macio e flexível ao duro e quebradiço. O aumento do teor de grupos hidroxilo (OH) resulta em revestimentos mais duros e

resistentes quimicamente, porém quebradiços. Por outro lado, o uso de polióis com baixo teor de grupos OH resulta em revestimentos mais macios e flexíveis. Quando a razão entre os grupos isocianato, NCO, e os grupos OH, no total da formulação, é inferior a 1, o revestimento é mais flexível e menos resistente a solventes e produtos químicos, quando a mesma razão se apresenta maior do que 1, o revestimento é mais duro e mais resistente quimicamente [23].

Os isocianatos são uma das matérias-primas fundamentais na síntese de poliuretanos, e estão presentes num grande número de polímeros na indústria de revestimentos [21]. A seleção do isocianato a usar na formulação de um revestimento é baseada na sua funcionalidade, estrutura química, massa molar, reatividade e disponibilidade no mercado [21] [24].

Na produção de poliuretanos, os isocianatos mais usados são os diisocianato de hexametileno (HDI), os diisocianato de tolueno (TDI), e os diisocianatos de difenil metano (MDI), cujas estruturas se encontram na Figura 10. Os dois últimos fornecem uma secagem rápida, mas tendem a amarelecer e não possuem uma boa flexibilidade, enquanto os HDI apesar de serem mais caros e de reação mais lenta, oferecem uma melhor resistência e propriedades [9].



**Figura 10** – Exemplos da estrutura química do 2,4-TDI, (a), do HDI, (b), e do 4,4-MDI, (c) [21].

O termo polioliol é uma designação de álcoois polifuncionais. Estes compostos oligoméricos ou não, polihidroxilados são em conjunto com os isocianatos os componentes essenciais para a síntese dos poliuretanos. Os álcoois polifuncionais mais utilizados são do tipo poliéster, poliéter, polibutadieno, resinas acrílicas, resinas epóxi, entre outras, com teores de grupos OH entre 2 a 8%, sendo os dois primeiros os mais utilizados [12].

Os revestimentos fabricados com poliolióis poliéter são mais macios, flexíveis, resistentes à hidrólise e fáceis de processar, devido à sua baixa viscosidade [4][12]. Os revestimentos produzidos com polióis poliésteres são mais resistentes à abrasão,

oxidação e a óleos. Caracterizam-se por serem viscosos, normalmente com um teor de não voláteis entre 60 a 100% e um teor de grupos OH entre 1,4 e 10%. Sistemas de poliuretano reativos de dois componentes à base de polióis poliésteres ramificados modificados com ácidos gordos são normalmente usados em revestimentos de madeira [21].

### 2.1.2 Solventes

Os solventes constituem o veículo volátil do verniz, normalmente apresentados no estado líquido. Em formulações de tintas e vernizes, a sua finalidade é dissolver a resina e manter todos os componentes em solução de modo a permitir a diluição do verniz, e assim, controlar a viscosidade e facilitar a sua aplicação. Consoante as tecnologias usadas, os solventes devem apresentar diferentes propriedades e concentrações nas formulações [4].

A classificação dos solventes é feita segundo a sua natureza química, tal como se encontra na Tabela 1. Da escolha adequada do tipo de solvente resultará a formação da uma película de revestimento com propriedades ideais. A escolha dos solventes é geralmente feita tendo por base características como o poder de solvatação, o ponto de ebulição, a velocidade de evaporação, a estabilidade química, o odor e a toxicidade [17].

Os solventes orgânicos, como hidrocarbonetos aromáticos, álcoois, cetonas e outros, têm sido substituídos por solventes de base aquosa devido à crescente preocupação com o meio ambiente, pois os primeiros apresentam elevados teores de compostos orgânicos voláteis (COV), prejudiciais ao ambiente e à saúde [25].

**Tabela 1** – Classificação química dos solventes orgânicos, mais usados na indústria de tintas e vernizes [4].

Classe química		Exemplos
<b>Hidrocarbonetos</b>	<b>Alifáticos</b>	Hexano, Heptano, Aguarrás
	<b>Aromáticos</b>	Benzeno, Tolueno (T), Xileno (X)
<b>Solventes Oxigenados</b>	<b>Álcoois</b>	Metanol, Etanol, Propanol, Butanol
	<b>Cetonas</b>	Metil isobutilcetona
	<b>Ésteres</b>	Acetato de butilo (AB), Acetato de etilo (AE)
	<b>Éteres</b>	Éter isopropílico, éter etílico
<b>Solventes Clorados</b>		Cloreto de metileno
<b>Nitroparafinas</b>		2-Nitropropano

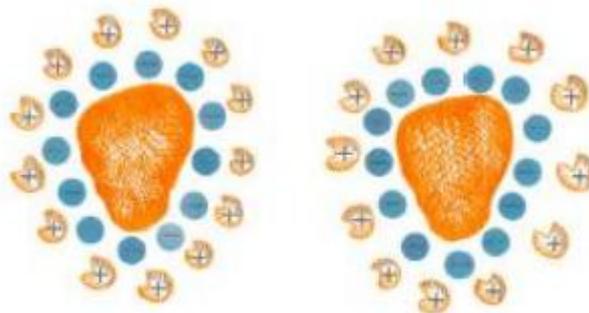
### 2.1.3 Aditivos

Os aditivos são substâncias auxiliares que se adicionam às formulações de revestimentos, em quantidades geralmente inferiores a 5% para melhorar as propriedades técnicas do revestimento tais como facilitar o fabrico, a aplicação, melhorar a estabilidade e prevenir o aparecimento de defeitos. Existe uma ampla variedade de aditivos que são normalmente classificados de acordo com a sua função [9][26][27].

Os biocidas, são empregues nas formulações para evitar a degradação dos revestimentos por parte de micro-organismos indesejáveis e, atualmente, visam também a conservação do produto armazenado. Os biocidas são classificados de acordo com os organismos sobre os quais atuam, podendo ser bactericidas, fungicidas e algicidas [26][28].

Os agentes espessantes são aditivos reológicos, que permitem a obtenção de viscosidade e fluidez apropriadas para a aplicação do revestimento e consequente espessura depois de curado [13][26].

Os agentes tensoativos constituem um grupo de aditivos onde se incluem agentes dispersantes e humectantes, agentes anti-espuma e promotores de adesão. Um agente dispersante tem como principal função evitar a aglomeração e posterior floculação das partículas primárias de pigmentos e cargas. Este objetivo é conseguido com uma boa estabilização da dispersão que permite manter as partículas separadas por um longo período de tempo. Para tal, os polímeros que constituem os agentes dispersantes ligam-se quimicamente à superfície das partículas, tornando-as carregadas eletricamente, o que provoca uma repulsão eletrostática entre as partículas (Figura 11). Através da repulsão das partículas a tendência para a floculação é dramaticamente reduzida e o estado de desfloculação é estabilizado [12][26].



**Figura 11** – Repulsão eletrostática [12].

Durante a produção e aplicação do verniz ocorre a agregação de ar, que pode provocar defeitos visíveis no revestimento. De modo a evitar-se este fenómeno é usual adicionar à formulação um agente anti-espuma [9]. Estes aditivos atuam no controlo, prevenção e eliminação de bolhas de ar, espumas e microespumas, provocadas geralmente pela alta tensão de cisalhamento existente durante o processo de fabricação, transporte e aplicação dos vernizes [13][26][27].

Dois problemas recorrentes na aplicação de um verniz são a sedimentação de cargas e pigmentos durante o período de armazenamento e o escorrimento, que pode ocorrer durante a aplicação do revestimento, principalmente em superfícies inclinadas ou verticais. A utilização de aditivos tixotrópicos, que influenciam fundamentalmente a viscosidade e desempenham funções de anti-sedimentação e anti-escorrimento, evita estas adversidades [26][29].

Os agentes nivelantes da superfície, fazem parte dos aditivos tixotrópicos, e permitem que o revestimento possua a capacidade de fluir após a aplicação de modo a serem dissipadas irregularidades, isto é, pela adição do agente nivelante na formulação, depois da sua aplicação, evita-se a formação de crateras, de superfícies com aspeto de casca de laranja e ainda podem ser eliminadas marcas deixadas pelos pinceis [13][26][29].

Podemos também adicionar na formulação de um verniz aditivos modificadores de superfície e coalescentes, aditivos cataliticamente ativos, como agentes secantes, acelerantes ou catalisadores, aditivos molhantes, que baixam a tensão superficial do verniz e garantem que este possa ter uma tensão superficial inferior à do substrato e assim o possa “molhar”, e aditivos especiais, como por exemplo estabilizadores da luz, inibidores de corrosão, entre outros.

### 2.1.4 Pigmentos e Cargas

Os pigmentos, são substâncias sólidas, finamente divididas, com partículas entre 0,05  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$ , usados na preparação de tintas com a finalidade de lhes promover cor, opacidade, consistência, durabilidade, poder de cobertura e resistência mecânica e química. De um modo geral, os pigmentos podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos, dependendo da sua origem e composição [10][15][28].

As cargas são partículas que não conferem cor ao revestimento, mas que acrescentam volume. A principal função destes compostos prende-se com a sua influência sobre as propriedades físicas do revestimento, tais como: brilho, reologia,

dureza e facilidade de lixagem. Na indústria de tintas e vernizes, as cargas mais utilizadas são o carbonato de cálcio, o talco e a sílica, uma vez que são matérias-primas com um custo reduzido e permitem uma alguma opacidade e uma boa resistência química [15][26].

### 2.2 Parâmetros de controlo de um verniz

Na avaliação de um verniz normalmente são considerados vários parâmetros fundamentais, nomeadamente, rendimento, lixabilidade, tixotropia, tempo de vida, teor de sólidos e brilho.

O rendimento caracteriza-se por ser a quantidade de verniz consumida por metro quadrado, ou seja, a área que se conseguem envernizar ou pintar com um litro de produto [22].

A lixabilidade é a capacidade que os revestimentos têm para serem lixados com facilidade e a tixotropia é a capacidade que os revestimentos apresentam para não escorrer quando aplicados, o produto mais equilibrado é aquele que adere bem na vertical e, simultaneamente, se estende bem na horizontal [22][30].

O tempo de vida pode ser entendido como o tempo que decorre desde a aplicação até à evaporação do solvente. No caso de produtos com mais que um componente, como por exemplo revestimentos à base de poliuretanos de dois componentes, cada produto possui um tempo de vida específico, relacionado com a velocidade de reação entre os dois componentes [30].

O teor de sólidos é a quantidade de produto que fica no substrato após a evaporação do solvente. Quanto maior for o teor de sólidos, dos revestimentos, maior é a facilidade de cobrir irregularidades próprias da madeira. Nos casos em que se pretenda aproveitar as irregularidades como efeito estético devem utilizar-se fundos de baixo teor em sólidos [22][30].

Por último, o brilho é a capacidade de reflexão da luz. É medido com recurso a um brilhómetro, normalmente a um ângulo de 60°. Quanto menor o brilho, mais fácil é encobrir as imperfeições. No entanto, revestimentos com brilhos muito baixos, não devem ser aplicados sobre cores escuras, pois opacificam e retiram beleza ao substrato [22][30].

### 2.3 Características de vernizes para substratos de madeira

Os revestimentos são elementos de contacto visual e físico e por isso determinantes na perceção do conforto, da funcionalidade e na adequação à sua função. Os revestimentos, como é o caso dos vernizes, são expostos a condições ambientais que podem comprometer o seu aspeto visual e o seu comportamento enquanto produto final [31]. Assim, na formulação de vernizes, além de não se descurar do papel de proteção do revestimento, deve-se ter em conta propriedades que lhes proporcionam aspetos estéticos desejados.

#### 2.3.1 Propriedades de proteção

As propriedades de proteção são as que garantem a durabilidade e manutenção do aspeto do substrato de madeira [31].

No interior das habitações, a madeira não se encontra tão exposta à intensidade da radiação UV, contudo existem divisões mais expostas ao sol, e nestes casos será mais conveniente usar acabamentos de madeira resistentes ao amarelecimento, que pode ser provocado pelo calor ou pela luz. Este amarelecimento resulta da fotodegradação da resina ou de componentes da madeira como a lenhina [31].

A resistência à humidade é um fator muito importante quando falamos em madeiras de móveis para divisões como a casa de banho e a cozinha. Nestes casos, deve evitar-se o uso de revestimentos hidrofílicos, que podem produzir um branqueamento devido à absorção da humidade. Os revestimentos de poliuretano apresentam, geralmente, um bom desempenho nestes ambientes [31].

Por outro lado, os móveis são objetos que estão expostos à ação de agentes agressivos, tais como café, vinho, álcool, acetona, entre outros, que os podem manchar. Os vernizes que experimentam durante a secagem uma reação química de polimerização entre os grupos dos ligantes, são os que oferecem as melhores propriedades de resistência [31].

Embora a exposição a alterações de temperatura no mobiliário de interiores seja menor do que no exterior, estes ficam sujeitos a ciclos diários ou sazonais de aquecimento, ar condicionado, entre outros. Estas mudanças de temperatura são acompanhadas por alterações na humidade absorvida pela madeira, pelo que o revestimento deve ser suficientemente flexível para acompanhar as dilatações e contrações naturais da madeira. Se o filme formado durante a aplicação do revestimento for rígido e não conseguir acompanhar as alterações dimensionais da madeira, este pode

danificar-se, apresentando fissuras. A avaliação da flexibilidade do revestimento, pode ser realizada por um teste denominado *cold-check*, onde as peças com revestimento são submetidas a ciclos alternados de frio e calor [31].

Os riscos em peças de mobiliário, podem ser problemáticos, especialmente em móveis de bastante uso como mobiliário de escritório, escolas, lojas, entre outros. Os riscos provocam defeitos superficiais que alteram a aparência do revestimento. A introdução de lubrificantes, cargas mais resistentes a riscos, polímeros mais resistentes e maior grau de reticulação, nas formulações, resulta em revestimentos com maior resistência à degradação por pequenas tensões [31].

### 2.3.2 Propriedades estéticas

Outro dos principais objetivos da indústria de mobiliário é realçar a beleza e aparência natural da madeira, pelo que as propriedades estéticas são, igualmente, de grande importância.

Um dos aspetos fundamentais quando se aplica um revestimento em substratos de madeira é tentar manter a sua aparência natural. Para conseguir este efeito os revestimentos usados são normalmente transparentes. Uma vez que a madeira natural tem uma aparência fosca e apagada, devida ao ar que possui nos poros, os revestimentos devem também possuir um índice de refração superior que permita a obtenção de algum brilho [31].

O brilho é o atributo que permite às superfícies terem uma aparência luminosa e lustrosa, que está usualmente associada à reflexão especular a partir da superfície dos objetos. É medido como a proporção de luz refletida no sentido especular, em relação a um padrão, por isso duas superfícies com a mesma medida de brilho podem ser diferentes para um mesmo observador. De acordo com o grau de brilho os acabamentos podem ser considerados brilhantes, semi-brilhantes, acetinados, semi-mate, mate e mate profundo [13][26][31].

A superfície de um verniz ou tinta deve estar perfeitamente nivelada, a fim de evitar defeitos como o defeito casca de laranja. Na maior parte dos casos, este defeito é produzido por um gradiente de tensão superficial, que produz movimentos do verniz, das áreas com menor tensão superficial para as com tensão mais elevada ou viscosidade excessiva, e deste modo impedem os movimentos de nivelamento. A adição de agentes que reduzem a tensão superficial e evitam a excessiva tixotropia ajudam a resolver estes problemas, como referido anteriormente [31].

A suavidade ao toque é uma característica que promove a sensação de qualidade e de limpeza fácil. Fatores como a presença de partículas grossas, que dão a sensação de aspereza e que podem ter origem na má dispersão de cargas e/ ou pigmentos, na precipitação ou sedimentação dos mesmos, ou na presença de partículas de sujidade do ambiente durante o processo de secagem, podem diminuir a qualidade ao toque [31]. Contudo, muitas vezes, os revestimentos pretendidos são revestimentos com acabamentos texturizados, que contém partículas relativamente grossas que permitem a sensação de textura ao toque.

A necessidade de satisfazer o consumidor final faz com que a indústria procure diferenciar e aumentar a oferta dos seus produtos. Na indústria de revestimentos é já uma tendência global que os consumidores finais procurem obter produtos que apresentem acabamentos com suavidade ao toque, pois transmitem uma sensação mais quente e mais confortável, mas também que sejam resistentes [32].

