

UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC

CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

EDUARDO HOBOLD KAMMER

INFLUÊNCIA DE RESINAS ALQUÍDICAS NA DISPERSÃO DE PIGMENTOS

CRICIÚMA

2017

EDUARDO HOBOLD KAMMER

INFLUÊNCIA DE RESINAS ALQUÍDICAS NA DISPERSÃO DE PIGMENTOS

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado para obtenção do grau de Bacharel no curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC.

Orientador: Msc Emerson Colonetti

CRICIÚMA

2017

EDUARDO HOBOLD KAMMER

INFLUÊNCIA DE RESINAS ALQUÍDICAS NA DISPERSÃO DE PIGMENTOS

Trabalho de Conclusão de Curso aprovado pela Banca Examinadora para obtenção do Grau de Bacharel no Curso de Engenharia Química da Universidade do Extremo Sul Catarinense, UNESC, com Linha de Pesquisa em resinas alquídicas e processo de dispersão.

Criciúma, 28 de junho de 2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Emerson Colonetti - Mestre - (UNESC) - Orientador

Prof. Agenor De Noni Junior - Doutor - (UNESC)

Rosita Manoel Luciano - Mestre - (Resicolor Tintas)

**Dedico aos meus pais, minha irmã e a minha
namorada Isabel.**

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e a minha irmã que sempre me apoiaram aos estudos, confiança e carinho.

A minha namorada Isabel, por todo apoio, paciência e amor nesta caminhada.

Ao professor Orientador Emerson Colonetti pelo conhecimento transmitido.

Ao professor Agenor De Noni Junior por todos os anos de aprendizagem na época das bolsas de Iniciação científica.

As minhas supervisoras, Graziela e Rosita pela confiança que depositaram em mim neste período de estágio na Resicolor Tintas.

Aos colegas de laboratório Bethina, Larissa, Sabrina, Vanessa, Rogério, Valdomiro, Drica, Andriele, Deivitte e Vanessa pelo conhecimento e auxílio para a realização deste trabalho.

Aos meus colegas de faculdade, Marcelo, Luiz Zim Kike, Luiz LF, Janaina, Karol, Juliane, Carol Feltrin, Renatas, Vanessa, Thamiris, foi bom sofrer ao lado de vocês.

**“O insucesso é apenas uma oportunidade
para recomeçar com mais inteligência.”**

Henry Ford

RESUMO

Uma das etapas do processo de produção de uma tinta é a dispersão de pigmentos em resinas. Utiliza-se solventes e dispersantes que auxiliam a regular a viscosidade e a dispersabilidade do pigmento. Esse produto é comumente chamado de pasta. A dispersão de pigmentos na resina deve ser otimizada para evitar futuros problemas, como floculação, perda do brilho, mudança na cor, separação, formação de células de Bénard e sedimentação. Este processo pode ser dividido em três etapas: 1° Molhamento do pigmento na resina, 2° Quebra de aglomerados e 3° Estabilização e dispersão de pigmentos. A metodologia proposta, buscou-se analisar diferentes resinas alquídicas e avaliar os seus efeitos durante a produção e estocagem em estabilidade acelerada. Foram preparadas dois tipos de pastas, os quais foram dispersos o pigmento negro de fumo e dióxido de titânio e foram realizadas a análise colorimétrica das pastas produzidas. Os resultados mostraram que as resinas apresentam diferentes comportamentos. Verificou-se que a viscosidade das resinas influenciaram diretamente na viscosidade final das pastas. Para as pastas produzidas a partir da dispersão do negro de fumo, houve diferenças em relação a cor e a estabilidade. As pastas produzidas de cadeia longa apresentaram o defeito de flotação, o qual modifica a cor da pasta. Para as pastas produzidas a partir do dióxido de titânio, não houve diferenças significativas em relação a estabilidade, porém as pastas testes apresentaram desempenho inferior em comparação a pasta padrão.

Palavras-chave: Resinas alquídicas. Dispersão. Pigmentos.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura de uma resina alquídica onde R corresponde a cadeia de ácido graxo.....	15
Figura 2 – Obtenção de monoacilglicerol.....	17
Figura 3 - Etapas envolvidas na produção de uma resina alquídica pelo método monoglicerídeo.....	17
Figura 4: Interação da luz com um filme pigmentado.....	19
Figura 5 – Opacificação do filme.....	20
Figura 6 – Efeito do poder de cobertura de tintas produzidas com diferentes pigmentos.....	21
Figura 7 – Cores do espectro visível.....	23
Figura 8 – Cores no sistema CIELAB.....	24
Figura 9 – Dupla camada elétrica ao redor de uma partícula de carga negativa.....	26
Figura 10 – Dimensionamento de um agitador de cowles.....	28
Figura 11 – Diferentes velocidades de agitação.....	29
Figura 12: Cisalhamento de um corpo entre dois planos paralelos.....	30
Figura 13 – Ilustração dos comportamentos de fluidos newtoniano, dilatante e pseudoplástico	31
Figura 14 – Haste tipo cowles.....	32
Figura 15 – Aumento da temperatura/queda da viscosidade com o tempo de processamento.....	35
Figura 16 – Fluxograma das principais etapas desenvolvidas.....	36
Figura 17 – Fluxograma das etapas de produção das pastas.....	37
Figura 18 – Leitura do grau de dispersão do pigmento.....	39
Figura 19 – Viscosidade das pastas brancas em função do tempo de estabilidade..	44
Figura 20 - GDP das pasta brancas em função do tempo.....	45
Figura 21 – Diferença de cor em uma tinta com defeito de flotação.....	47
Figura 22 – Aplicação das pastas ao 1º dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	47
Figura 23 – Aplicação das pastas ao 1º dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	48
Figura 24 – Aplicação das pastas ao 1º dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	48
Figura 25 – Aplicação das pastas 21º dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	49

Figura 26 – Aplicação das pastas 21° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	49
Figura 27 – Aplicação das pastas 21° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	50
Figura 28 – Aplicação das pastas 28° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	50
Figura 29 – Aplicação das pastas 28° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	50
Figura 30 – Aplicação das pastas 28° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	51
Figura 31 – Grau de dispersão da pasta preta em função do tempo de dispersão...	53
Figura – 32 Viscosidade das pastas pretas em função do temp.....	54
Figura 33 – GDP da pasta preta em função do tempo.....	54
Figura 34 – Aspecto gelatinoso da pasta PP1(A) e aspecto normal da pasta PP2(B).....	55
Figura 35 – Aplicação das pastas 1° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	57
Figura 36 – Aplicação das pastas 1° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	57
Figura 37 – Aplicação das pastas ao 7° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	58
Figura 38 – Aplicação das pastas ao 7° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	58
Figura 39 - Aplicação das pastas ao 7° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	58
Figura 40 – Aplicação das pastas 14° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	59
Figura 41 – Aplicação das pastas 21° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	59
Figura 42 - Aplicação das pastas 28° dia, teste de Rub Out e tonalidade.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Volume e faturamento líquido de tintas referente a 2016 no Brasil.....	11
Tabela 2 – Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos.....	19
Tabela 3 – Índice de refração, poder de cobertura e massa específica de alguns pigmentos.....	22
Tabela 4: Caracterizações das resinas alquílicas estudadas	37
Tabela – 5 Codificação das pastas produzidas.....	38
Tabela – 6 Conversão de Hegman para μm	39
Tabela – 7 Valores de GDP para a dispersão da pasta branca.....	43
Tabela 8 – Análise colorimétrica da pasta branca em função do tempo.....	46
Tabela 9 – Resultados de poder de cobertura dos esmaltes A e B.....	51
Tabela 10 – Resultados de Brilho para os Esmaltes A.....	52
Tabela 11 Análise colorimétrica das pastas pretas.....	56