Tradicionalmente, os revestimentos de toque suave são obtidos a partir de sistemas de poliuretano de dois componentes em base solvente, uma vez que os poliuretanos fornecem uma base de formulação com excelentes propriedades como resistência química, resistência a riscos, durabilidade e facilidade de aplicação. No entanto, a formulação deste tipo de revestimentos continua a ser um desafio na indústria de tintas e vernizes uma vez que revestimentos suaves tendem a ter uma reduzida resistência química e à abrasão. Encontrar a combinação certa de resinas que conferiram a sensação desejada e que apresentem uma boa resistência, normalmente envolve um processo tentativa e erro e que pode ser bastante demorado [33].

Para facilitar a formulação de revestimentos de toque suave de alto desempenho, os fabricantes de resinas têm vindo a desenvolver ferramentas de previsão na conceção de novos sistemas de resinas [32][33][34].

As propriedades dos revestimentos de toque suave são muitas vezes reforçadas através do uso de uma ampla gama de aditivos, em geral, usados para aumentar a flexibilidade, o alongamento e a sensação de suavidade. Podemos dar como exemplo, as ceras de politetrafluoroetileno (PTFE) que conferem resistência, os polidimetilsiloxanos (PDMS) que proporcionam uma sensação escorregadia e os agentes de mateamento que são frequentemente usados para reduzir o brilho dos revestimentos de toque suave [33].

A escolha das resinas e dos aditivos depende da aplicação final e da combinação de propriedades desejada, assim, diferentes indústrias usam diferentes formulações para

revestimentos de toque suave tendo como base o equilíbrio necessário de custo e desempenho [32].

Depois do passo da formulação, outro grande desafio é a definição de uma escala de suavidade, isto porque a sensação ao toque é causada por uma ligeira estimulação mecânica de recetores na superfície da pele humana, e estes recetores variam de pessoa para pessoa levando a que cada indivíduo tenha uma interpretação diferente das propriedades hápticas. Assim sendo a sensação de suavidade é extremamente subjetiva, podendo alguns clientes estarem a referir-se a uma sensação escorregadia e sedosa enquanto outros referem-se a uma sensação de borracha [33].

### **3 Materiais e métodos**

Neste capítulo serão elencados os materiais e produtos químicos usados ao longo do trabalho, e descritos os procedimentos experimentais e equipamentos utilizados.

Primeiramente, foram selecionadas as matérias-primas e, em seguida, desenvolvidas e caracterizadas várias formulações até ser obtido um verniz que apresentasse uma excelente suavidade ao toque e também uma boa resistência química e mecânica. Todas as formulações desenvolvidas foram aplicadas em diferentes substratos de madeira, que posteriormente, à sua secagem e cura, foram sujeitos a vários testes para avaliar o seu desempenho.

Antes da utilização de qualquer matéria-prima, consultaram-se as respectivas fichas de segurança (MSDS), e fichas técnicas (TDS). De notar também que por uma questão de confidencialidade, todos os materiais utilizados ao longo do trabalho, foram identificados através de um código interno da empresa.

#### **3.1 Seleção de matérias-primas**

Na fase inicial da seleção das matérias-primas a utilizar, foram inventariadas todas as matérias-primas disponíveis, compatíveis com sistemas de poliuretanos de dois componentes, base solvente, para cura em condições ambiente e aplicação em madeira, e procedeu-se ao registo das suas propriedades e características, tal como apresentado no Anexo A.

Com base nesta informação foram selecionadas as resinas LRS058, LRS178 e LRS088 (para a formulação do componente A do sistema PU2K) e a resina MPRS022 (para a formulação do componente B). As duas primeiras resinas selecionadas para o componente A são resinas polihidroxiladas do tipo poliéster que para além de sugerirem ter uma boa compatibilidade com a resina escolhida para o componente B, são promotoras de flexibilidade, boa aderência e propriedades mecânicas. Já a resina LRS088 é uma dispersão de um copolímero elastómero à base de óleo em acetato de butilo, que se caracteriza por produzir revestimentos com uma textura suave e resistentes quimicamente, todavia devido ao baixo teor de grupos hidroxilo presentes na sua constituição esta deve ser incluída em formulações conjuntamente com outras resinas [12][26].

A resina selecionada para incorporar a formulação do componente B é uma resina isocianato do tipo HDI, que embora menos reativa, não permite o amarelecimento dos revestimentos e caracteriza-se por conferir aos revestimentos uma boa flexibilidade e uma ótima resistência mecânica e química [9].

Devido às características das resinas escolhidas, os solventes a utilizar devem ser de evaporação lenta, pelo que foram então selecionados para o efeito os solventes MPSO008 e MPSO018. O primeiro é um hidrocarboneto aromático e o segundo um solvente oxigenado da família dos ésteres.

Com base em estudos prévios realizados na empresa, o agente anti-espuma selecionado foi o composto MPAD078. Como aditivos reológicos foram escolhidos os compostos MPAD005 e MPAD083, uma vez que se caracterizam por fornecer tixotropia e nivelamento ao revestimento.

Foi também testado o aditivo LCG013, sendo este uma carga que promove resistência à abrasão e transparência. Como agente impermeabilizante, repelente de água e óleo, foi testado o aditivo LAD158.

Por último, como aditivos mateantes e também de suavidade foram testados os compostos LAD022, LAD061, LAD071, LAD178, LAD182, LAD187, LAD188, LAD189, LAD192 e LAD197. Além das propriedades já referidas, estes aditivos podem também proporcionar aos revestimentos, resistência a químicos e a riscos.

Na formulação de revestimentos com as propriedades pretendidas, sabe-se previamente que, a composição do componente A deve conter aproximadamente 40% de resina, 45% de solventes e 15% de aditivos. Já o componente B, deve ser formulado de modo a que a sua composição seja cerca de 45% de resina e o restante solvente.

As composições mássicas, do componente A, podem variar atendendo a recomendações das fichas técnicas e de segurança das matérias-primas selecionadas, mas principalmente devido aos aditivos selecionados para promoção de suavidade, cujas percentagens ideais podem variar desde 0,5 % a 15% da composição da formulação final.

Nesta fase, foram também selecionados os substratos a utilizar para a aplicação dos revestimentos a formular. Como já referido no capítulo anterior, existem vários tipos de madeiras, com características, como humidade, rugosidade, nós ou outros defeitos, variáveis, e portanto, a escolha do tipo de madeira a usar pode afetar fortemente a qualidade do acabamento final, ou seja, as características pretendidas para os revestimentos.

Substratos como faia e MDF (placa de fibra de madeira de média densidade) possuem um grão fino, são mais resistentes à compressão e apresentam uma textura lisa, pelo que são os mais adequados para a carpintaria interior, em particular mobiliário, e uma vez que, para revestimentos com textura suave ao toque, os substratos usados devem ser de poro fechado, este tipo de madeiras são as mais adequadas [6].

### 3.2 Desenvolvimento das formulações

#### 3.2.1 Revestimentos de fundo

A aplicação de um revestimento de fundo é essencial para conferir aos substratos uma excelente cobertura, lixagem e aderência, pelo que é aplicado aos substratos após uma primeira lixagem.

O fundo UV branco, designado pelo código RWUVP, e o fundo poliuretano (PU) transparente, designado pelo código RWFPU, são ambos fundos bicomponentes compostos respectivamente, por uma base (RWUVP0023-25 e RWFPU1067) e um catalisador (RWEPU1341 e RWEPU1405). As proporções mássicas dos diferentes componentes utilizados na preparação destes revestimentos encontram-se sumariadas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Proporções dos componentes usados na preparação dos revestimentos UV branco e PU transparente.

Referência	Componente	RWUVP	RWFPU
		%mássica	
RWFPU1067	Base	–	66,6
RWUVP0023-25	Base	95,0	–
RWEPU1341	Catalisador	–	33,4
RWEPU1405	Catalisador	5,00	–

A preparação destas formulações foi realizada, num copo de polipropileno 0,25 L, adicionando-se os componentes nas proporções apresentadas anteriormente, sendo posteriormente homogeneizados com recurso a uma espátula de madeira.

#### 3.2.2 Revestimentos PU2K

O verniz a desenvolver caracteriza-se por ser um sistema PU2K que apresenta, normalmente, um tempo de processamento limitado, pelo que os componentes A e B,

mais especificamente a resina polihidroxilada e o isocianato, foram preparados em separado, e somente combinados aquando da aplicação nos substratos.

### 3.2.2.1 Componente A

Para o componente A foram desenvolvidas várias formulações, nas quais se variaram as resinas e os mateantes e/ou agentes de suavidade, por forma a atingir os objetivos propostos.

#### 3.2.2.1.1 Seleção do ligante principal

Inicialmente, e por forma a avaliar qual das resinas selecionadas proporcionava melhores propriedades aos revestimentos, foram preparadas duas formulações, A1 e A2, tendo por base formulações descritas na bibliografia consultada [34], usando-se respetivamente, as resinas LRS178 e LRS058, nas proporções mássicas da Tabela 3.

Para cada formulação foi preparada uma amostra de 0,5 kg, numa lata cilíndrica de folha-de-flandres com 0,75 L de capacidade. Começou-se com a adição das resinas e da mistura de solventes, MPSO008 e MPSO018, previamente preparada num copo de polipropileno de 0,25 L. Em seguida, a mistura foi colocada sob agitação mecânica a 1030 rpm, durante 5 minutos. Os restantes componentes foram adicionados sob agitação, mantendo-se a mesma durante 10 minutos, entre a adição de cada um. Ambas as formulações foram posteriormente filtradas, de forma a remover compostos mal dispersos, nomeadamente a formulação A1 com um filtro de 50 µm, e a formulação A2 com um filtro de 100 µm devido à sua elevada viscosidade.

**Tabela 3** – Composições mássicas das formulações A1 e A2.

Referência	Componente	% mássica	
		A1	A2
LRS178	Resina	41,94	–
LRS058	Resinas	–	40,43
MPSO008	Solvente	22,28	21,50
MPSO018	Solvente	22,28	21,50
LAD187	Aditivo suavidade	1,31	2,70
MPAD078	Agente anti-espuma	0,39	0,40
LCG013	Carga	2,62	2,70
MPAD005	Agente espessante	3,94	4,03
LAD071	Aditivo resistência	5,24	6,74

### 3.2.2.1.2 Estudo da incorporação de vários aditivos para obtenção do efeito suave e resistência química na presença de um ligante secundário

Nesta etapa do desenvolvimento da formulação do componente A, adicionou-se uma resina secundária, LRS088, procurando-se obter uma melhoria de propriedades como a dureza, resistência mecânica e química. A resina LRS088 foi escolhida nesta etapa pois, segundo a sua TDS esta fornece também um toque suave aos revestimentos.

Tendo por base a formulação da mistura A1, foi desenvolvida a mistura A3, na qual conforme sumariado na Tabela 4, foram mantidos os mesmos componentes e nas mesmas quantidades, com exceção do aditivo LAD071, que foi substituído pela resina LRS088 uma vez que confere aos revestimentos as mesmas propriedades. Foi também necessário ajustar a quantidade de resina LRS178 para manter constante a percentagem de grupos OH.

**Tabela 4** – Composição mássica da formulação A3.

Referência	Componente	% mássica
		A3
LRS178	Resina	32,18
MPSO008	Solvente	22,28
MPSO018	Solvente	22,28
LRS088	Resina	15,00
LAD187	Aditivo suavidade	1,31
MPAD005	Agente espessante	3,94
MPAD078	Agente anti-espuma	0,39
LCG013	Carga	2,62

Seguidamente, para melhorar a resistência ao risco e a suavidade dos revestimentos, formularam-se as misturas A4, A5 e A6, adicionando-se respetivamente à formulação da mistura A3, os aditivos LAD197, LAD192 e LAD182. Este último, é um aditivo que segundo a sua TDS é mais promissor como agente de texturização de revestimentos com efeito suave, pelo que, por forma a se obterem propriedades ótimas foi combinado, com os aditivos LAD197 e LAD192, produzindo-se as misturas A7 e A8. Para a integração dos aditivos referidos, tal como ilustrado na Tabela 5, a quantidade dos componentes da formulação base, A3, foram reduzidos de forma proporcional.

**Tabela 5** – Composições mássicas das formulações A4 a A8.

Referência	Componente	% mássica				
		A4	A5	A6	A7	A8
LRS178	Resina	29,80	29,80	29,80	29,80	29,80
MPSO008	Solvente	20,63	20,63	20,63	20,63	20,63
MPSO018	Solvente	20,63	20,63	20,63	20,63	20,63
LRS088	Resina	13,89	13,89	13,89	13,89	13,89
LAD187	Aditivo suavidade	1,21	1,21	1,21	1,21	1,21
MPAD005	Agente espessante	3,65	3,65	3,65	3,65	3,65
MPAD078	Agente anti-espuma	0,36	0,36	0,36	0,36	0,36
LCG013	Carga	2,43	2,43	2,43	2,43	2,43
LAD197	Aditivo resistência	7,41	–	–	3,70	–
LAD192	Aditivo resistência	–	7,41	–	–	3,70
LAD182	Aditivo resistência	–	–	7,41	3,71	3,71

Para se avaliar se a carga LCG013 é benéfica para o presente trabalho, procedeu-se á formulação da mistura, A9, a qual, como consta na Tabela 6 e surge do ajuste proporcional dos componentes da mistura A7 sem a adição de LCG013.

**Tabela 6** – Composição mássica da formulação A9.

Referência	Componente	% mássica
		A9
LRS178	Resina	30,54
MPSO008	Solvente	21,14
MPSO018	Solvente	21,14
LRS088	Resina	14,23
LAD187	Aditivo suavidade	1,24
MPAD005	Agente espessante	3,74
MPAD078	Agente anti-espuma	0,37
LAD197	Aditivo resistência	3,80
LAD182	Aditivo resistência	3,80

As formulações de A3 a A9 foram, preparadas em latas cilíndricas de folha-de-flandres com 0,25 L de capacidade, seguindo o procedimento já descrito para outras formulações, sendo estas filtradas com um filtro de 50 µm.

### 3.2.2.1.3 Avaliação das limitações do ligante secundário

A resina LRS088 considerada no estudo anterior, caracteriza-se por conferir aos revestimentos um toque suave, contudo este efeito, segundo a informação da sua TDS, depende da sua percentagem na formulação e da percentagem de outros componentes, em particular, do ligante principal. Assim, também com base na formulação base, A1, foram desenvolvidas as formulações A10, A11 e A12, respetivamente com 0%, 15% e 20% desta resina, conforme sumariado na Tabela 7. Nestas formulações, além de ser retirada a carga LCG013, que proporciona uma ligeira coloração aos revestimentos, substituiu-se o aditivo LAD187 pelo LAD022 e o aditivo LAD071 pelo LAD178, aditivos estes que apresentam uma constituição semelhante aos anteriormente usados.

**Tabela 7** – Composições mássicas das formulações A10, A11 e A12.

Referência	Componente	% mássica		
		A10	A11	A12
LRS178	Resina	35,29	30,00	29,96
MPSO008	Solvente	24,82	21,10	20,07
MPSO018	Solvente	24,82	21,10	20,07
LRS088	Resina	–	15,00	19,97
LAD022	Aditivo suavidade	7,65	6,50	6,49
MPAD005	Agente espessante	4,71	4,00	3,99
MPAD078	Agente anti-espuma	0,35	0,30	0,30
LAD178	Aditivo resistência	2,35	2,00	2,14

Estas três formulações foram preparadas seguindo a metodologia descrita para as formulações anteriores e todas foram filtradas com um filtro de 100 µm.

### 3.2.2.1.4 Estudo do efeito da adição de vários aditivos para obtenção do efeito suave e resistência química sem a presença de um ligante secundário

Numa segunda etapa, prepararam-se formulações sem LRS088 e avaliaram-se os aditivos LAD061, LAD178, LAD188, LAD189 e LAD197, inicialmente na presença do composto LAD187 e posteriormente na presença do LAD022.

As composições mássicas das misturas formuladas, encontra-se discriminadas nas Tabelas 8 e 9, e apresentam variações devido às percentagens recomendadas para os aditivos LAD187 e LAD022 na obtenção de excelente resistência a químicos. Na composição destas novas formulações adicionou-se também um agente espessante,

MPAD083, para aumentar a tixotropia do revestimento e um aditivo de superfície, LAD158, para aumentar as propriedades hidrofóbicas e oleofóbicas.

As formulações de A13 a A17, foram preparadas numa lata de folha de flandres com 0,25 L de capacidade. Começou-se por adicionar a resina LRS178 e a solução de solventes, MPSO008 e MPSO018, numa proporção mássica de 1:1, previamente preparada num copo de polipropileno de 0,25 L e, em seguida, utilizando um agitador mecânico, a mistura foi colocada sob agitação a 1030 rpm. Passados 5 minutos adicionaram-se os compostos MPAD078, MPAD005, MPAD083 e LAD158, mantendo-se a agitação durante 15 minutos. Findo este tempo, adicionou-se o composto LAD187 e voltou-se a agitar a mistura durante 10 minutos a 1030 rpm. Por último, consoante a formulação adicionou-se o aditivo de suavidade correspondente e submeteu-se a mistura a uma agitação a 730 rpm, durante 15 minutos. A preparação das restantes formulações, A18 a A22, foi realizada de forma similar, variando-se as composições tal como consta na Tabela 8. Todas as formulações foram, posteriormente, filtradas com um filtro de 100 µm.

**Tabela 8** – Composições mássicas das formulações A13 a A17.

Referência	Componente	% mássica				
		A13	A14	A15	A16	A17
<b>LRS178</b>	Resina	34,23	34,23	34,23	34,23	34,23
<b>MPSO008</b>	Solvente	24,29	24,29	24,29	24,29	24,29
<b>MPSO018</b>	Solvente	24,29	24,29	24,29	24,29	24,29
<b>LAD187</b>	Aditivo suavidade	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84
<b>MPAD005</b>	Agente espessante	4,42	4,42	4,42	4,42	4,42
<b>MPAD078</b>	Agente anti-espuma	0,44	0,44	0,44	0,44	0,44
<b>LAD158</b>	Aditivo de superfície	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74
<b>LAD061</b>	Aditivo resistência	5,59	–	–	–	–
<b>LAD178</b>	Aditivo resistência	–	5,59	–	–	–
<b>LAD188</b>	Aditivo resistência	–	–	5,59	–	–
<b>LAD189</b>	Aditivo resistência	–	–	–	5,59	–
<b>LAD197</b>	Aditivo resistência	–	–	–	–	5,59
<b>MPAD083</b>	Agente espessante	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16

**Tabela 9** – Composições mássicas das formulações A18 a A22.

Referência	Componente	% mássica				
		A13	A14	A15	A16	A17
<b>LRS178</b>	Resina	32,80	32,80	32,80	32,80	32,80
<b>MPSO008</b>	Solvente	23,28	23,28	23,28	23,28	23,28
<b>MPSO018</b>	Solvente	23,28	23,28	23,28	23,28	23,28
<b>LAD022</b>	Aditivo suavidade	6,88	6,88	6,88	6,88	6,88
<b>MPAD005</b>	Agente espessante	4,23	4,23	4,23	4,23	4,23
<b>MPAD078</b>	Agente anti-espuma	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
<b>LAD158</b>	Aditivo de superfície	3,74	3,74	3,74	3,74	3,74
<b>LAD061</b>	Aditivo resistência	5,41	–	–	–	–
<b>LAD178</b>	Aditivo resistência	–	5,41	–	–	–
<b>LAD188</b>	Aditivo resistência	–	–	5,41	–	–
<b>LAD189</b>	Aditivo resistência	–	–	–	5,41	–
<b>LAD197</b>	Aditivo resistência	–	–	–	–	5,41
<b>MPAD083</b>	Agente espessante	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16

### 3.2.2.2 Componente B

Como referido anteriormente, na formulação do componente B foi utilizada a resina MPRS022, que foi solubilizada numa mistura dos solventes MPSO008 e MPSO018. Este componente, cuja composição mássica se encontra discriminada na Tabela 10, foi preparado numa lata cilíndrica de folha-de-flandres de 0,75 L. Primeiramente, adicionou-se a resina MPRS022 e, em seguida a mistura de solventes, MPSO008 e MPSO018, previamente preparada num copo de polipropileno de 0,25 L. Finalmente, a amostra foi colocada sob agitação a 430 rpm, com recurso a um agitador mecânico, durante 2 minutos.

**Tabela 10** – Composição mássica da formulação do componente B.

Referência	Componente	% mássica
<b>MPRS022</b>	Resina	48,50
<b>MPSO008</b>	Solvente	25,75
<b>MPSO018</b>	Solvente	25,75

### 3.2.2.3 Preparação das formulações finais dos revestimentos

Para a preparação das formulações finais dos revestimentos, foram usados copos de polipropileno de 0,25 L, onde se adicionaram, respetivamente, o componente A e o componente B, numa proporção mássica de 4 para 1 para as formulações de A1 a A12 e numa proporção mássica de 3 para 1 para as formulações de A13 a A22. É de salientar que as amostras das formulações finais são denominadas formulações por C, sendo distinguidas pela designação do componente A usado.

## 3.3 Caraterização das formulações

Nesta secção, são apresentados os procedimentos utilizados na caraterização, das formulações, dos componentes A e B, e das formulações finais C.

### 3.3.1 Determinação da viscosidade

O método utilizado para determinar a viscosidade das formulações baseou-se na medição do tempo que um determinado líquido necessita para escoar num copo com um orifício de dimensões padrão [7][35].

O copo utilizado, Figura 12, deve ser escolhido de acordo com a viscosidade do produto ou consoante as especificações do mercado, tal como se descreve na Tabela 11.



**Figura 12** – Copo DIN, com orifício de 4mm, utilizado na medição da viscosidade das formulações.

**Tabela 11** – Referências e caraterísticas dos copos de escoamento [35].

Referência	Tipo de copo	Tamanho orifício /mm	Aplicação
D4	DIN	4	Produtos de baixa viscosidade
D6	DIN	6	Produtos de viscosidade intermédia
D8	DIN	8	Produtos de alta viscosidade

Este ensaio deve ser realizado com a formulação a uma temperatura de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Este fator é importante pois a viscosidade é um parâmetro dependente da temperatura levando a que apenas se possam comparar valores lidos se estes forem registados à mesma temperatura e num copo semelhante.

O procedimento iniciou-se tapando-se com o dedo o orifício presente na base do copo. Posteriormente, encheu-se o copo com a formulação. O recipiente com a restante formulação é colocado debaixo do orifício, de modo a recolher a formulação que vai ser escoada. Em seguida, e em simultâneo, é retirado o dedo do orifício e iniciada a contagem do tempo com o cronómetro. Quando a formulação escoada deixar de ser contínua pára-se o cronómetro e é registado o tempo de escoamento [35].

#### 3.3.2 Determinação da densidade

A densidade das formulações foi determinada usando um picnómetro metálico, tal como mostra a Figura 13, com volume padronizado, sendo pesada a massa de formulação necessária para encher completamente o picnómetro [7][36].



**Figura 13** – Picnómetro metálico de 100 mL, utilizado na determinação da densidade das formulações.

Os ensaios foram realizados a  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Primeiramente, pesou-se o picnómetro com tampa e encheu-se o picnómetro com a formulação e tapou-se. A tampa do picnómetro possui um orifício pelo qual sai o excedente de produto, o qual deve ser limpo. Por último é realizada a pesagem do picnómetro com o produto, registando-se a massa da formulação em conjunto com o picnómetro. A densidade,  $\rho$ , expressa em  $\text{g/mL}$  ou  $\text{g/cm}^3$ , determina-se pela equação (1), onde  $m_1$  é a massa de formulação e  $V$  o volume do picnómetro [7][36].

$$\rho = \frac{m_1}{V} \quad (1)$$

#### 3.4 Tratamento dos substratos

Uma das etapas que deve anteceder a aplicação de um revestimento, é a preparação dos substratos, mais especificamente, deve proceder-se à sua lixagem e posterior aplicação de um revestimento de fundo. Estes procedimentos permitem obter uma superfície lisa e nivelada, mas com rugosidade suficiente para promover a aderência do revestimento final ao substrato.

Assim, numa primeira etapa, os substratos de faia e MDF foram lixados, com recurso a uma lixadeira mecânica (Figura 14) e, usando uma lixa de grão #120. Para remoção do serrim, formado durante a lixagem, utilizou-se uma pistola de ar comprimido.



**Figura 14** – Lixadeira mecânica, utilizada para lixar as amostras dos substratos de madeira usados.

Após a primeira lixagem, e por forma a avaliar-se futuramente a resistência a químicos e efeito da cor do revestimento final, em metade dos substratos foi aplicado um revestimento de fundo UV branco e na outra metade um revestimento de fundo PU transparente. Posteriormente à secagem e cura do verniz de fundo aplicado, os substratos foram novamente lixados, usando uma lixa de grão mais fino, #320.

#### 3.5 Aplicação das formulações

A aplicação das formulações foi realizada numa cabine provida de insuflação e aspiração, para remoção do ar contaminado, com recurso a uma pistola aerográfica (Figura 15), regulada por forma a obter uma aplicação uniforme. Entre a aplicação das diferentes formulações, o reservatório da pistola aerográfica foi sempre limpo com solvente, para se evitarem contaminações.

Na aplicação dos revestimentos de fundo usaram-se as gramagens recomendadas nas respectivas fichas técnicas. Posteriormente à sua secagem e cura as peças com fundo aplicado foram novamente lixadas e só depois se procedeu à aplicação dos revestimentos finais formulados.

Após a aplicação das formulações, os substratos foram colocados numa sala com temperatura (25° C) e humidade (40%) controladas para garantir a secagem e cura completa do revestimento.

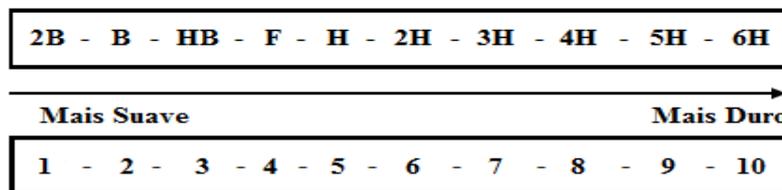


**Figura 15** – Pistola utilizada para aplicação das formulações dos revestimentos nas amostras de substrato.

## 3.6 Caracterização dos revestimentos

### 3.6.1 Determinação da dureza do filme – *Pencil Hardness Tester*

Este procedimento laboratorial tem como objetivo a determinação da dureza do filme dos revestimentos mediante a passagem de lápis com durezas conhecidas e calibradas segundo a escala apresentada na Figura 16 [7].



**Figura 16** – Escala de dureza dos lápis, por ordem crescente [7].

O substrato com o acabamento a testar foi colocado sobre uma superfície nivelada, firme e horizontal. Cada risco foi realizado fazendo um ângulo de 45°, entre o lápis e o revestimento, na direção oposta ao operador, com um comprimento cerca de 6,5 mm. Primeiramente foi utilizado o lápis de maior dureza e em seguida foram

traçados outros riscos, com um espaçamento de pelo menos 3 mm entre si, descendo na escala de dureza. O processo foi repetido até se encontrar um lápis que não corte através do filme, *gauge hardness*, e depois até ser encontrado um lápis que não corte nem risque a superfície do filme, *scratch hardness* [7][37].

### 3.6.2 Determinação da aderência do filme por corte – *Cross Cut*

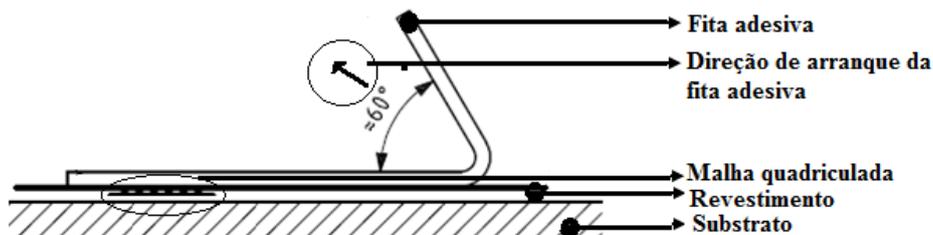
O ensaio de aderência por corte serve para avaliar a aderência de um acabamento ao seu substrato, bem como a adesão de várias camadas, de um ou mais revestimentos [38].

Durante a realização deste teste, as amostras com o revestimento foram submetidas a um sistema de cortes utilizando-se um aparelho de corte composto por 6 lâminas espaçadas entre si por 2 mm, Figura 17, para fazer duas séries de cortes perpendiculares entre si, de forma a se obter uma malha quadriculada. Os cortes foram realizados com um movimento constante e numa direção de aproximadamente 45° em relação ao veio da madeira [7].



**Figura 17** – Aparelho de corte composto por 6 lâminas, utilizado para obter uma malha quadriculada para a realização do teste de aderência.

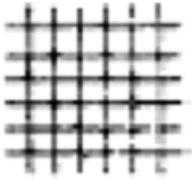
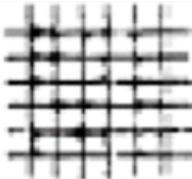
Em seguida, foi aplicada uma fita adesiva sobre a malha quadriculada, paralelamente a uma das direções de corte. Para garantir um bom contacto a fita foi pressionada com o dedo contra a superfície na zona do quadriculado. Após 5 minutos de contato a fita foi removida deslocando-se a ponta livre num ângulo de aproximadamente 60°, tal como exemplificado na Figura 18 [7][38].



**Figura 18** – Posição imediatamente anterior à remoção da fita da superfície testada [38].

Por último foi realizada uma observação, à lupa, e mediante a comparação com a tabela da norma descritiva do ensaio, Tabela 12, determinou-se a aderência do revestimento.

**Tabela 12** - Escala de aderência referida na norma ISO 2409, para o teste de corte cruzado [38].

GT0 ISO Class. 0 ASTM Class. 5B	Os bordos dos cortes são completamente lisos: nenhum dos quadrados se separou.	Nenhum
GT1 ISO Class. 1 ASTM Class. 4B	Separação de pequenos deslocamentos da camada de interseção dos cortes. Uma área de corte transversal não consideravelmente superior a 5% é afetada.	
GT2 ISO Class. 3 ASTM Class. 3B	A camada desloca-se ao longo dos bordos e/ou nas interseções dos cortes. Uma área de corte transversal significativamente superior a 5%, mas não é superior a 15%.	
GT3 ISO Class. 3 ASTM Class. 2B	A camada desloca-se ao longo dos bordos dos cortes parcial ou totalmente, em tiras, e/ou desloca-se total ou parcialmente sobre as diferentes partes das quadrículas. Uma área de corte transversal significativamente superior a 15%, mas não superior a 35%.	
GT4 ISO Class. 4 ASTM Class. 1B	A camada desloca-se (em grandes partes) das quadrículas, em separado, parcial ou totalmente. O total da superfície de revestimento que se desloca é superior a 35%, mas não superior a 65%.	

### 3.6.3 Determinação do efeito de químicos sobre o revestimento

Este teste laboratorial visa avaliar o efeito de químicos nas superfícies revestidas, mediante observação de descoloração, perda de brilho, formação de bolhas, perda de dureza, inchamento, perda de aderência ou outro fenómeno [7][39].

Para a determinação do efeito de químicos sobre os revestimentos desenvolvidos, as amostras com os revestimentos foram colocadas na horizontal sobre

uma superfície plana e sobre estas foram colocadas, durante um período de tempo de 15 minutos, pequenas porções de reagentes, tais como: café, refrigerantes, azeite, detergente de limpeza, lóxivia, vinho e etanol, visto que a aplicação do revestimento será em móveis.

Findo o período de tempo estabelecido as amostras foram limpas e procedeu-se à observação da sua superfície, de modo a verificar-se ou não a existência de alterações. O teste foi também realizado para um período de tempo de 1 hora, seguindo-se a mesma metodologia. A classificação das alterações foi realizada mediante a escala que se apresenta na Tabela 13.

**Tabela 13** – Escala utilizada para classificação das manchas produzidas pelos reagentes nos revestimentos.

Escala Numérica	Qualificação
0	Não realizado
1	Muita resistência
2	
3	
4	
5	Nenhuma resistência

### 3.6.4 Classificação da suavidade dos revestimentos

Uma das propriedades pretendidas nos revestimentos desenvolvidos neste trabalho é a existência de uma textura suave, contudo ainda não existe um procedimento laboratorial que permita uma avaliação quantitativa da suavidade de revestimentos, uma vez que este conceito pode variar consoante a perceção sensorial de cada pessoa.

Neste sentido, a classificação da suavidade dos revestimentos produzidos a partir das formulações desenvolvidas foi uma avaliação numérica, conforme indicado na Tabela 14, atendendo a uma amostra de um outro revestimento considerado na empresa como um padrão de suavidade. Por forma a ser realizada uma classificação mais credível, a comparação da textura dos revestimentos produzidos com a textura do revestimento padrão foi realizada por várias pessoas, e várias vezes ao longo dos estudos por forma a se estabelecer um consenso.

**Tabela 14** – Escala utilizada para classificação da textura suave dos revestimentos produzidas face a uma textura suave padrão.