SUMÁRIO

.....	4
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1 RESINAS.....	14
3.1.1 Resina alquídica	15
3.2 SOLVENTES.....	17
3.3 PIGMENTOS.....	18
3.3.1 Dióxido de titânio	21
3.3.2 Negro de fumo	22
3.4 COLORIMETRIA.....	22
3.5 ADITIVOS.....	24
3.5.1 Aditivos Umectantes e dispersantes	25
3.5.2 Estabilização eletrostática	26
3.5.3 Polímeros de baixo peso molecular	26
3.5.4 Polímeros de alto peso molecular	27
3.6 DISPERSÃO DE PIGMENTOS EM PASTA.....	27
3.7 REOLOGIA.....	29
3.8 EQUIPAMENTO DISPERSOR TIPO COWLES	31
3.8.1 Potência em condições ideais	33
3.8.2 Efeito da temperatura durante a dispersão	34
4 METODOLOGIA	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS	36
4.2 PRODUÇÃO DAS PASTAS	37
4.2.1 Pesagem	38
4.2.2 Adição das matérias primas	38
4.2.3 Dispersão	38
4.2.4 Grau de dispersão do pigmento	39
4.2.5 Completagem	40
4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS.....	40
4.3.1 Viscosidade	40

4.3.2 Análise colorimétrica das pastas	40
4.3.3 Estabilidade acelerada	41
4.4 PRODUÇÃO DOS ESMALTES SINTÉTICOS	41
4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ESMALTES	41
4.5.1 Poder de cobertura	41
4.5.2 Determinação de Brilho	42
5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	43
5.1 RESULTADOS PASTA BRANCA	43
5.1.1 Dispersão da pasta de pigmento	43
5.1.2 Estabilidade	43
5.1.3 Análise colorimétrica das pastas brancas	46
5.1.4 Poder de cobertura dos esmaltes	51
5.1.5 Brilho	52
5.2 RESULTADOS DAS PASTAS PRETAS	52
5.2.1 Dispersão da pasta de pigmento	52
5.2.2 Estabilidade	54
5.2.3 Análise colorimétrica das pastas pretas	56
6 CONCLUSÃO	61
REFERÊNCIAS	62

1 INTRODUÇÃO

As tintas foram usadas pelos seres humanos a milhares de anos. Os homens das cavernas foram os primeiros a pintar e fazer suas artes rupestres nas paredes das cavernas. Durante séculos, as tintas foram usadas com propósitos decorativos. Após a revolução industrial as tintas foram desenvolvidas e empregadas para proteção de vários substratos, como o ferro, que se oxida rapidamente. Com a manufatura, crescimento e a criação de novas indústrias, outros problemas surgiram. A proteção aos substratos e o desenvolvimento de novas tintas foi necessário. Atualmente, existem vários tipos de tintas que podem ser aplicados em diversos substratos como metal, gesso, madeira, alvenaria, entre outros (KONSTANDT, 1985).

Tinta é um tipo de revestimento formado a partir da mistura de resinas, solventes, pigmentos e aditivos que visam proteger e embelezar o substrato o qual foi aplicado. Após a aplicação da tinta e certo tempo de secagem, forma-se um filme homogêneo mais ou menos duro e elástico (FAZENDA, 2005).

O Brasil atualmente está entre os seis maiores mercados de tintas no mundo. O volume de tintas produzida em 2016 no Brasil foi de 1,224 bilhão de litros cujo faturamento líquido foi de R\$ 10.026 bilhões de reais. A tabela 1 apresenta o volume e o faturamento de cada tipo de tinta (ABRAFATI, 2017).

Tabela 1 - Volume e faturamento líquido de tintas referente a 2016 no Brasil

Tipo de Tinta	% Volume produzido	% Faturamento
Imobiliária	81,2%	63,8%
Automotiva (montadoras)	2,4%	4,7%
Repintura automotiva	4,9%	11%
Tinta para indústria em geral	11,5%	20,4%

Fonte: Associação Brasileira dos fabricantes de tintas – ABRAFATI (2017)

Devido ao grande número de matérias primas, formular uma tinta pode ser algo muito complexo para se obter o melhor custo benefício. Conforme Fazano (1995), uma metodologia para estabelecer uma formulação começa definindo primeiramente as exigências do produto, caracterizando as matérias primas. O

segundo estágio é elaborar fórmulas experimentais e fazer as análises das propriedades inerentes as formulações experimentais e avaliar o desempenho da tinta formulada. Em seguida, o terceiro estágio consiste em industrializar e estabelecer os critérios de produção.

As tintas são constituídas basicamente por resinas, solventes, aditivos e pigmentos. Sua produção envolve varias áreas de conhecimento como química orgânica, inorgânica, físico-química e química de superfícies. As resinas são responsáveis pela aglutinação dos componentes da tinta sendo responsável pela maioria das propriedades físicas e químicas através do mecanismo de cura. Os solventes conferem viscosidade fluida a tinta, que mantém a mistura homogênea. Os pigmentos tem função de colorir a mistura, dar poder de cobertura e resistência a intempéries. Os aditivos são componentes que ao serem adicionados a tinta em pequenas quantidades confere propriedades específicas como fluidez, dispersão, tixotropia e secagem (FAZENDA, 2005).

Durante o processo de dispersão dos pigmentos, as resinas tem grande importância na umectação. Uma boa umectação auxilia a expulsar o ar presente nos poros dos pigmentos. Desta forma pode-se aumentar a área de contato entre a fase líquida e a superfície do pigmento. Na indústria de tintas, os testes normalmente são comparados a um padrão de referência. Uma resina que consiga umectar eficientemente os pigmentos, pode dispersar melhor. Pigmentos bem dispersos contribuem para o aumento de poder de cobertura. Pigmentos mal dispersos podem ocasionar em problemas de estabilidade, aplicação, maior consumo de pigmentos e tempo de dispersão (FAZENDA, 2005).