Escala Numérica	Qualificação
0	Pior toque
1	
2	
3	
4	
5	
	Melhor toque

### 3.6.5 Método de ensaio Cold Check

Este método visa testar a resistência de um acabamento a mudanças súbitas de temperatura, com o propósito de antecipar problemas de falta de elasticidade que podem provocar fendas ou branqueamento dos revestimentos [7][40]. Desta forma, este processo foi apenas utilizado na etapa final deste trabalho, permitindo descartar algumas das formulações que apesar de aparentemente apresentarem as características desejadas não eram suficientemente resistentes a variações de temperaturas.

Começou-se por colocar as amostras numa estufa a 60°C durante 1 hora. Após arrefecimento durante 10 minutos à temperatura ambiente, as amostras foram colocadas numa arca frigorífica a uma temperatura de -20°C também durante 1 hora. Para completar o ciclo as amostras foram aquecidas até à temperatura ambiente durante 10 minutos. Este ciclo foi repetido 20 vezes e entre cada um foram registadas as alterações detetadas.



### 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

O presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de um verniz do tipo poliuretano de dois componentes, com base solvente e cura físico-química, para aplicação em madeira, com recurso a uma pistola aerográfica. Adicionalmente, visou-se também a procura de propriedades como excelente dureza, resistência química e mecânica e um acabamento suave ao toque.

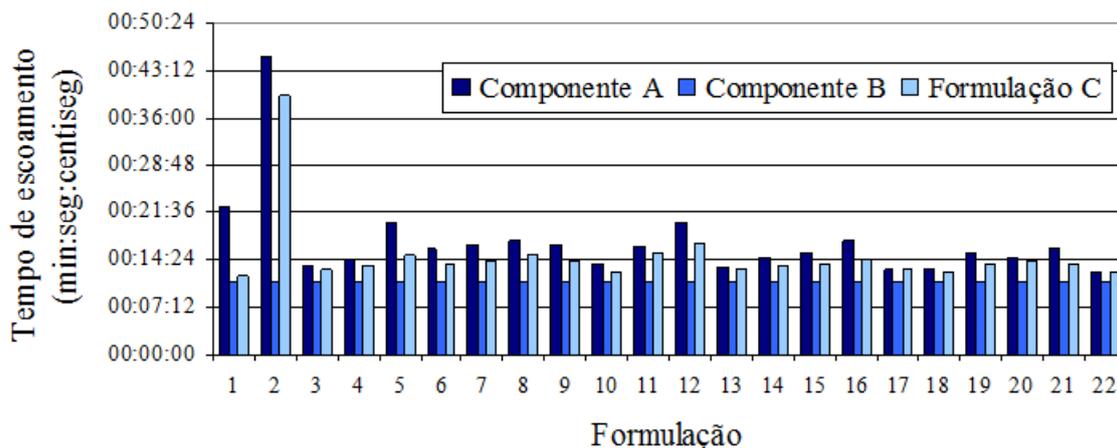
Para atingir os objetivos propostos, inicialmente, procedeu-se à seleção das matérias-primas e, seguidamente, à preparação prévia dos substratos, nomeadamente a aplicação de um verniz de fundo e posterior lixagem. Em seguida, foram desenvolvidas várias formulações dos dois componentes, A e B, os quais em conjunto com as respetivas formulações finais foram posteriormente sujeitos a medições de viscosidade e densidade. Após aplicação e cura nos substratos, os revestimentos produzidos foram sujeitos a diversos testes para avaliar a sua aderência, dureza, resistência química e suavidade ao toque.

Neste capítulo, serão primeiramente apresentados e analisados os resultados obtidos na caracterização das várias formulações e só posteriormente serão apresentados e discutidos os resultados da caracterização dos revestimentos.

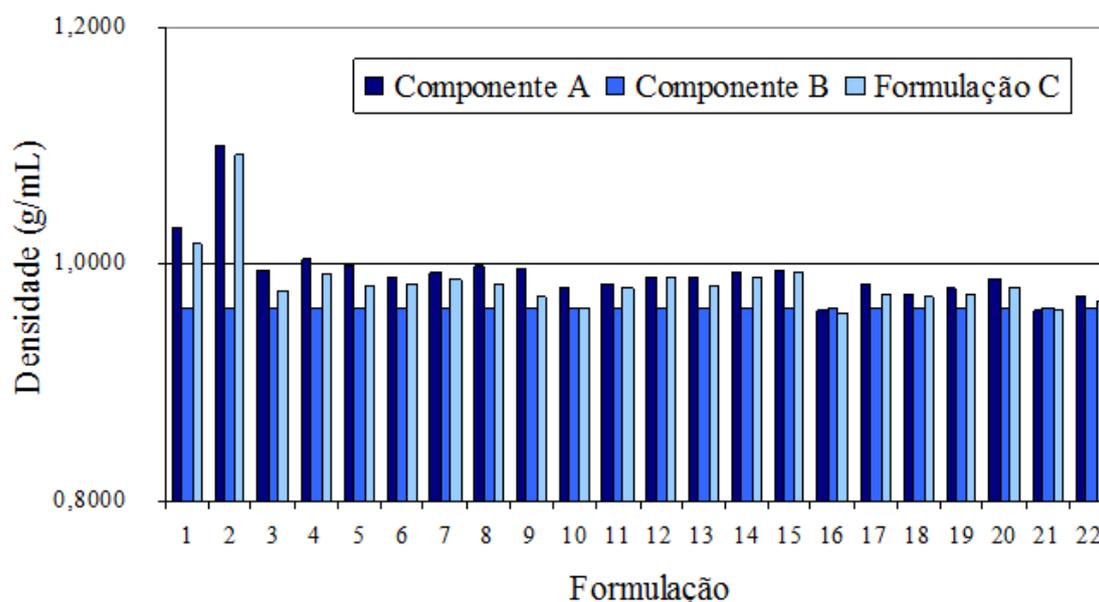
#### 4.1 Caracterização das formulações

Ao longo deste trabalho foram desenvolvidas várias formulações do componente A e uma formulação do componente B. Da mistura, nas proporções definidas, dos dois componentes resultaram as respetivas formulações C. Como referido anteriormente, todas as formulações foram caracterizadas em termos da viscosidade e densidade (Tabela C1.1), cujos resultados se encontram representados na Figura 19 e Figura 20, respetivamente.

#### 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais



**Figura 19** – Resultados obtidos na medição da viscosidade, em copo DIN 4, de cada componente A e B e respectivas formulações finais.



**Figura 20** – Resultados obtidos na medição da densidade de cada componente A e B e respectivas formulações finais.

Como se pode verificar da análise das figuras anteriores, as propriedades estudadas, viscosidade e densidade, são ligeiramente superiores nas formulações do componente A, o que era esperado uma vez que é o componente que contém todos os aditivos. Da mesma análise conclui-se que, após a mistura dos componentes A e B a formulação obtida apresenta propriedades de viscosidade e densidade semelhantes às do componente A, embora ligeiramente inferiores devido à influência do componente B, este com viscosidade e densidade mais baixas.

## 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

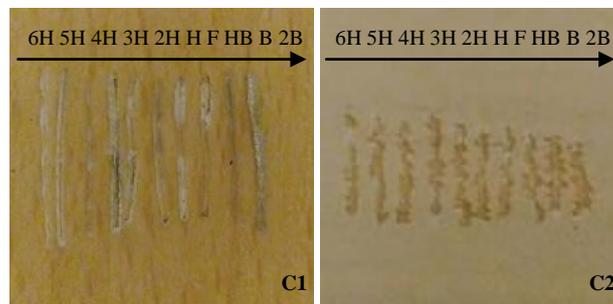
Verifica-se também que a viscosidade e a densidade da formulação 2, que contém a resina LRS058, são muito mais elevadas do que as restantes formulações baseadas na resina LRS178. Com base nestes resultados, e como esperado podemos constatar que as propriedades individuais de cada componente (Anexo A), influenciam as propriedades das formulações e por consequência as propriedades dos revestimentos produzidos, sendo que o componente mais decisivo na formulação de um verniz é a resina, pois é aquele que mais influência terá, quer nas propriedades físicas (viscosidade, densidade, secagem, brilho, etc) quer nas propriedades químicas (aderência, resistência, índice de reticulação, etc) [4][7].

Da análise dos resultados da viscosidade podemos também antecipar que os revestimentos decorrentes da aplicação da formulação C2 poderão apresentar alguns defeitos uma vez que para uma aplicação adequada a viscosidade das formulações não deve ser muito elevada [20][26].

### 4.2 Caracterização dos revestimentos - Seleção do ligante principal

Com o intuito de selecionar uma resina que conferisse ao revestimento propriedades ótimas de aderência e dureza foram desenvolvidas duas formulações, A1 e A2, distintas entre si pelo uso de diferentes resinas polihidroxiladas (LRS178 e LRS058). Após a sua caracterização, estas formulações foram aplicadas num substrato com um fundo transparente, e os revestimentos resultantes foram submetidos a testes de aderência e dureza.

Após cura dos revestimentos foi realizado o teste de determinação de dureza do filme mediante a passagem de lápis com diferentes durezas, iniciando-se o teste com a mina mais dura, 6H, até à mais suave, 2B. Na Figura 21 apresentam-se as marcas formadas pelas diferentes minas.



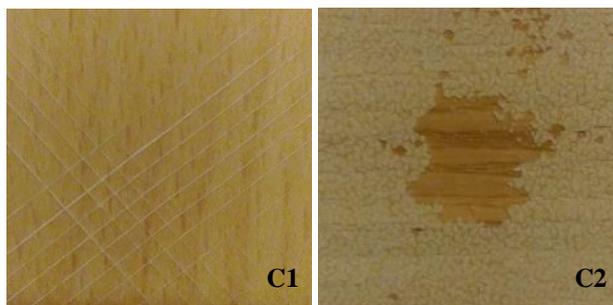
**Figura 21-** Marcas obtidas, no teste de dureza, nas amostras dos revestimentos C1 e C2.

Da observação da Figura 21 verifica-se que o revestimento C1 possui uma baixa dureza, uma vez que a única mina que não corta o revestimento é a B e todas o riscam.

#### 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

O revestimento C2 é ainda menos resistente, não apresentando qualquer resistência a nível de dureza pois todas as minas utilizadas cortam este revestimento.

Em seguida, determinou-se a aderência do revestimento ao substrato realizando cortes, em forma de malha quadriculada, como descrito no procedimento experimental, e procedendo-se posteriormente à análise das respectivas marcas (Figura 22) estabeleceu-se a variação da aderência do revestimento conforme a norma ISO 2409.



**Figura 22-** Cortes observados, no teste de aderência, nas amostras dos revestimentos C1 e C2.

Da análise da Figura 22 conclui-se que o revestimento correspondente à formulação C1 possui uma boa aderência ao substrato uma vez que o levantamento das camadas ao longo dos cortes se classifica como GT0. Contrariamente no revestimento correspondente à formulação C2 a camada deslocou-se quase totalmente das quadrículas verificando-se assim uma má aderência entre o substrato e o revestimento.

De uma primeira análise aos revestimentos produzidos pelas formulações C1 e C2 conclui-se que a formulação C1 produz revestimentos que apesar de apresentarem uma boa aderência aos substratos apresentam uma baixa resistência a riscos, são ligeiramente mate e não apresentam um efeito suave ao toque, e que a formulação C2 produz revestimentos com uma coloração branca e sem qualquer tipo de resistência mecânica.

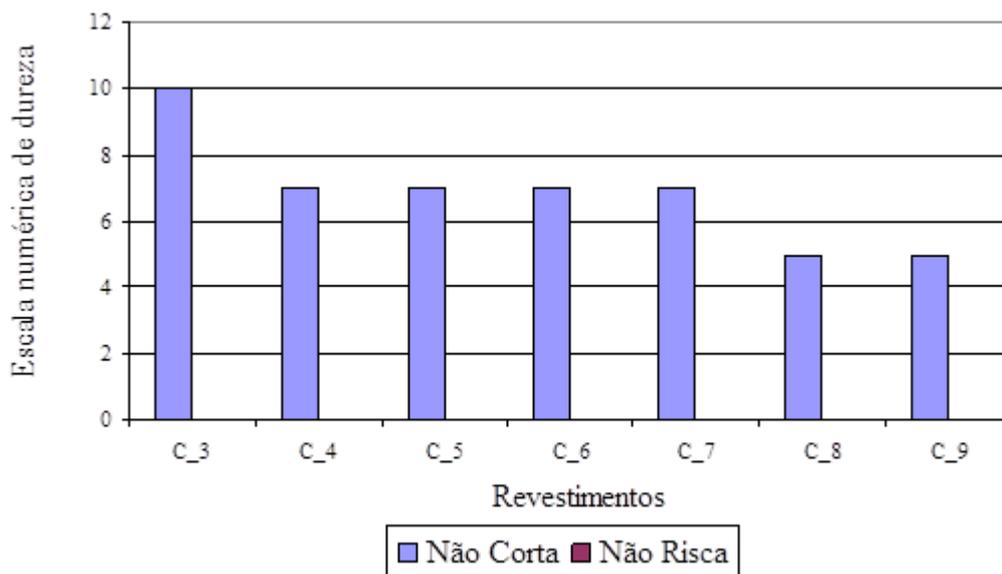
Constata-se assim que, o revestimento mais promissor é o revestimento C1, que envolveu o uso da resina LRS178, e que a formulação C2, com base na resina LRS058, não deve ser considerada.

### 4.3 Caracterização dos revestimentos - Estudo da incorporação de vários aditivos para obtenção do efeito suave e resistência química na presença de um ligante secundário

Neste estudo, tendo por base a formulação C1, foi desenvolvida uma nova formulação, C3, onde se introduziu um ligante secundário, LRS088 e foram também desenvolvidas as formulações C4, C5, C6, C7 e C8 para avaliação dos aditivos LAD197, LAD192 e LAD182. Posteriormente, procedeu-se também ao desenvolvimento da formulação C9 sem adição da carga LCG013.

Após a caracterização de cada formulação, estas foram aplicadas no substrato e os revestimentos obtidos após cura foram depois sujeitos aos vários testes de caracterização.

Iniciou-se também a caracterização destes revestimentos com a determinação da dureza do filme mediante a passagem de minas de diferentes durezas. As marcas produzidas nos vários revestimentos podem ser observadas na Figura C2.1, e são traduzidas nos resultados apresentados na Figura 23.

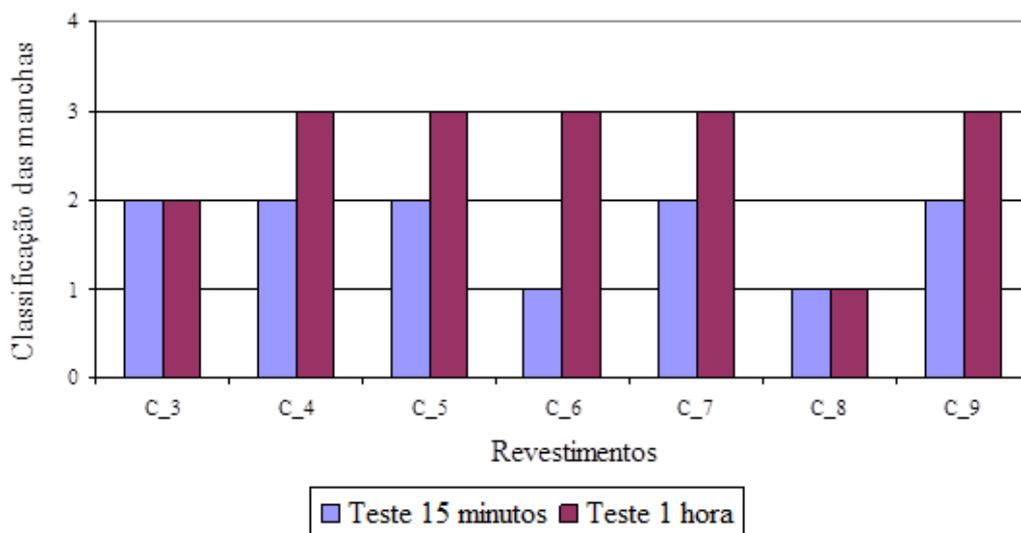


**Figura 23-** Resultados do teste de dureza realizados aos revestimentos C3 a C9.

Em seguida procedeu-se à determinação da aderência dos revestimentos ao substrato. Avaliando, as marcas produzidas (Figura C3.1) verificou-se que em nenhuma amostra ocorreu deslocamento da camada de revestimento, sendo assim a aderência classificada em GT0 para todos os revestimentos testados.

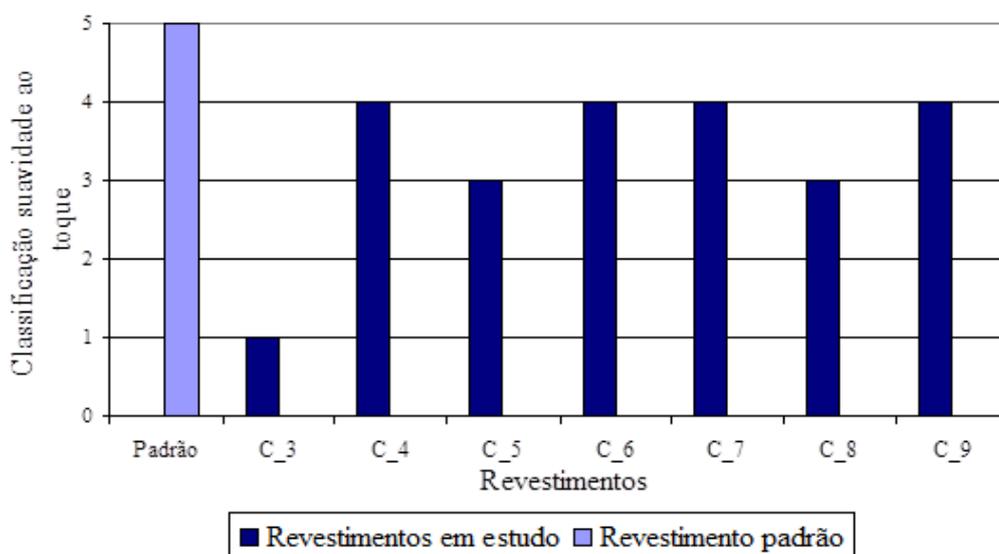
#### 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

Por forma a testar o efeito de químicos nos revestimentos foram colocadas pequenas amostras de café, vinho, azeite, lúxivia, refrigerante e etanol, sobre as suas superfícies, por um período de exposição de 15 minutos e 1 hora. Posteriormente, estes foram limpos e verificou-se que havia reagentes que manchavam visivelmente os revestimentos, tal como se pode comprovar pela análise da Figura C4.1 e da Figura C4.2. As manchas foram classificadas segundo a Tabela 11, e os resultados encontram-se representados na Figura 24.



**Figura 24-** Classificação das manchas resultantes da exposição, a 15 minutos e 1 hora, dos revestimentos C3 a C9, a vários reagentes.

Por fim, foi avaliada a suavidade dos revestimentos seguindo a escala estipulada na Tabela 14, traduzindo-se os resultados na representação gráfica da Figura 25.



**Figura 25-** Classificação da suavidade ao toque dos revestimentos C3 a C9.

#### **4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais**

---

Este estudo iniciou-se com a produção da formulação C3, que resulta da formulação C1 substituindo-se o composto LAD071 pela resina LRS088, e respetivo ajuste das percentagens mássicas por forma a manter uma percentagem de reticulação próxima das formulações anteriores.

Depois de caracterizado o revestimento C3 resultante, verificou-se que este apresentava uma boa dureza e uma excelente aderência ao substrato, contudo, constatou-se que, no teste de resistência a químicos, o café e o vinho manchavam de forma notória este revestimento e que a sua suavidade ao toque era reduzida.

Deste modo, e com o objetivo de aumentar a suavidade do revestimento foram testados 3 aditivos (LAD197, LAD192 e LAD182) que foram adicionados à formulação C3, produzindo-se as formulações C4, C5 e C6.

Através da análise dos resultados obtidos, verifica-se que com a adição destes aditivos a aderência ao substrato mantém-se excelente, mas a dureza dos revestimentos diminui consideravelmente. Observou-se também que estes revestimentos apresentam manchas para os mesmos reagentes sendo contudo mais evidentes no ensaio de 1 hora. No que diz respeito à suavidade, verificou-se que todos os aditivos promovem um aumento deste parâmetro, comparativamente ao revestimento C3, sendo que os revestimentos C4 e C6, respetivamente com LAD197 e LAD182, apresentaram os melhores resultados.

Numa tentativa de aprimorar o efeito suave ao toque, e visto que a formulação C6 apresentava a relação entre suavidade e resistência a químicos mais satisfatória, decidiu-se combinar a sua formulação, numa proporção 1:1, com as formulações C4 e C5, donde resultaram as formulações C7 e C8.

O revestimento C7 que apresenta na sua composição os aditivos LAD197 e LAD182, além de apresentar as melhores propriedades de aderência e dureza, evidenciou também uma resistência química semelhante aos revestimentos anteriores, mas uma suavidade ao toque mais acentuada.

Contudo, da uma análise visual dos revestimentos produzidos até então revelou que estes apresentavam um leve tom amarelado, o que não é desejável pois leva a uma alteração da cor natural dos substratos madeira. Assim, depois de examinadas as fichas técnicas das várias matérias-primas verificou-se que esta coloração poderia estar associada à presença da carga LCG013. Esta apresenta-se como sendo um aditivo que ajuda na dispersão dos outros aditivos proporcionando também um aumento do efeito suave. Contudo, após análise dos resultados da caracterização do revestimento C9, que

resulta da formulação C7 sem a presença de LCG013, concluiu-se que para o presente trabalho a carga em questão não trás grandes benefícios, não tendo sido usada nas formulações seguintes.

Finalmente, verificou-se também que, os revestimentos tendem a ser mais suaves, na presença de aditivos como o LAD182, o que de acordo com as fichas técnicas dos aditivos testados pode estar relacionado com a distribuição dos diâmetros das partículas, pois este apresenta o menor diâmetro de partícula. Este comportamento, pode estar associado a uma melhor aglomeração das partículas durante a cura resultando em superfícies mais compactas e uniformes e provavelmente com uma sensação mais suave ao toque [26][33].

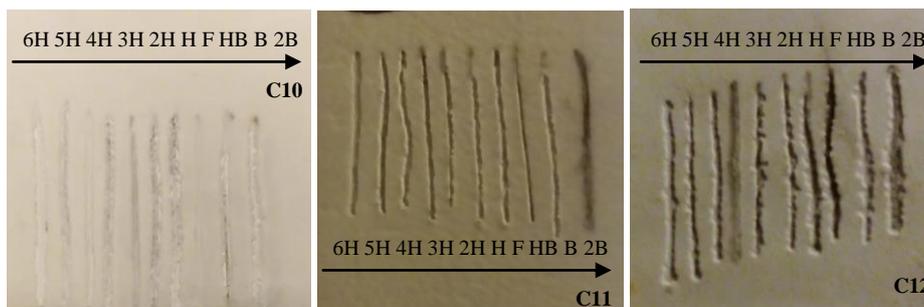
### **4.4 Caracterização dos revestimentos – Avaliação das limitações do ligante secundário**

Na etapa seguinte, após a seleção da resina principal, e não tendo ainda conseguido obter uma formulação com uma combinação ótima entre suavidade ao toque e resistência química, procedeu-se à avaliação dos limites da resina LRS088 para um revestimento tipo PU2K, ou seja, procedeu-se à avaliação da resina em causa em percentagens nulas, e em percentagens máximas recomendadas. Segundo a sua TDS, a resina LRS088, pode melhorar as propriedades mecânicas e promover um toque suave aos revestimentos, contudo, esta pode não ser notória na presença de alguns ligantes. Para o efeito foram produzidas três formulações, respetivamente com 0%, 15% e 20% da resina LRS088, onde se variaram também os aditivos presentes face à formulação C1.

Após a sua caracterização, as três formulações produzidas, foram aplicadas num substrato com um fundo UV branco. Os revestimentos resultantes foram, posteriormente, sujeitos a medições de dureza, aderência, resistência a químicos e classificação da suavidade ao toque.

A determinação da dureza dos revestimentos foi realizada após a passagem das minas com diferentes durezas, as quais deixaram nos revestimentos as marcas que se podem observar na Figura 26.

#### 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais



**Figura 26-** Marcas obtidas, no teste de dureza, nas amostras dos revestimentos C10, C11 e C12.

Da análise das marcas produzidas em cada revestimento apurou-se que a mina 5H não corta o revestimento C10, a mina F não corta o revestimento C11, todas as minas utilizadas cortam o revestimento C12 e que todas as minas riscam os revestimentos estudados. Assim, conclui-se que a dureza dos revestimentos aumenta com a diminuição da quantidade de resina LRS088, e que a resina LRS178 não apresenta uma boa compatibilidade com a resina LRS088 podendo esta combinação diminuir as propriedades de resistência mecânica e química.

Para determinação da aderência do filme, os cortes realizados aos revestimentos C10, C11 e C12 (Figura 27), foram analisados e comparados com a escala de referência apresentada na Tabela 12, tendo-se verificado que o revestimento C10 integra a classificação GT0, o revestimento C11 a GT1 e o revestimento C12 a GT3.

Com base nestes resultados podemos também concluir que, quanto maior a percentagem de resina LRS088 na formulação final, pior a aderência do revestimento ao substrato.

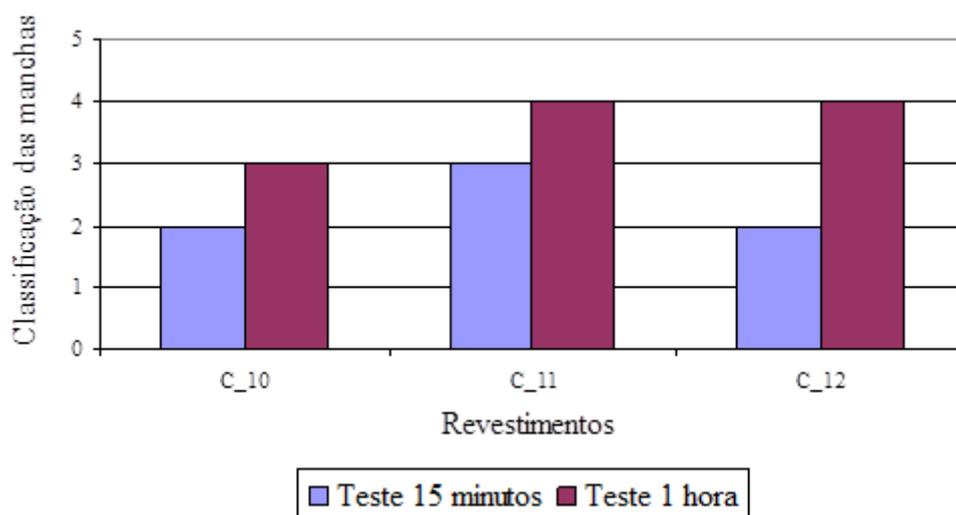


**Figura 27-** Cortes observados, no teste de aderência, nas amostras dos revestimentos C10, C11 e C12.

#### 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

Para análise do efeito de produtos químicos, sobre os revestimentos produzidos, foram também aplicados sobre as suas superfícies pequenas amostras de café, azeite, vinho, lixívia, refrigerante e etanol, durante um período de 15 minutos e 1 hora.

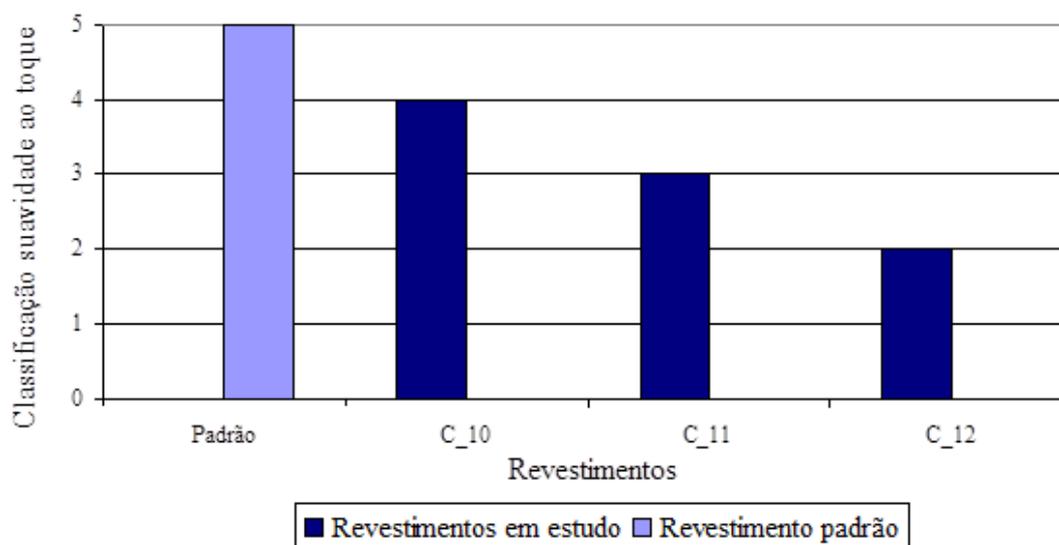
Findo o tempo de exposição, os revestimentos foram limpos e verificou-se que produtos como o café e o vinho produziam manchas visíveis (Figura C4.3 e Figura C4.4) que foram classificadas de acordo com a Tabela 13, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 28.



**Figura 28-** Classificação das manchas resultantes da exposição, a 15 minutos e 1 hora, dos revestimentos C10, C11 e C12 aos vários produtos.

Da análise do gráfico, podemos concluir, que as manchas visíveis são mais acentuadas nos revestimentos que apresentam maiores percentagens da resina LRS088 e para um tempo de ensaio maior, ou seja, a resistência a químicos diminui com o aumento da quantidade da resina LRS088 na formulação.

Por último foi avaliada a suavidade dos revestimentos por comparação com um revestimento de textura suave padrão, seguindo a escala estipulada na Tabela 14 o que resultou na classificação apresentada na Figura 29, segundo a qual se pode constatar que a suavidade dos revestimentos também diminui com a presença de resina LRS088.



**Figura 29-** Classificação da suavidade ao toque dos revestimentos C10, C11 e C12.

Após a análise dos diversos resultados obtidos ao longo do estudo do ligante secundário, conclui-se que os revestimentos que apresentam uma textura mais suave são também aqueles que possuem maior resistência química e melhores propriedades de aderência e dureza, e são os que não apresentam a resina LRS088 na sua constituição. No entanto, apesar de apresentarem melhores propriedades os resultados ainda não são satisfatórios tendo em conta o objetivo do presente trabalho.

### **4.5 Caracterização dos revestimentos - Estudo do efeito da adição de vários aditivos para obtenção do efeito suave e resistência química sem a presença de um ligante secundário**

Neste estudo, partindo da formulação C10 foram formulados 10 revestimentos, nos quais, foram testados os aditivos LAD061, LAD178, LAD188, LAD189 e LAD197, na presença de LAD022 e LAD187, resultando nas formulações C13 a C22.

Um aspeto que deve ser tido em consideração na formulação de revestimentos tipo PU2K é a razão entre os grupos NCO e os grupos OH presentes na formulação final, porque para que se produzam revestimentos mais resistentes quimicamente este valor deve ser superior a 1 e para que os revestimentos sejam mais flexíveis e com uma textura suave este valor deve ser inferior a 1[12][21]. Este parâmetro foi controlado seguindo a metodologia de cálculo descrito no anexo B.

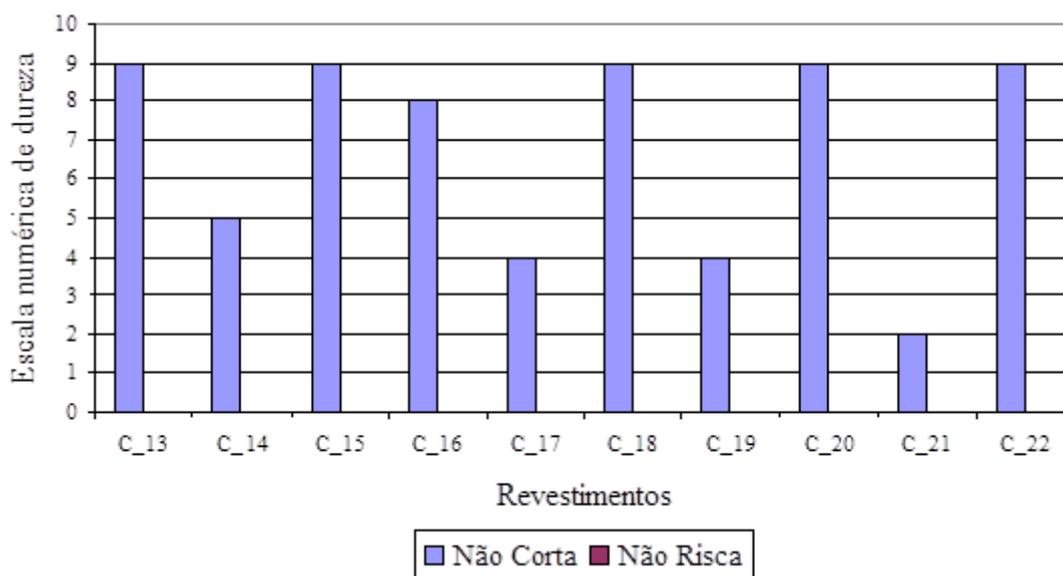
Deste modo e como os revestimentos anteriores, se caracterizavam por possuir ainda uma baixa resistência aos reagentes testados decidiu-se aumentar a reticulação dos

#### 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

revestimentos para um valor mais próximo de um e adicionar à formulação um aditivo de superfície, LAD158, com o objetivo de repelir a água e óleos, e um espessante, MPAD083, para promover tixotropia aos revestimentos.