O presente trabalho propõe avaliar como diferentes resinas alquílicas influenciam o processo de dispersão de pigmentos, desempenho e estabilidades das dispersões.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a influência de diferentes resinas alquílicas na dispersão de pigmentos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir pasta base para avaliar a influência de resinas alquílicas na dispersão de pigmentos dióxido de titânio e negro de fumo;
- Verificar o grau de dispersão dos pigmentos ao longo no processo de dispersão;
- Avaliar o poder de cobertura e brilho de esmaltes;
- Avaliar a viscosidade, grau de dispersão dos pigmentos e análise colorimétrica das pastas produzidos em estabilidade acelerada;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

A fabricação de uma tinta começa a partir da formulação e escolha de matérias primas que devem garantir qualidade suficiente para reprodutibilidade de diferentes lotes de produção. O processo de produção de uma tinta consiste em uma pré mistura, dispersão de cargas ou pigmentos, redução do tamanho das partículas, completagem dos demais componentes e filtragem (FAZANO, 1995).

A seguir, são descritos as etapas de fabricação de tintas:

- Pesagem: a partir da formulação, as matérias primas são pesadas;
- Pré mistura: é realizada a mistura dos pigmentos, alguns aditivos, solventes e resina para se tornar uma mistura homogênea.
- Moagem ou dispersão: tem como objetivo realizar a dispersão da mistura homogênea obtida na fase de pré-mistura, para diminuir ainda mais o tamanho de partícula dos pigmentos e dispersa-las uniformemente no veículo.
- Completagem: após a dispersão, essa mistura que é conhecido como pasta, se encontra sob forma concentrada, é adicionada o restante das matérias primas, como resinas, solventes e aditivos. Essas etapas são feitas em tanques agitadores. Encerrada esta etapa, são processadas o acerto de cor e análises de controle de qualidade, tais como brilho, viscosidade, densidade, poder de cobertura e secagem.
- Tingimento: é efetuado em agitadores, onde coloristas acertam a cor da tinta, mediante um padrão de cor.
- Armazenamento: quando o lote é aprovado, a tinta é envasada por meios de máquinas automatizadas em embalagens e são estocadas em depósito para posterior venda ao cliente.

3.1 RESINAS

Os polímeros como componente de uma tinta foram de conhecimento da época egípcia e grega. Combinavam polímeros naturais como piche, leite, ovo e goma arábica com minerais para formar revestimentos. Com o surgimento da carboquímica, no início do século XX, ocorreu desenvolvimentos na área de matérias primas vegetais aos produtos derivados da carboquímica, conseguindo-se obter novos polímeros utilizados até hoje. Quimicamente, as resinas são polímeros

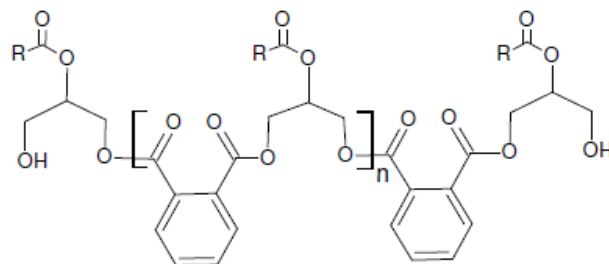
formados de pequenas unidades química simples, estas unidades são unidas entre si a partir de ligações covalentes em estrutura linear ou ramificada, formando-se uma rede tridimensional. A resina pode ser considerada o principal componente da tinta, pois trata do meio de dispersão para a mistura dos outros componentes. Suas propriedades físicas e mecânicas basicamente indicam as aplicações e desempenho (FERRARI, 2016)

3.1.1 Resina alquídica

As resinas alquídicas foram sintetizadas pela primeira vez no início do século XX. Desde então, ainda são usadas devido as suas propriedades de cura auto oxidativa, químicas e mecânicas e são usadas em diversas aplicações. As resinas alquídicas tem um excelente custo-desempenho, pois proporciona propriedades como alto brilho, conferindo aos acabamentos, flexibilidade, durabilidade, adesão, facilidade de aplicação e poucos defeitos. Além disso, na síntese de resinas alquídicas, permitem a utilização de óleos e ácidos graxos (EPKA et al 2006).

As resinas alquídicas são obtidas pela reação de condensação de álcoois polifuncionais com ácidos polifuncionais e óleos vegetais ou ácidos graxos, onde esta reação forma água como subproduto (BARRIOS, 2008) Como é uma reação reversível é necessário retirar esta água para que a reação prossiga até o final e forme os produtos desejados. A figura 1 apresenta uma estrutura de resina alquídica (FERRARI, 2016).

Figura 1 – Estrutura de uma resina alquídica onde R corresponde a cadeia de ácido graxo.



Fonte: Ferrari (2016)

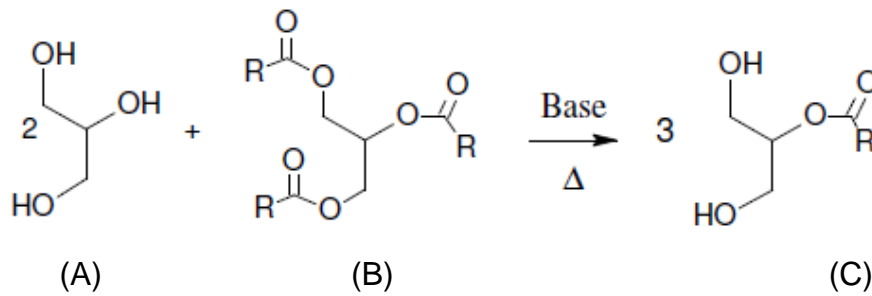
Com a grande versatilidade na produção de resinas alquídicas e suas características, é possível obter polímeros para aplicações com diferentes exigências, variando-se a quantidade de óleo ou ácido graxo, combinação de diferentes álcoois e ácidos polifuncionais e o emprego de modificantes, tais como monômeros acrílicos, resinas fenólicas, estireno, silicones, entre outros. As resinas alquídicas tem uma grande compatibilidade e variada gama de polímeros como nitrocelulose, acrílicos, epóxi, resinas amínicas, resinas cloradas e hidrocarbônicas o que possibilita uma grande combinação de formulações (FERRARI, 2016).

Conforme Fazenda 2005, as resinas alquídicas podem ser classificadas em três tipos, alquídicas de cadeia curtas (30 a 45%), médias (45 a 55%) ou longas em óleo (acima de 55%). Essa classificação depende diretamente da quantidade de óleo utilizado na reação. Estes óleos utilizados na produção de resinas alquídicas conferem flexibilidade e poder de umectação a pigmentos, porém reduz a resistência a intempéries do filme. O teor e tipo de óleo na composição de resinas alquídicas também exercem influências sobre as suas propriedades e na cura do mesmo (VERONA, 2004).