As formulações produzidas ao longo deste estudo foram aplicadas em substratos com fundo UV branco e os revestimentos produzidos foram posteriormente submetidos à determinação de propriedades como a dureza, a aderência, a resistência a químicos e a classificação de suavidade.

Primeiramente, determinou-se a dureza do filme mediante a passagem de minas de diferentes durezas, as marcas produzidas podem ser observadas na Figura C2.2 e traduzem-se nos resultados apresentados na Figura 30.



**Figura 30-** Resultados do teste de dureza realizados aos revestimentos C13 a C22.

Em seguida realizou-se o ensaio para determinação da aderência dos revestimentos ao substrato. Neste, foram realizados cortes em forma de malha quadriculada sobre os revestimentos, e as marcas resultantes foram analisadas e classificadas segundo a escala de referência para o efeito.

Para estas formulações não se verificou a deslocação de revestimento (Figura C3.2), pelo que todos os revestimentos testados foram classificados como GT0.

Para determinação do efeito de químicos sobre o revestimento, estes foram expostos a café, vinho, azeite, lixívia, refrigerante e etanol, durante 15 minutos e 1 hora. Para estes revestimentos, nenhum reagente deixou marca ao fim de 15 minutos. Contudo, para um período de exposição de 1 hora, verificou-se que o café e o vinho

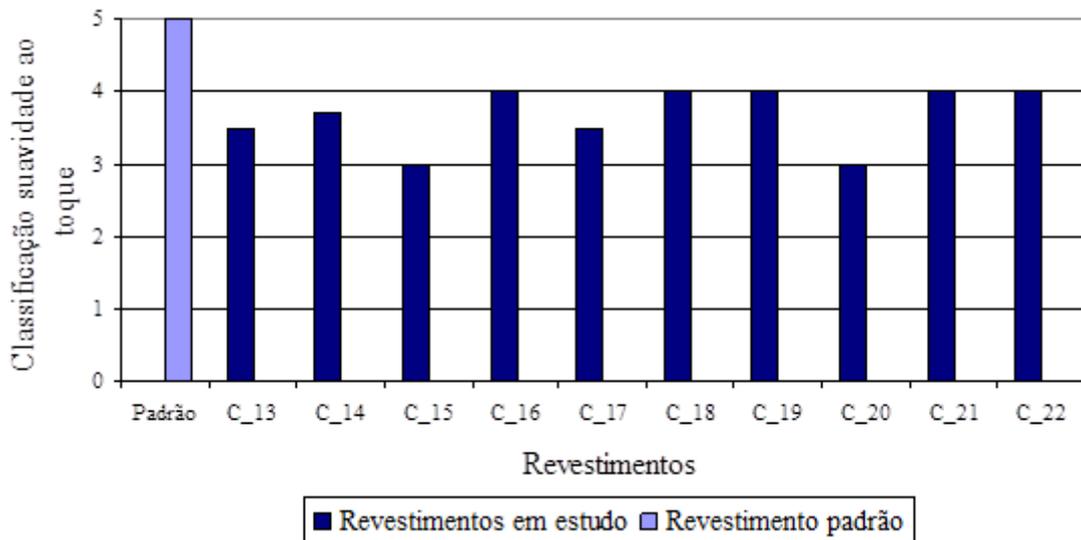
#### 4 Apresentação e discussão dos resultados experimentais

deixavam manchas nos revestimentos, tal como se pode observar na Figura C4.5. A sua classificação é apresentada na Figura 31.



**Figura 31-** Classificação das manchas resultantes da exposição, a 1 hora, dos revestimentos C13 a C22, a vários produtos.

Por último os revestimentos obtidos neste estudo foram sujeitos a uma classificação da suavidade ao toque segundo a escala estipulada na Tabela 14, traduzindo-se os resultados na representação gráfica da Figura 32.



**Figura 32-** Classificação da suavidade ao toque dos revestimentos C13 a C22.

Analisando os resultados obtidos verificou-se que apesar de os revestimentos com LRS187 serem mais transparentes, as suas propriedades são no geral inferiores aos revestimentos produzidos com a adição de LAD022.

No que diz respeito ao estudo da aderência verificou-se que todos os revestimentos estudados apresentavam uma elevada aderência, contudo, no que respeita à dureza constatou-se que apenas os aditivos LAD061 e LAD188 apresentaram excelentes resultados na presença do aditivo LAD187, enquanto que na presença do aditivo LAD022, além destes dois, o aditivo LAD197 também apresenta uma boa dureza.

Com base nos resultados obtidos no teste de resistência a químicos verificou-se que o aumento da reticulação realmente foi eficiente, uma vez que para o ensaio de 15 minutos os revestimentos não apresentavam manchas, sendo apenas ligeiramente visíveis no ensaio a 1 hora.

Por último, após avaliação da suavidade dos revestimentos verificou-se que esta aumentou em todos os casos, todavia, a adição de LAD022 resultou nas características mais próximas do pretendido.

### **4.6 Seleção formulação ótima**

Após análise dos diversos parâmetros estudados, ao longo dos vários estudos, verificou-se que apenas dois revestimentos, C18 e C22, apresentaram características que vão de encontro ao estipulado para este trabalho, sendo portanto selecionados como os revestimentos mais promissores para este fim.

Contudo, um bom revestimento para madeiras deve, além de apresentar boas propriedades de aderência, dureza e resistência química, deve também ser resistente às intempéries, e neste sentido, ambos os revestimentos foram também sujeitos a alterações de temperatura, como descrito na secção 3.6.5. No final dos 20 ciclos realizados não foram perceptíveis quaisquer alterações nos revestimentos analisados, concluindo-se assim que ambos os revestimentos cumprem os objetivos traçados para este trabalho laboratorial.

## **5 Conclusões**

O presente trabalho teve como propósito o desenvolvimento de um verniz do tipo poliuretano de dois componentes, de base solvente e cura físico-química a condições ambiente, que fornecesse a substratos de madeira um efeito de suavidade já existente noutros produtos, mas que este se encontrasse aliado a excelentes propriedades de aderência, dureza, resistência química e a intempéries.

Para o efeito, foram selecionadas várias matérias-primas, compatíveis com o sistema pretendido e, em seguida, foram desenvolvidas e caracterizadas várias formulações até ser encontrada uma que cumprisse os objetivos propostos.

Inicialmente, foi estudada a compatibilidade de duas resinas polihidroxiladas com a resina isocianato selecionada e com os restantes componentes, mediante a caracterização dos respetivos revestimentos a nível de aderência e dureza, a partir do qual se verificou que a resina LRS178 apresentava os resultados mais promissores.

Em seguida, foram avaliados alguns aditivos promotores de suavidade nos revestimentos, mediante o desenvolvimento de várias formulações com a presença de 15% de LRS088, tendo-se concluído que os aditivos com partículas de menor diâmetro apresentam uma textura suave mais próxima do pretendido, contudo a sua resistência química é baixa.

Por forma a avaliar em que quantidades ideais para a integração de um ligante secundário, LRS088, caracterizado por aumentar a suavidade dos revestimentos e a sua resistência química, foi realizado um estudo com diferentes percentagens da mesma verificando-se que para menores quantidades desta resina as propriedades pretendidas eram mais satisfatórias.

Deste modo, atendendo ao estudo da resina LRS088, e com intuito de aumentar a resistência química e a suavidade dos revestimentos foram desenvolvidas outras formulações sem a adição de LRS088, mas para as quais foram testados alguns aditivos promotores de suavidade, na presença de outros dois, que se caracterizam pelo aumento da resistência química dos revestimentos. Neste estudo foi também aumentada a razão entre os grupos NCO e OH das formulações para um valor próximo de 1, para o qual as formulações adquirem uma maior dureza e resistência química.

Neste estudo verificou-se que na presença do aditivo LAD022, todos os revestimentos apresentavam uma relação promissora entre suavidade e resistência química, salientando-se os revestimentos C18 e C22.

Por fim, os revestimentos selecionados foram sujeitos a uma avaliação da resistência às intempéries, não se tendo verificado nenhuma alteração após os 20 ciclos de variações de temperatura, o que permitiu concluir que ambos os revestimentos cumpriam os requisitos propostos.

Como trabalho futuro, propõem-se a formulação de um verniz de topo, com maior resistência ao risco, bem como um estudo mais aprofundado das formulações selecionadas, variando-se as percentagens dos aditivos presentes, de modo a verificar se pode ser aumentada a sua resistência química. Sugere-se ainda que, uma vez que se tratam de formulações de um revestimento com o uso de solventes orgânicos, que sejam futuramente, avaliados os teores de compostos orgânicos voláteis presentes, de modo a serem obedecidos os parâmetros estipulados para este tipo de vernizes.

## 6 Referências

- [1] Nogueira, J. *Noções Básicas de Tintas e Vernizes - Volume I, Associação Rede Competência em Polímeros (ARCP)*. 2008.
- [2] Rikor, Tintas e Vernizes. *A Empresa Rikor*. 2016. [Online]. Disponível em: <http://www.rikorcoatings.com/empresa>. [Acedido a: 2 de Março de 2017].
- [3] Wiedenhoef, Alex. Structure and Function of Wood. Wood handbook: *Wood as an Engineering Material*. Madison, Wisconsin: Forest Products Laboratory, 2010.
- [4] Stoye, Dieter, et al. *Paints and Coatings. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.s.1: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGAA, 2006.
- [5] Faria, João e Sousa, Hélio. *Técnicas de acabamento: Madeira e mobiliário*. s.1. : Grupo Lusoverniz, 2010.
- [6] Kennedy, J.F.; Phillips, G.O. e Williams, P.A. *Wood and Cellulosics: Industrial Utilisation, Biotechnology, Structure and Properties*. Ellis Horwood Limited. 1987.
- [7] Lamboune,R e Strivens, T. A. *Paints and Surface Coatings. Theory and Practice*. s.2: William Andrew Publishing. 1999.
- [8] Rocha e Sousa, Fátima Regina. *Estudo do Envernizamento de Madeira Exóticas com Vernizes Aquosos*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2008. Tese de Mestrado.
- [9] Stoye, Dieter e Freitaf, Werner. *Paints, Coatings and Solvents*. Germany: Wiley – VCH, 1998.
- [10] Swaraj, Paul. *Surface Coatings: Science & Technology*. 2ª edição. John Wiley & Sons Ltd. New York. 1996.
- [11] Direção Geral da Qualidade. *Norma Portuguesa 41: Tintas e Vernizes – Terminologia e Definições*. Lisboa: Editorial Império Lda, Julho de 1982.
- [12] Vilar, D.Walter. *Química e Tecnologia de Poliuretanos*. 3ª ed. Rio de Janeiro. 2002.
- [13] Exerowa, Dotchi e Kruglyakov, Pyotr M. *Foam and Foam Films: Theory, Experiment, Application*. Elsevier Science B.V. Amesterdam. 1998.
- [14] Roobol, Norman R. *Industrial Painting & Powdercoating: Principles and Practices*. 3ª edição. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, 2003.

- [15] Marques, Isabel e Rodrigues, Paula. *Tintas, Vernizes e Revestimentos por Pintura para a Construção Civil*. LNEC,1998.
- [16] Donadio, Paulo António. *Manual Básico sobre tintas*. 2011.
- [17] Moura Oliveira, Dalila. *Especificações de Acabamentos Pintados ou Envernizados para Elementos Construtivos Exteriores em Madeira*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. 2008. Tese de Mestrado.
- [18] P, Nylen e E, Sunderland. *Modern Surface Coatings*. John Wiley & SonsLtd, New York. 1965.
- [19] Pesce, William J. e Wiley, Peter Booth. *Organic Coating: Science and Technology*. 3ª edição. John Wiley & Sons, Inc., Publication. 2007.
- [20] Wilks, Edwards S. *Industrial Polymers Handbook: Products, Processes, Applications*. Vol.2. Wiley-VCH. USA. 2001.
- [21] Sharmin, Eram e Zafar, Fahmina. *Polyurethane: Na Introduction*. [Online] 2012. Disponível em: <http://www.interchopen.com/books/polyurethane/polyurethane-an-introduction>. [Acedido em: 7 de Fevereiro de 2017].
- [22] Faria, João e Sousa, Hélio. *Produtos de acabamento. s.l.* : Grupo Lusoverniz, 2010.
- [23] Hepbur,C. *Polyurethane elastomers*. S.2. Elsevier Publishers Ltd. Londres. 1991.
- [24] Ashida, Kaneyoshi. *Polyurethane and Related Foams, Chemistry and Technology*. CRC Press, 2007
- [25] Silva Nunes, Cátia Sofia. *Obtenção de tintas e vernizes com vista à promoção da sustentabilidade ambiental e sua possível certificação*. Instituto Politécnico de Viseu. 2014. Tese de Mestrado.
- [26] Weldon, Dwight G. *Failure Analysis of Paints and Coatings*. John Wiley & Sons, Ltd. 2002.
- [27] D'Altomare química. *Guia de aditivos, Resinas e Químicos para construção*. [Online] 2012. Disponível em: <http://www.daltomare.com.br.html>. [Acedido em: 25 de Janeiro de 2017.]
- [28] Neves de Carvalho Alua, Pedro Miguel. *Optimização da opacidade de tintas aquosas*. Instituto Superior Técnico, Universidade técnica de Lisboa. 2012. Dissertação de Mestrado.
- [29] Gabaldón, Juan Antonio. *Propiedades Generales de los Barnices*. 2015.

- [30] Ferraz, José e Smits, Cristophe. *Atualidade e segurança em parceria com o seu envernizamento*. Grupo Lusoverniz, 2004.
- [31] Gabaldón, Juan António. *Industria del Mueble. Características*. 2015.
- [32] Verlag, Vincentz. *PUR – coatings for plastics*. European Coatings Journal.
- [33] American Coatings Association. *Formulating soft-touch coatings: balancing act*. [Online] Disponível em: <http://www.paint.org/article/formulating-soft-touch-coatings-balancing-act/> [Acedido em: 1 de Março de 2017.]
- [34] Deuteron. “*Softfeel Coatings*”. [Online] Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/100929089/Brochure-Softfeel-E>. [Acedido a : 11 de Fevereiro de 2017].
- [35] Grupo Lusoverniz. *Método de Ensaio – Determinação de viscosidade*. 2010.
- [36] Grupo Lusoverniz. *Método de Ensaio – Determinação de densidade*. 2010.
- [37] Grupo Lusoverniz. *Procedimento Laboratorial para determinação da dureza do filme seco através do Pencil Hardness Tester*. 2010.
- [38] Grupo Lusoverniz. *Método de Ensaio – Determinação da Aderência por corte (Cross cut)*. 2010.
- [39] Grupo Lusoverniz. *Procedimento Laboratorial para determinação do efeito de químicos sobre acabamentos transparentes ou pigmentados*. 2010.
- [40] Grupo Lusoverniz. *Método de Ensaio – Teste Cold Check*. 2010.
- [41] S.A.P.I.C.I. Spa. Ficha técnica e de segurança de “MPRS022”, 1997.
- [42] BASF Corporation. Ficha técnica e de segurança de “LRS031”, 2010.
- [43] Nuplex Resins GmbH. Ficha técnica e de segurança de “LRS058”, 2012.
- [44] Deuteron GmbH. Ficha técnica e de segurança de “LRS088”, 2008.
- [45] Synthecoat Synte. Ficha técnica e de segurança de “LRS178”, 2013.
- [46] Synthopol Chemie Dr. Verwalfungs GmbH. Ficha técnica e de segurança de “LRS207”, 2016
- [47] Synthopol Chemie Dr. Verwalfungs GmbH. Ficha técnica e de segurança de “LRS208”, 2016.
- [48] MUNZING Micro Technologies GmbH. Ficha técnica e de segurança de “LAD022”, 2014.
- [49] SpecialChem. Ficha técnica e de segurança de “LAD061”, 2017.
- [50] Deuterom GmbH. Ficha técnica e de segurança de “LAD071”, 2015.
- [51] BYK Additives & Instruments. Ficha técnica e de segurança de “LAD178”, 2012.