Um dos processos de fabricação de resinas alquídicas é conhecido como processo monoglicerídico. Este processo ocorre em duas etapas, onde a primeira etapa ocorre a transesterificação (alcoólise) entre o óleo vegetal e o álcool polifuncional, que transforma o óleo em uma mistura mono, di e triglicilgliceróis e ácidos graxos livres, que contorna a baixa solubilidade que o óleo tem com o ácido polifuncional. Esta etapa é controlada pela miscibilidade da mistura reacional em álcool. A medida que a concentração de glicerídeos aumenta, aumenta-se também a solubilidade da mistura reacional no álcool. Quando uma parte da mistura reacional se torna solúvel em três partes de metanol a reação é seguida para a segunda etapa onde ocorre a reação de condensação com os poliácidos funcionais, conhecida como esterificação. A catálise acontece empregando-se geralmente óxidos ou hidróxidos de metais a temperatura acima de 200°C (FERRARI, 2016).

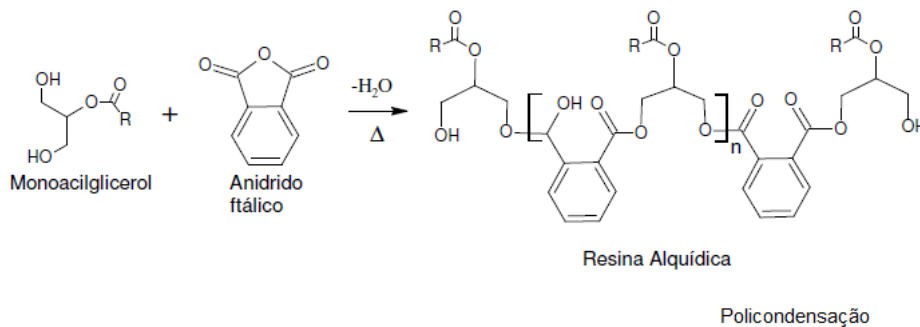
As figuras 2 e 3 representam as etapas de reação de uma resina alquídica. O glicerol (A) mais o óleo vegetal (B) reagem em presença de uma base e forma-se o monoacilglicerol (C). Em seguida, o monoacilglicerol reage com o anídrico ftálico e obtém-se uma resina alquídica (figura 3).

Figura 2 – Obtenção de monoacilglicerol



Fonte: Ferrari (2016)

Figura 3 - Etapas envolvidas na produção de uma resina alquídica pelo método monoglicérido



Fonte: Ferrari (2016)

3.2 SOLVENTES

Os solventes são utilizados em composições de tintas para solubilizar ou dissolver componentes, geralmente dissolve a resina. Ajudam a manter todos os compostos em uma mistura homogênea, regulando uma viscosidade adequada para que se aplique a tinta ao substrato. Possui propriedades que auxilia na formação da película de revestimento. Os solventes promovem a dispersão da resina por toda a superfície, contribui para o nivelamento, controla a taxa de evaporação e influência parâmetros como o brilho (FAZENDA, 2005).

As propriedades dos solventes deve ser analisada para ter o melhor desempenho nas tintas, deve-se levar em conta os seus efeitos nos seres humanos e no meio ambiente e a legislação aplicável. As propriedades que devem ser consideradas para os solventes são:

- Poder de solvência
- Taxa de evaporação

- Ponto de fulgor
- Estabilidade química
- Tensão superficial
- Cor
- Odor
- Toxicidade
- Biodegradação
- Relação adequada entre custo e benefício

3.3 PIGMENTOS

Os pigmentos são partículas sólidas, apresentam granulometria fina tendo como objetivo dar cor e cobertura, proporcionar um acréscimo de proteção ou durabilidade da pintura, diminuindo o intemperismo. Encontram-se dispersas na tinta, porém são insolúveis nas resinas e solventes. São responsáveis por alterações nas propriedades físico-químicas das tintas, aumentando o teor de sólidos, controlando o brilho da mesma. Podem ser encontrados diversos tipos de pigmentos, tais como pastas úmidas, ou grãos, ou cores secas (RODOLFO et al 2006). Os pigmentos podem ser classificados em dois tipos: inorgânicos ou orgânicos.

Pigmentos orgânicos são substâncias orgânicas corantes que se apresentam no estado de pequenos cristais das mais variadas formas. Possuem em sua estrutura química, grupos chamados de cromóforos que são responsáveis pela cor. As propriedades dos pigmentos orgânicos, como forma, tamanho, tratamento físico e químico exerce influência nas suas aplicações. Estes compostos possuem coloração brilhante, alta absorção em óleo e dificuldade de dispersão nos veículos. São obtidos por processo de síntese a partir do petróleo e alcatrão, possuindo grandes e complexas estruturas químicas (CASTRO, 2009).

Os pigmentos inorgânicos podem ser encontrados naturalmente e são usados pelo homem desde o tempo das cavernas a 30.000 anos. Porém, para ser usados em tintas, necessita ser refinado ou sintetizado. São subdivididos em pigmentos brancos, cargas, coloridos, sintéticos e não apresentam cadeia carbônica. Apresentam alto peso específico sendo que o dióxido de titânio é o principal

pigmento branco (RODOLFO et al 2006). As principais diferenças entre os pigmentos orgânicos e inorgânicos são apresentados na tabela 2.

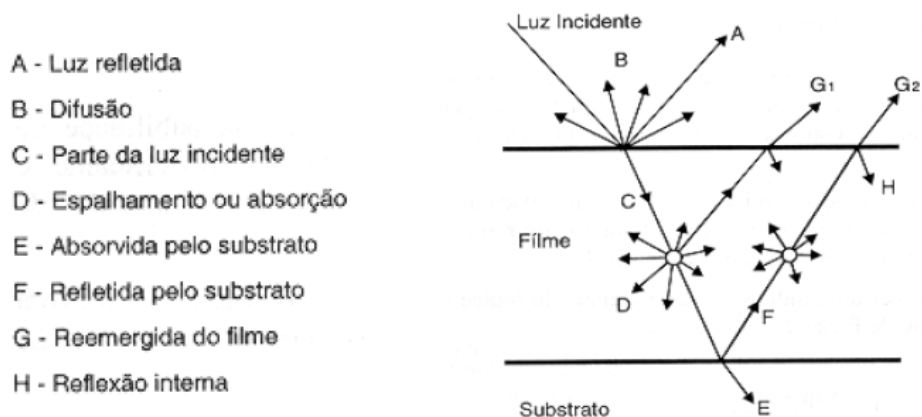
Tabela 2 – Principais diferenças entre pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Característica	Orgânicos	Inorgânicos
Tamanho de partícula	Menor	Maior
Área superficial	Maior	Menor
Polaridade	Baixa ou nula	Polar
Brilho	Elevado	Médio a baixo
Transparência	Maior transparência	Maior opacidade
Peso específico	Menor	Maior
Resistencia térmica	Baixa	Elevada
Resistencia a luz	Geralmente é menor	Geralmente é maior
Custo	Maior	Menor

Fonte: Rodolfo et al (2006)

O poder de cobertura está relacionado diretamente com a opacidade do revestimento. É definido como a propriedade que o revestimento ou tinta tem de encobrir a superfície a qual foi aplicada, isso depende da habilidade do filme em absorver ou espalhar a luz, evitando que o mesmo alcance o substrato conforme figura 4. Boa parte da luz que penetra no filme é refletida e refratada antes de escapar da superfície do filme como luz refletida ou ser absorvida pelo substrato (FAZENDA, 2005).

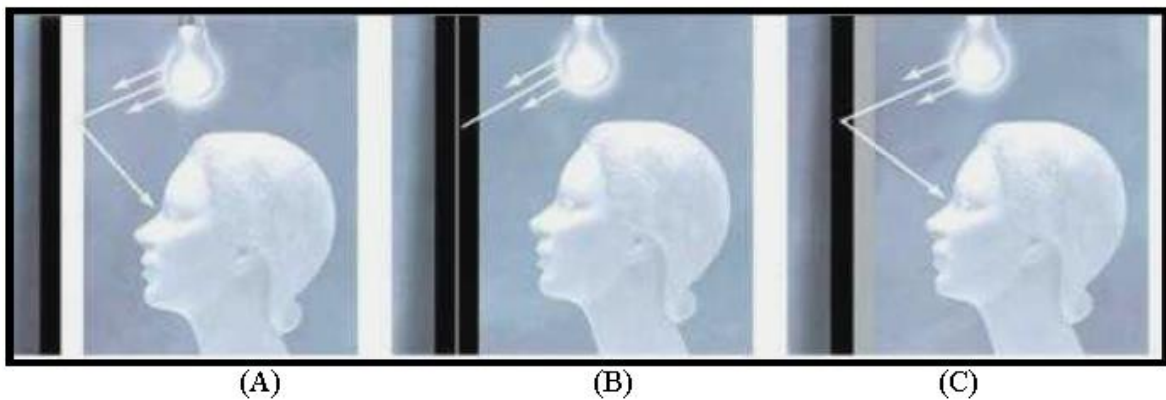
Figura 4: Interação da luz com um filme pigmentado



Fonte: Fazenda (2005)

A opacidade é a combinação desses efeitos. Tintas brancas opacificam basicamente por espalhamento da luz (reflexão, refração e difração). Para as tintas coloridas, há um aumento das dependências do efeito de absorção com acréscimo da concentração de pigmentos coloridos. A figura 5 representa três tipos diferentes de cobertura, todos com fundo preto. O substrato A apresenta um branco puro, onde a luz é refletida antes de atingir o substrato. A cobertura B, um preto puro, ocorre a absorção total da luz sem atingir o substrato. O substrato C, tem-se um cobertura incompleta, ou seja, parte da luz é refletida e o outra parte é absorvida pelo substrato (CASTRO, 2009).

Figura 5 – Opacificação do filme

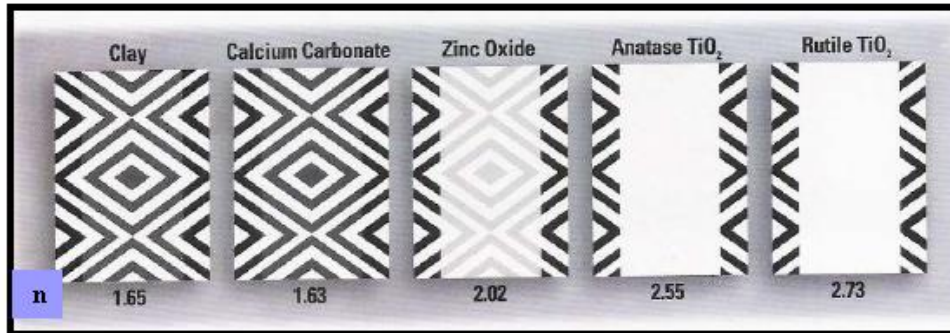


Fonte: Castro 2009.

Para obter o melhor desempenho do pigmento e extrair o máximo do poder de cobertura, o pigmento deve estar bem disperso na tinta. Caso contrário, as partículas mal dispersas comprometem o poder de cobertura e afetam também o brilho, cor e textura (CASTRO 2009).

A figura 6 mostra a aplicação de tintas com diferentes opacidades. Verifica-se que a tinta com o dióxido de titânio (rutílo) é a tinta com maior opacidade pois apresenta o maior poder de cobertura e consegue praticamente tingir a parte preta do substrato.

Figura 6 – Efeito do poder de cobertura de tintas produzidas com diferentes pigmentos



Fonte: Castro 2009

3.3.1 Dióxido de titânio

O dióxido de titânio é um pigmento inorgânico. Sua aplicação em tintas é devido a sua grande capacidade de espalhar a luz e absorver pouca luz incidente no espectro visível. Este pigmento dispersa a luz por três mecanismos, a reflexão da superfície de um cristal, refração dentro do cristal e difração. Reflexão e refração são maximizados pelo aumento da diferença entre o índice de refração do pigmento e a matriz polimérica no qual está disperso. Com o seu índice de refração, permite produzir opacidade maior que outros pigmentos conforme tabela 3. A dispersão de luz por difração é mais eficaz quando o diâmetro do pigmento é ligeiramente inferior a metade do comprimento de onda da luz a dispersar. A brancura do pigmento está relacionada ao tamanho de partícula. Pigmentos contendo menor área superficial, tendem a ter uma tonalidade azulada, enquanto que pigmentos com tamanhos maiores tendem a apresentar um tom mais amarelado. O dióxido de titânio apresenta boa resistência a ataque químico, resistência térmica, estabilidade e resistência à degradação ultravioleta (UV) (BRAUN, 1997). O pigmento rutilo é mais resistente à luz UV do que Anatase e é preferida para tintas e plásticos, especialmente aqueles expostos a condições exteriores. Por outro lado, o pigmento anatase tem um tom mais azul do que o tipo rutilo, é menos abrasivo e é usado principalmente em interiores (Gázquez et al 2014).

Tabela 3 – Índice de refração, poder de cobertura e massa específica de alguns pigmentos.

Pigmentos	Índice de refração	Poder de tinjimento	Gravidade específica
Chumbo branco	2.00	100	6.7
Óxido de zinco	2.02	200	5.6
Sulfeto de zindo	2.37	900	4
Anatase (Dióxido de titânio)	2.55	1350	3.7-3.85
Rutile (Dióxido de titânio)	2.7	1850	3.7-4.2
Argila	1.57	<100	2.6
Óxido de antimônio	2.3	400	5.7

Fonte: (Gázquez et al 2014).