- [52] BYK Additives & Instruments. Ficha técnica e de segurança de “LAD182”, 2014.
- [53] Evonik Resource Efficiency GmbH. Ficha técnica de “LAD187”, 2016.
- [54] Lubrizol Corporation. Ficha técnica e de segurança de “LAD188”, 2013.
- [55] Lubrizol Corporation. Ficha técnica e de segurança de “LAD189”, 2014.
- [56] Supercolori S.p.A. Società Unipersonale. Ficha técnica e de segurança de “LAD192”, 2014.
- [57] DOG Coat. Ficha técnica e de segurança de “LAD197”, 2012.
- [58] Deuterom GmbH. Ficha técnica e de segurança de “MPAD115”, 2012.
- [59] Elementis Service Centre NV. Ficha técnica e de segurança de “MPAD005”, 2013.
- [60] Evonik Resource Efficiency GmbH. Ficha técnica e de segurança de “MPAD078”, 2013.
- [61] KING Industries, Specialty Chemicals. Ficha técnica e de segurança de “MPAD083”, 2002.
- [62] Hoffmann Mineral. Ficha técnica e de segurança de “LCG013”, 2016.
- [63] BYK Additives & Instruments. Ficha técnica e de segurança de “LAD158”, 2011.
- [64] Petrochem Middle East FZE. Ficha técnica e de segurança de “MPSO008”, 2012.
- [65] Petrochem Middle East FZE. Ficha técnica e de segurança de “MPSO010”, 2012.
- [66] Eastman Chemical Company. Ficha técnica e de segurança de “MPSO018”, 2012.
- [67] Lyondel Chemie Nederland, B.V. Ficha técnica e de segurança de “MPSO024”, 2012.

## Anexos

## Anexo A – Propriedades e características das matérias-primas

## A1 – Resinas de isocianato

**Tabela A1.1** – Teor de não voláteis (%NV), solventes, tipo de isocianato, quantidade de monómero, teor de grupo isocianato (%NCO) e viscosidade das resinas de isocianato disponíveis em armazém [41][42].

Referência	% NV	Solventes	Tipo Isocianato	Quantidade Monómero %	% NCO	Viscosidade /mPa.s (23°C)
<b>MPRS022</b>	75 ± 2	MPA/X (1:1)	HDI	<0,2	16,5±0,5	230 ± 80
<b>LRS031</b>	75 ± 1	MPA/X (1:1)	HDI	<0,2	16,5±0,5	215 ± 85

**Tabela A1.2** – Características das resinas isocianato, discriminadas na Tabela A1.1 [41][42].

Referência	Caraterísticas
<b>MPRS022</b>	Recomendado para revestimentos de PU 2K
	Boa flexibilidade e não amarelecimento
	Revestimentos com excelentes propriedades mecânicas e resistência química
<b>LRS031</b>	Recomendado para revestimentos de PU 2K
	Resistência às condições climática e a químicos
	Excelentes propriedades físicas e não amarelecimento

## A2 – Resinas Polioli

**Tabela A2.1** – Teor de não voláteis (%NV), solventes, tipo de resina, teor de grupo hidroxilo (%OH), viscosidade e densidade das resinas de polioli disponíveis em armazém [43]-[47].

Referência	% NV	Solventes	Tipo resina	% OH	Viscosidade /mPa.s (23°C)	Densidade /g.mL <sup>-1</sup>
<b>LRS058</b>	75±1	X	Poliéster	3,7±0,4	7500 ± 1500	1,080
<b>LRS088</b>	30	AB	Copolímero à base de óleo	2,1	2500	0,9200
<b>LRS178</b>	70±1	AB	Poliéster Saturado	3,5	2500 ± 1500	1,107
<b>LRS207</b>	75±1	X	Acrílica	3,8	4000 ± 500	—
<b>LRS208</b>	100	—	Poliéster Saturado	2,6	20000 ± 5000	1,100

**Tabela A2.2** – Características das resinas de poliéster, discriminadas na Tabela A2.1 [43]-[47].

Referência	Caraterísticas
<b>LRS058</b>	Recomendado para revestimentos PU 2K de madeira
	Apenas solúvel em solventes orgânicos
<b>LRS088</b>	Em revestimentos de PU 2K leva a maior resistência química
	Produz efeito mateante e toque suave
<b>LRS178</b>	Recomendado para revestimento de PU 2K
	Fornece alto brilho e excelente nivelamento
	Fornece estabilidade de cor e não amarelecimento
<b>LRS207</b>	Recomendado para revestimentos suaves de PU
	Fornece elasticidade, resistência química e às intempéries
<b>LRS208</b>	Resina bastante flexível em revestimentos de toque suave
	Oferece resistência ao amarelecimento

## A3 – Aditivos

## A3.1 – Agentes Mateantes e aditivos de efeito suave

**Tabela A3.1.1** – Descrição química, teor de não voláteis (NV), solventes, diâmetro das partículas e densidade dos agentes mateantes e aditivos de efeito suave existentes em armazém [48]-[58].

Referência	Descrição química	NV /%	Solvente	Diâmetro (D50 D90) µm	Densidade @ 20 ° C /g.mL <sup>-1</sup>
<b>LAD022</b>	Mistura esférica, funcional e micronizada, revestida com sílica.	100	—	6 15	0,950
<b>LAD061</b>	Éster poliacrílico reticulado	100	—	8	1,10
<b>LAD071</b>	Plásticos policondensados	100	—	6,3 13,8	1,40
<b>LAD178</b>	Mistura de cera de polietileno/amida micronizada	100	—	6 11	0,960
<b>LAD182</b>	Polímero orgânico modificado, micronizado	100	—	5 11	1,25
<b>LAD187</b>	Sílica pirogênica	100	—	10	—
<b>LAD 188</b>	Cera de polipropileno micronizada	100	—	9 22	—
<b>LAD189</b>	Composto de sílica de poliolefina	24	X/AB	—	0,960
<b>LAD192</b>	Agente mateante polimérico micronizado	100	—	9 28	1,05
<b>LAD197</b>	Polímero cruzado com resina de acrílico de butilo	100	—	15 35	1,05
<b>MPAD115</b>	Polimetilureia	100	—	5,5 12,1	1,40

**Tabela A3.1.2** – Características e percentagem recomendada na formulação final dos agentes mateantes e aditivos de efeito suave existentes em armazém [48]-[58].

Referência	Caraterísticas	% formulação final
<b>LAD022</b>	Excelente agente mateante; proporciona alta transparência; resistência química e a riscos.	2% a 7%
<b>LAD061</b>	Agente de resistência a risco e aditivo de suavidade, oferece resistência à abrasão.	Não definida
<b>LAD071</b>	Agente mateante e promotor de suavidade, oferece resistência mecânica e ao risco.	1% a 15%
<b>LAD178</b>	Oferece resistência ao risco e possui adição de efeito suave. Exibe brilho reduzido.	0,5% a 2%
<b>LAD182</b>	Promove a resistência ao risco e um efeito de sensação suave. Agente mateante que produz revestimentos transparentes.	1% a 10%
<b>LAD187</b>	Aditivo mateante para revestimentos de toque suave ou hapático e promotor de resistência química.	Não definida
<b>LAD 188</b>	Aditivo de controlo do efeito mateante, que oferece resistência à abrasão e suavidade à superfície.	0,5% a 5%
<b>LAD189</b>	Mateante, recomendado para madeira, que oferece uma sensação suave e sedosa.	2% a 5% Máximo 8%
<b>LAD192</b>	Oferece excelente efeito de toque suave e altas propriedades mate e resistência a riscos	Não definida
<b>LAD197</b>	Adequado para revestimentos de textura macia com uma superfície mate e oferece boa resistência a riscos	1% a 3% mateante 8% a 15% suavidade
<b>MPAD115</b>	Aditivo que oferece boa resistência química, e ás intempéries. Usado como agente mateante, em revestimentos com alta flexibilidade.	1% a 7%

## A3.2 – Outros aditivos

**Tabela A3.2.1** – Função, descrição química, características e percentagem recomendada na formulação final de outros aditivos, usados nas formulações, existentes em armazém [59]-[63].

Referência	Função	Descrição química	Caraterísticas	% formulação final
<b>MPAD005</b>	Aditivo reológico	Derivado orgânico de uma argila hectorita	Aditivo que promove a viscosidade, oferece tixotropia e melhora o fluxo e o nivelamento	Máx. de 3%
<b>MPAD078</b>	Aditivo Anti espuma	Polímero orgânico sem silicone	Aditivo que evita a formação de bolhas de ar durante a preparação e aplicação da formulação.	0,3% a 1%
<b>MPAD083</b>	Aditivo reológico	Cera de poliamida sintética	Desenvolve uma forte e duradoura estrutura tixotrópica.	0,5% a 5%
<b>LCG013</b>	Aditivo de dispersão	Combinação natural de sílica corpuscular e caulite lamelar	Proporciona excelentes propriedades de dispersão, alto teor de sólidos e alta resistência à abrasão. Consegue uma boa transparência e um efeito suave com um leve tom amarelado.	Não definida
<b>LAD158</b>	Aditivo de superfície	Solução de um silicone de poliacrilato modificado	Repele a água, e óleos, adequado para sistemas baseados em solventes.	3% a 6%

## A4 – Solventes

**Tabela A4.1** – Família, viscosidade e densidade dos solventes utilizados nas formulações [64]-[67].

Referência	Família	Viscosidade /mPa.s	Densidade /g.mL <sup>-1</sup>	Caraterísticas
<b>MPSO008</b>	Hidrocarboneto Alifático	0,62 @ 20 ° C	0,859 @ 20 ° C	Líquido inflamável com odor característico.
<b>MPSO010</b>	Hidrocarboneto Alifático	0,60 @ 20 ° C	0,870 @ 20 ° C	Líquido altamente inflamável e com odor aromático.
<b>MPSO018</b>	Solvente oxigenado - éster	0,73 @ 20 ° C	0,877 @ 25 ° C	Líquido incolor, inflamável e com odor doce.
<b>MPSO24</b>	Solvente oxigenado -éter	1,0 @ 25 ° C	0,960 @ 25 ° C	Líquido incolor, inflamável com odor aromático de frutas.

## Anexo B – Reticulação das formulações finais, %NCO/OH

A percentagem de reticulação de uma formulação de um sistema de poliuretano de dois componentes pode ser determinante nas propriedades do revestimento, sendo que, de um modo geral, para valores inferiores a um, os revestimentos desenvolvidos apresentam uma menor resistência química, mas são mais flexíveis, enquanto que para valores superiores a um, estes são mais duros e resistentes quimicamente.

A percentagem de reticulação pode ser calculada pela razão entre o número de moles de NCO,  $n_{\text{NCO}}$ , e o número de moles de OH,  $n_{\text{OH}}$ , multiplicando por 100, tal como demonstra a equação B.1.

$$\% \text{NCO/OH} = \frac{n_{\text{NCO}}}{n_{\text{OH}}} \times 100 \quad (\text{B.1})$$

O número de moles é obtido divisão da massa pela massa molecular, sendo que o número de moles de NCO e o número de moles de OH podem ser determinados, respetivamente pelas equações B.2 e B.3, onde  $M_{\text{NCO}} = 42$  e  $M_{\text{OH}} = 17$ .

$$n_{\text{NCO}} = \frac{m_{\text{NCO}}}{M_{\text{NCO}}} \quad (\text{B.2})$$

$$n_{\text{OH}} = \frac{m_{\text{OH}}}{M_{\text{OH}}} \quad (\text{B.3})$$

E, por último, a massa de NCO e de OH pode ser determinada, respetivamente, pelas equações B.4 e B.5, onde %NCO e %OH designam a percentagem de grupos NCO e OH presente na resina, onde %NV é referente á percentagem de não voláteis da resina e onde %Rf é a percentagem de resina presente na formulação final do produto.

$$m_{\text{NCO}} = \% \text{NCO} \times \% \text{NV} \times \% \text{Rf} \quad (\text{B.4})$$

$$m_{\text{OH}} = \% \text{OH} \times \% \text{NV} \times \% \text{Rf} \quad (\text{B.5})$$

Na Tabela B.1 podem ser consultados os valores de reticulação das formulações finais desenvolvidas, C.

**Tabela B.1** – Reticulação das formulações finais desenvolvidas.

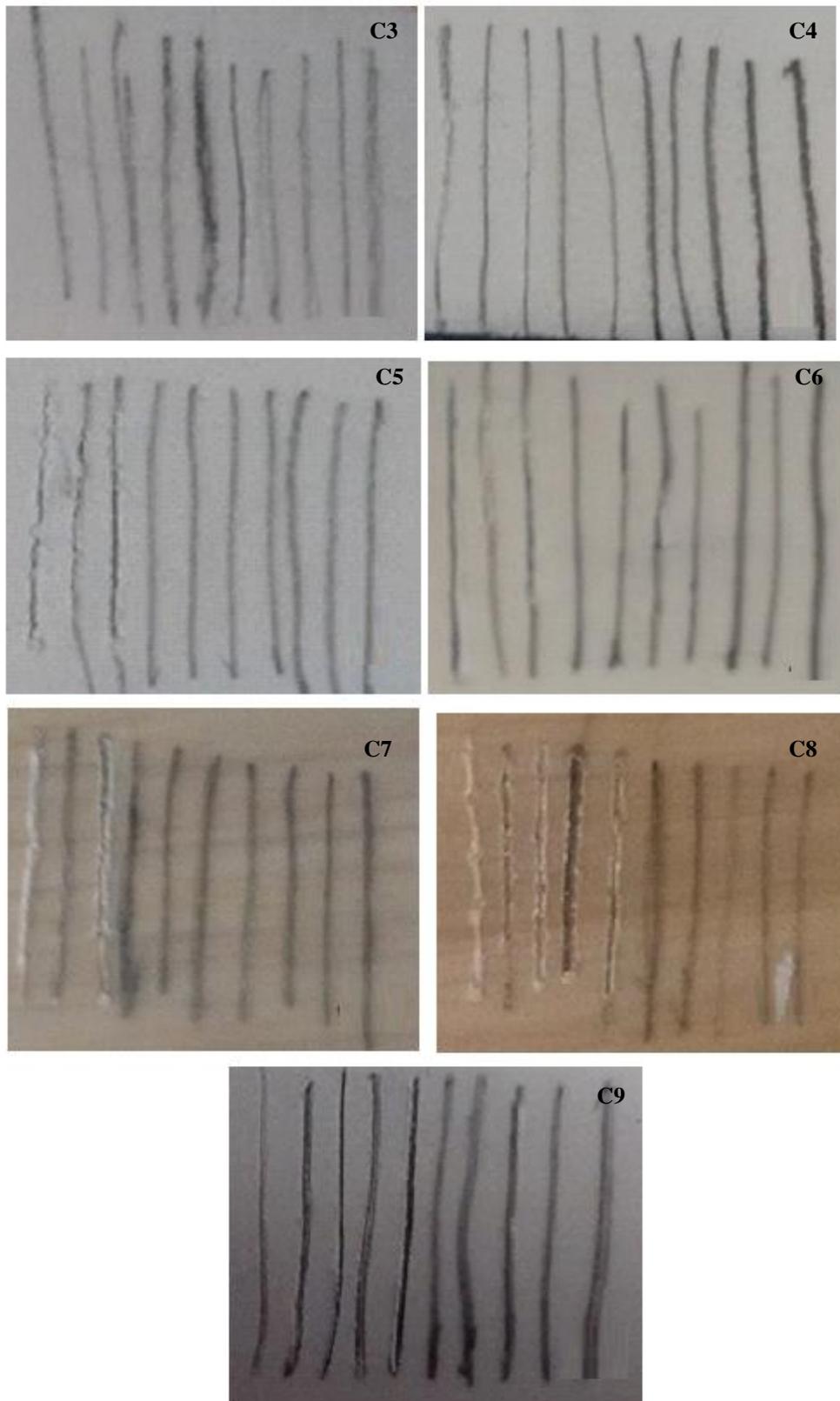
%NCO/OH					
<b>C1</b>	0,591	<b>C9</b>	0,725	<b>C17</b>	0,966
<b>C2</b>	0,541	<b>C10</b>	0,702	<b>C18</b>	1,01
<b>C3</b>	0,688	<b>C11</b>	0,732	<b>C19</b>	1,01
<b>C4</b>	0,743	<b>C12</b>	0,706	<b>C20</b>	1,01
<b>C5</b>	0,743	<b>C13</b>	0,966	<b>C21</b>	1,01
<b>C6</b>	0,743	<b>C14</b>	0,966	<b>C22</b>	1,01
<b>C7</b>	0,743	<b>C15</b>	0,966		
<b>C8</b>	0,743	<b>C16</b>	0,966		