3.3.2 Negro de fumo

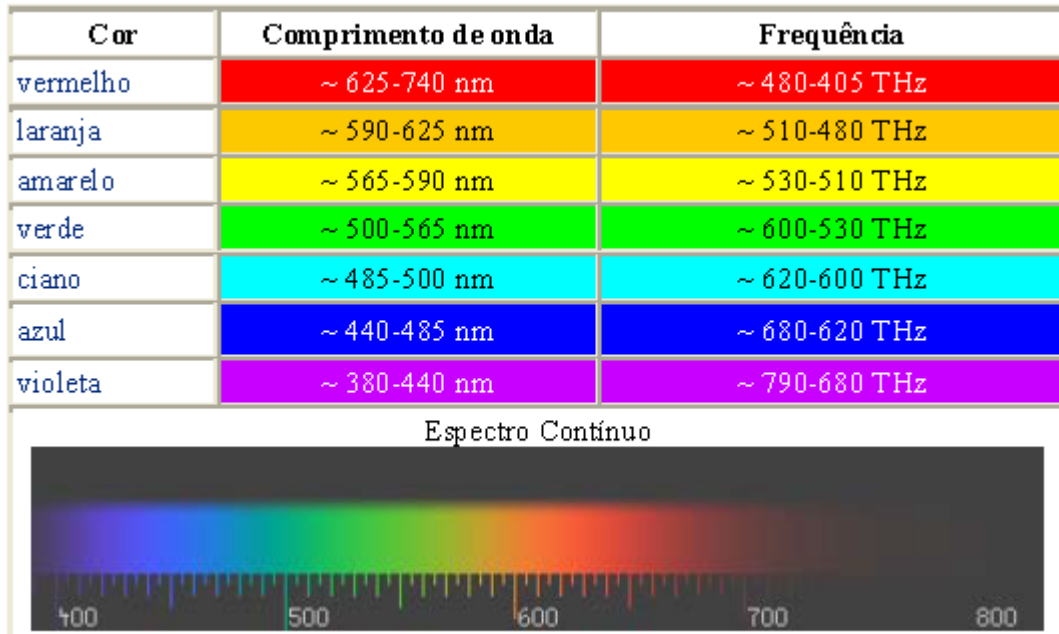
Negro de fumo é um termo genérico, usado para identificar uma serie de materiais baseados em carbono. São produzidos a partir da queima controlada de hidrocarbonetos aromáticos. É muito usado como agente de reforço em compostos de borracha, pigmento para plásticos e tintas, além de proteger contra a radiação ultravioleta em alguns plásticos. O processo de produção de negro de fumo consiste basicamente injetar dentro de uma câmara refratária uma mistura de hidrocarbonetos finamente atomizada, que queima de maneira controlada por meio do insuflamento de oxigênio (via ar atmosférico), em temperaturas de aproximadamente 1400°C. Nessas condições, esses hidrocarbonetos sofrem rápida decomposição, formando anéis de carbono hexagonais que se condensam em estruturas policristalinas lamelares que, mediante aglomeração em estruturas mais complexas, formam partículas finas de negro de fumo, cujo tamanho normalmente se situa entre 12 e 75 nm (RODOLFO et al 2006). O negro de fumo atua como pigmento preto e é conhecido pela sua excelente ação na estabilização térmica e foto oxidativa. Sua eficiência na estabilização aumenta com o aumento da concentração de pigmento e diminuição do tamanho de partícula. Atua como eficiente absorvedor de luz UV/Vis.

3.4 COLORIMETRIA

Cor é uma propriedade que corpos, naturais ou artificiais tem de absorver ou refletir a luz em maior ou menor grau. É a característica de uma radiação

eletromagnética visível, cujo comprimento de onda no espectro eletromagnético varia de 380 a 750 nm conforme figura 7.

Figura 7 – Cores do espectro visível



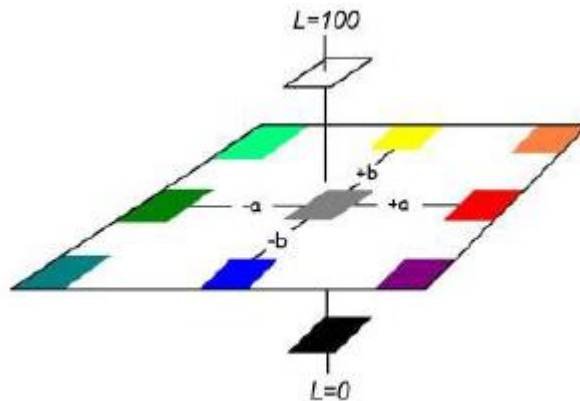
Fonte: Landin (2008).

A cor de um material é determinada pelas médias de frequência de ondas que as moléculas dos materiais refletem, assim um objeto vermelho por exemplo, vai refletir todas as comprimentos de ondas nela atingidos e absorver somente as ondas na faixa de 625 a 740 nm e frequência de 480 a 405 THz promovendo a cor vermelha do material. O espectro fotômetro é um equipamento utilizado para obter medidas colorimétricas, através de um monocromador. Uma luz branca irradia o corpo de prova através de uma célula fotoelétrica, a luz refletida é medida por um galvanômetro. A cor de pigmentos pode ser analisada por meio de espectroscopia na região UV-visível e por coordenadas colorimétricas CIELAB (LANDIN, 2008).

O sistema CIE (Comissão Internacional de iluminantes) é um método que define a sensação de cores baseados na luminosidade, tonalidade e saturação ou cromaticidade. O espaço de cores $L^* a^* b^*$ (conhecido como CIELAB) é um dos espaços mais populares para medição de cores. L^* representa luminosidade, a^* e b^* representam as coordenadas cromáticas. A figura 8 apresenta o diagrama de

cromaticidade a^*b , onde $+a^*$ indica a direção do vermelho, $-a^*$ indica a direção do verde, $+b$ direção do amarelo e $-b$ a direção do azul, sendo o centro acromático.

Figura 8 – Cores no sistema CIELAB



Fonte: Landin (2008)

3.5 ADITIVOS

A utilização correta de aditivos mesmo que em pequenas quantidades, raramente excede a 5%, porém exerce grande influencia na sua aplicabilidade, qualidade, aspecto do filme e estabilidade (FAZENDA, 2005). Os aditivos são divididos em quatro grupos:

A) Aditivos de Cinética

- Secantes: promove ou acelera a secagem, cura ou endurecimento de resinas a base de óleos vegetais (CASTRO, 2009).
- Catalisadores: aumenta a velocidade de reações.
- Antipeles: retarda a formação de uma película na superfície da tinta, com seu uso, se obtém uma maior estabilidade durante o seu estoque.

B) Aditivos de reologia

- Espessantes: Melhora a característica da suspensão da pasta, na moagem de pigmentos. Proporciona encorpamento, viscosidade ou fluidez ao sistema.

- Antiescorrimento

C) Aditivos de processo

- Surfactantes: Utilizados como dispersantes durante a moagem, melhorando a umectação dos pigmentos. São necessários como emulsificantes na reação de polimerização e de pós polimerização de resinas para tintas aquosas. Estabiliza interfaces entre a resina e a água.

- Umectantes e dispersantes

- Antiespumantes: Usado para impedir a formação de espumas no processo de produção de tintas. São usados em baixas concentrações (0,1 a 0,5%).

- Nivelantes

D) Aditivos de preservação

- Biocidas: tem função de eliminar microorganismo.

- Estabilizantes de ultravioleta: Melhora a performance do acabamento fina, aumentando a durabilidade de tintas e vernizes.

3.5.1 Aditivos Umectantes e dispersantes

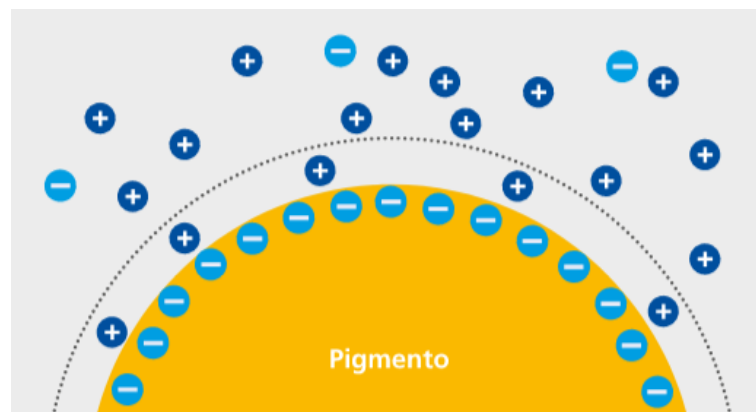
Aditivos dispersantes são adsorvidos a superfície do pigmento promovendo forças de repulsão entre as partículas do pigmento. Tem como função estabilizar a pasta após o processo de dispersão durante um longo período de tempo para evitar a floculação do pigmento. A estabilização desse sistema consiste em manter as partículas de pigmento o mais afastada possível entre si. A floculação são forças atrativas que ocorrem entre as partículas. Essas forças são efetivas apenas numa pequena distância e com o passar do tempo a colisão entre as partículas faz com que se reaglomerem novamente provocando a floculação do pigmento. A defloculação gera um comportamento de características de fluido Newtoniano juntamente com viscosidade reduzida. Pode melhorar o comportamento de nivelamento podendo usar uma carga maior de pigmento. Um menor tamanho de partículas pode ser alcançado com um sistema bem disperso, podendo aumentar o brilho e a sua força colorimétrica (BYK, 2017).

3.5.2 Estabilização eletrostática

Os aditivos podem influenciar a carga da superfície da partícula do pigmento. Uma geração orientada de cargas fortes cria um potencial de repulsão elevado e suprime a floculação. Os polieletrólitos atuam desta maneira. A sua estrutura de polímero permite ser adsorvida na superfície do pigmento e o seu grande número de grupos iônicos cria as cargas de superfície. Quando duas partículas se aproximam, partículas de carga elétrica oposta se atraem e cargas semelhantes se repelem. Esse tipo de estabilização está restrito basicamente a sistemas aquosos devido a elevada constante dielétrica da água. Este mecanismo funciona em solventes orgânicos, porém as cargas da superfícies são menores, ou seja, a espessura da camada elétrica é menor e normalmente não é suficiente para evitar a floculação na maioria dos casos (BYK, 2017).

A figura 9 apresenta este mecanismo de repulsão eletrostática. O pigmento possui carga negativa enquanto que o aditivo dispersante possui carga positiva. O dispersante adere a superfície do pigmento e repele as outras partículas de pigmento evitando a floculação.

Figura 9 – Dupla camada elétrica ao redor de uma partícula de carga negativa.



Fonte: BIK 2017

3.5.3 Polímeros de baixo peso molecular

Alguns aditivos dispersantes e umectantes a base de ácido graxo e uma molécula (aniônico, catiônico, não-ionogênico) são classificados em polímeros de baixo peso molecular. Possuem um efeito defloculante e são geralmente usados

para estabilizar pigmentos inorgânicos. Porém, quando se trata de pigmentos orgânicos, como o negro de fumo que contem partículas finas, mostra fraquezas contra a floculação. Os pigmentos inorgânicos apresentam uma superfície polar alta e a adsorção pelos aditivos é facilitada. Pigmentos orgânicos tem uma estrutura totalmente diferente, os cristais dos pigmentos são constituídos por moléculas apolares e mantidas juntas através de forças intermoleculares. Por conta disso, a adsorção dos aditivos é dificultada (BYK,2017).

Em muitos casos, os pigmentos orgânicos são insuficientemente defloculados e estabilizados usando aditivos umectantes e dispersantes de baixo peso molecular. Como os pigmentos orgânicos de partículas finas têm tendência a flocular, a superfície do pigmento deve estar coberta por moléculas de aditivo e, devido o seu reduzido tamanho de partícula, os pigmentos orgânicos possuem uma superfície específica maior, e são necessárias doses de aditivo consideravelmente maiores. As elevadas quantidades de aditivo podem ter um efeito negativo nas propriedades do filme de tinta (por ex. dureza, resistência à água) (BYK, 2017).

3.5.4 Polimeros de alto peso molecular

Os polímeros de alto peso molecular são totalmente diferentes dos polímeros de baixo peso molecular. Esses aditivos possuem um grande número de adesivos que auxiliam na aderência do dispersante no pigmento. A molécula de pigmento deve ser grande para acomodar todos esses adesivos. Se a adsorção de um grupo adesivo na superfície de pigmento for fraca, o maior número de pontos de contato entre o aditivo e o pigmento alcança uma adsorção estável e durável, mesmo em pigmentos orgânicos. Esses aditivos desenvolvem o seu efeito estabilizante por impedimento estérico (BYK 2017).

3.6 DISPERSÃO DE PIGMENTOS EM PASTA

Uma das etapas da produção de uma tinta é a produção de pasta. A pasta é a base para uma tinta, nela é dispersado o pigmento, o qual irá dar a cor final da tinta. Idealmente deve ter o máximo de teor possível de pigmentos e a menor quantidade possível de resina de moagem. A dispersão de pigmentos na resina deve ser otimizada para evitar futuros problemas, como floculação, perda do brilho,

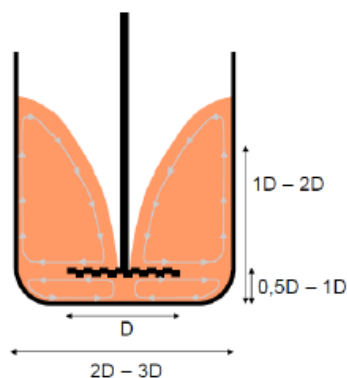
mudança na cor, separação, formação de células de Bénard e sedimentação (BYK 2017; PEREIRA, 2013). Este processo por ser dividido em três etapas:

1. Molhamento do pigmento na resina
2. Quebra de aglomerados
3. Estabilização e dispersão de pigmentos

A primeira etapa da dispersão consiste em molhar o pigmento para deslocar o ar presente nos poros do pigmento e substituir pela solução de resinas. Este processo pode ser acelerado pelo uso de aditivos umectantes que visa diminuir a tensão superficial entre a fase líquida e a superfície do pigmento (FAZENDA, 2005; PEREIRA, 2013).