## Anexo C – Resultados das medições/ testes efetuados

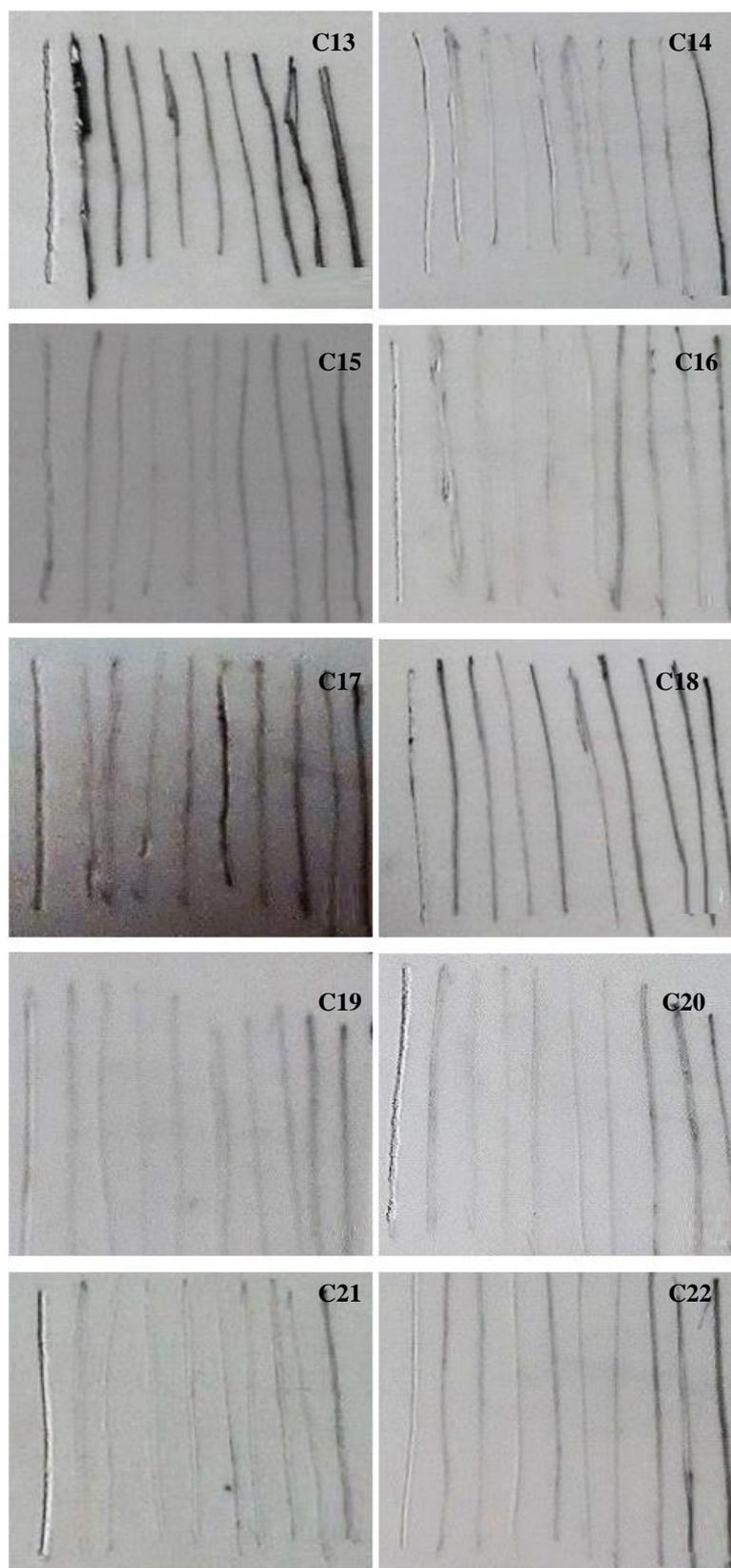
### C1 – Resultados da caracterização das formulações

**Tabela C1.1** – Valores e temperatura registados na medição da viscosidade e densidade das formulações dos componentes A, do componente B e das formulações finais.

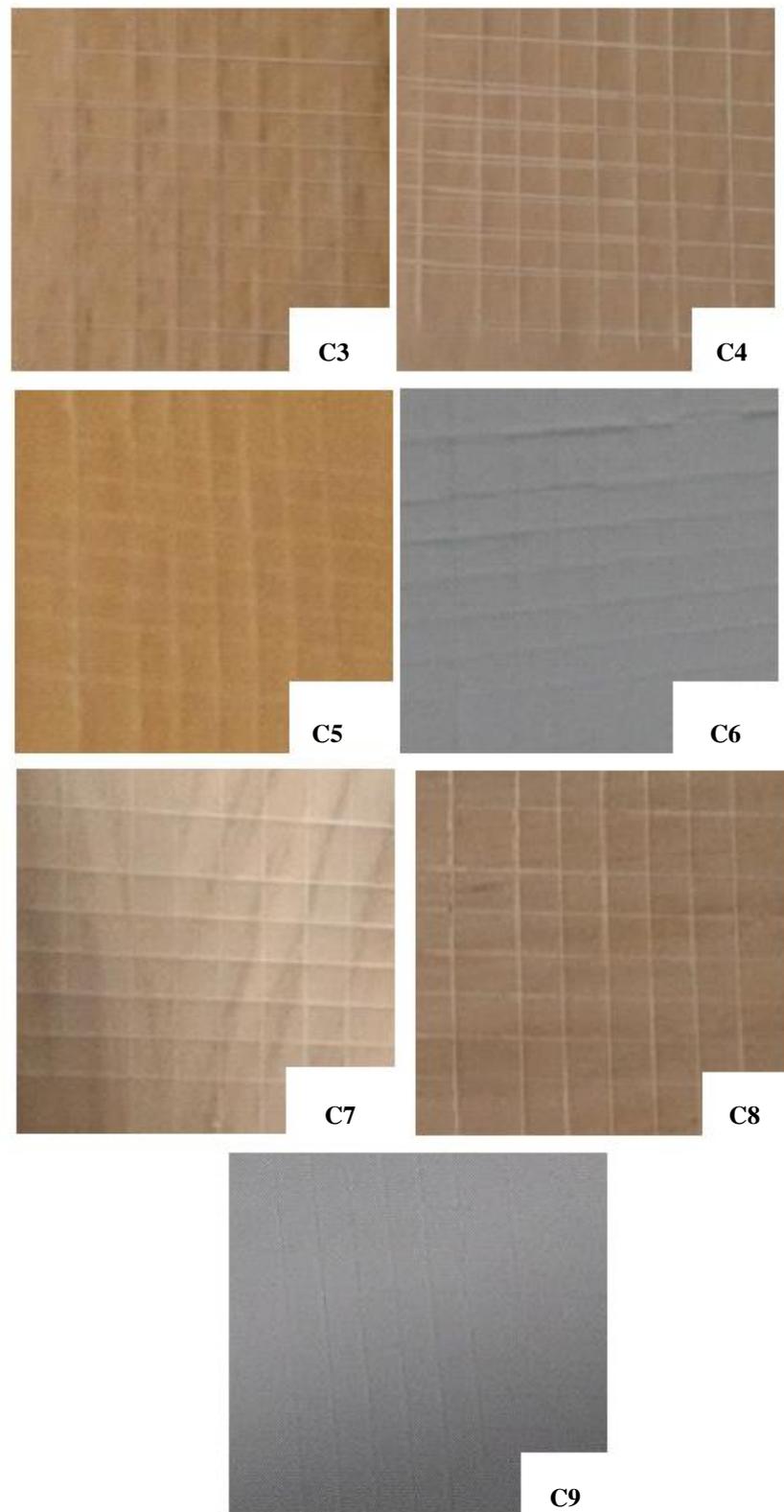
Form.	T / ° C	Tempo de escoamento em copo DIN4 (min:seg:centiseg)	$\rho$ g.mL <sup>-1</sup>	Form.	T / ° C	Tempo de escoamento em copo DIN4 (min:seg:centiseg)	$\rho$ g.mL <sup>-1</sup>
A1	20,9	00:22:22	1,0307	C1	19,6	00:11:56	1,0184
A2	20,6	00:45:31	1,1002	C2	20,1	00:39:31	1,0930
A3	19,2	00:13:38	0,9961	C3	19,5	00:12:55	0,9776
A4	20,7	00:14:32	1,0043	C4	20,6	00:13:31	0,9909
A5	20,2	00:20:15	1,0000	C5	20,4	00:14:58	0,9825
A6	19,5	00:15:57	0,9893	C6	19,8	00:13:52	0,9836
A7	20,1	00:16:35	0,9940	C7	20,3	00:14:19	0,9882
A8	20,2	00:17:21	0,9995	C8	20,1	00:15:06	0,9831
A9	21,1	00:16:42	0,9970	C9	20,9	00:14:15	0,9734
A10	20,3	00:13:45	0,9795	C10	20,1	00:12:32	0,9640
A11	20,4	00:16:21	0,9837	C11	20,2	00:15:21	0,9807
A12	20,2	00:20:14	0,9905	C12	20,3	00:17:08	0,9895
A13	20,9	00:13:08	0,9891	C13	20,6	00:12:57	0,9826
A14	20,6	00:14:45	0,9941	C14	20,5	00:13:29	0,9899
A15	20,7	00:15:24	0,9962	C15	20,9	00:13:45	0,9941
A16	20,5	00:17:18	0,9621	C16	20,2	00:14:28	0,9596
A17	20,6	00:13:01	0,9847	C17	20,3	00:12:47	0,9745
A18	20,7	00:12:50	0,9749	C18	20,4	00:12:32	0,9720
A19	20,6	00:15:28	0,9811	C19	20,2	00:13:43	0,9744
A20	20,5	00:14:41	0,9883	C20	20,1	00:14:03	0,9811
A21	20,3	00:15:57	0,9619	C21	20,4	00:13:52	0,9623
A22	20,6	00:12:44	0,9728	C22	20,3	00:12:30	0,9691
B	20,8	00:11:04	0,9629				

**C2 – Resultados da determinação da dureza – *Pencil Hardness Tester***

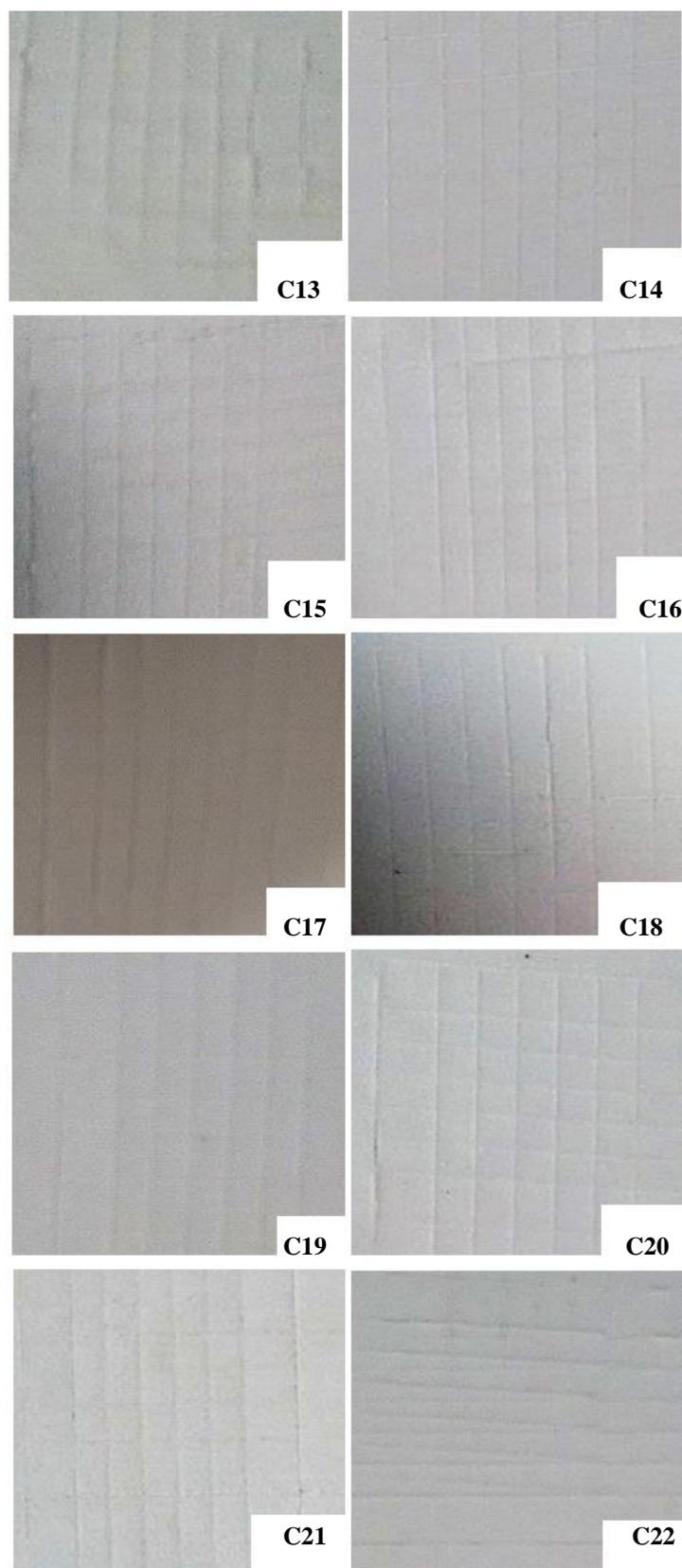
**Figura C2.1** – Marcas observadas, no teste de determinação de dureza do filme, nas amostras dos revestimentos C3 a C9.



**Figura C2.2** – Marcas observadas, no teste de determinação de dureza do filme, nas amostras dos revestimentos C13 a C22.

**C3 – Resultados da determinação da aderência – *Cross Cut***

**Figura C3.1** – Cortes observados, no teste de determinação da aderência do filme, nas amostras dos revestimentos C3 a C9.



**Figura C3.2** – Cortes observados, no teste de determinação da aderência do filme, nas amostras dos revestimentos C13 a C22.

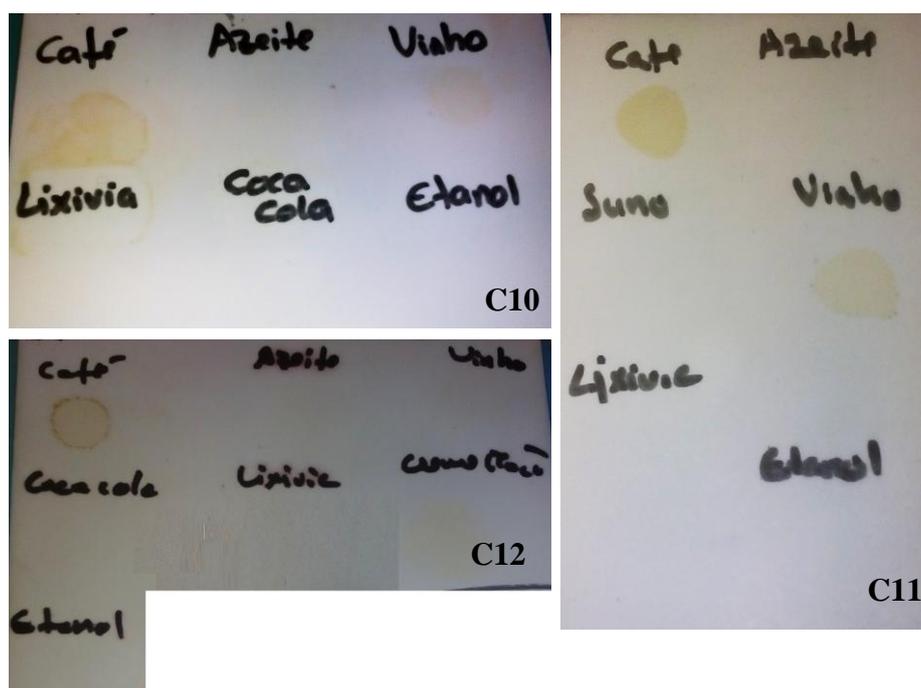
## C4 – Resultados do efeito químico sobre os revestimentos



Figura C4.1 – Manchas visíveis sobre os revestimentos C3 a C9, depois do teste com químicos, a 15 minutos.



**Figura C4.2** – Manchas visíveis sobre os revestimentos C3, C4, C5, C6, C7 e C9 a C9, depois do teste com químicos, a 1 hora.



**Figura C4.3** – Manchas visíveis sobre os revestimentos C10 a C12, depois do teste com químicos, a 15 minutos.



**Figura C4.4** – Manchas visíveis sobre os revestimentos C3 a C5, depois do teste com químicos, a 1 hora.



Figura C4.5 – Manchas visíveis sobre os revestimentos C13 a C22, depois do teste com químicos, a 1 hora.