A segunda etapa visa quebrar os aglomerados pelas elevadas tensões de corte atingidas em equipamentos como agitador de cowles onde os pigmentos são quebrados pelo impacto e forças de cisalhamento que as torna como partículas primárias, reduzindo o seu tamanho de partícula. É necessário respeitar as dimensões representada na figura 10 para obter o melhor desempenho do equipamento. A variável D representa o diâmetro do agitador de cowles. É importante também ter uma viscosidade adequada para proporcionar um fluxo laminar durante o “efeito doughnut” a velocidade periféricas de 21 m/s. O efeito doughnut apresenta uma circulação fluida, sem qualquer turbulência e sem zonas mortas no interior do recipiente. Em função desse movimento, forma-se uma cratera no fundo, da qual se distingue o centro do disco, fenômeno que é denominado de efeito de doughnut (CARDOSO, 2015). A figura 11 apresenta a dispersão de pastas com fluxos de escoamento diferentes (PEREIRA, 2013).

Figura 10 – Dimensionamento de um agitador de cowles



Fonte: Pereira (2013)

Figura 11 – Diferentes velocidades de agitação.

Viscosidade da pasta de pigmento		
Baixa	Alta	Adequada
Turbulência Incorporação de ar Processo de mistura e não de dispersão	Zonas sem movimento Má dispersão	Fluxo laminar Máxima dispersão
		
Velocidade = $21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Potência = 320 W	Velocidade = $21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Potência = 900 W	Velocidade = $21 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ Potência = 850 W

Fonte: Pereira.(2013)

A última etapa deve formar uma mistura estável ao longo do tempo para evitar a floculação do pigmento, que é a reaglomeração do mesmo. Para evitar esse problema são usados aditivos dispersantes que auxiliam na estabilização da pasta. Muitos aditivos podem ter uma dupla função, umectantes e dispersantes. (FAZENDA, 2005; PEREIRA, 2013).

3.7 REOLOGIA

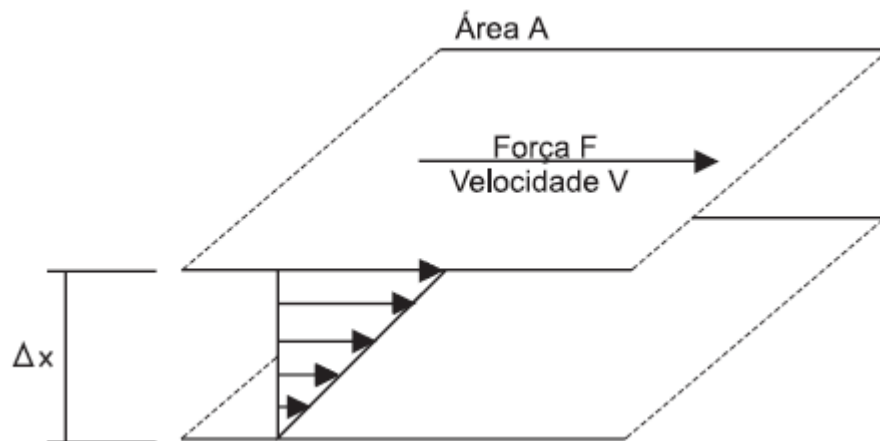
A palavra reologia, do grego “rheos” significa fluxo ou escoamento e é definida como o estudo da deformação e fluxo de materiais. Uma das técnicas para avaliar as propriedades de uma tinta é analisar o seu perfil reológico. Essas propriedades são uma medida de resposta mecânica da tinta a forças de tensão e pode auxiliar a definir suas características de desempenho. Algumas faixas de cisalhamento permitem avaliar propriedades de aplicação, tais como nivelamento e escorrimento (RODOLFO et al 2006). A reologia geralmente está associada a medida de viscosidade. Porém viscosidade é uma das propriedades dos materiais que pode ser analisada através do perfil reológico. Outras propriedades que podem ser avaliadas são a tensão limite de escoamento e avaliação de viscoelasticidade (FERRARI, 2016).

As propriedades reológicas de tintas são complexas devido a grande quantidade de matérias primas que podem ser usadas em sua composição. O estudo reológico pode prever propriedades viscoelásticas dos componentes envolvidos, podendo assim, obter fórmulas com o melhor custo benefício e com as características desejadas. Geralmente, as tintas apresentam baixa viscosidade (BOTELHO et al 2002).

Viscosidade é a medida da resistência de um fluido ao escoamento. A viscosidade para ser avaliada depende das condições de medida, como natureza do material, composição e temperatura. É definido como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. É uma medida da resistência interna ao fluxo devido ao atrito entre as camadas internas do fluido (RODOLFO et al 2006; FERRARI, 2016).

A figura 12 Apresenta dois planos, ao se manter fixo o plano inferior e movimentar-se o plano superior, um corpo ou fluido esteja entre eles sofrerá um tipo de deformação conhecido como cisalhamento.

Figura 12: Cisalhamento de um corpo entre dois planos paralelos.



Fonte: tecnologia do PVC

A tensão de cisalhamento (τ), Equação 1 corresponde a relação entre a força aplicada (F) para deformar o corpo e a área (A) de aplicação da mesma.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{Eq. 1}$$

A aplicação de uma força de cisalhamento sobre um corpo provoca uma deformação no mesmo. Essa deformação é maior na placa em movimento e igual a zero na região em contato com a placa imóvel, o que provoca um gradiente de deformação ao longo da folga entre as placas. Fluidos newtonianos apresentam viscosidade constante ao longo de toda a faixa de taxa de cisalhamento considerada. Fluidos como água, álcool e óleos apresentam este tipo de comportamento. Para fluidos pseudoplásticos, quanto maior é a taxa de cisalhamento imposto ao fluido, menor será a sua viscosidade. Esse comportamento ocorre em diversos tipos de plastissóis e típico de polímeros fundidos. O comportamento de fluidos dilatantes é o oposto do comportamento de fluidos pseudoplásticos. Quando maior é a taxa de cisalhamento, maior será a sua viscosidade. Esse comportamento é comum em alguns tipos de plastissóis (RODOLFO et al 2006).

Diferentes comportamentos reológicos podem ser observados na Figura 13. Para fluidos Newtonianos, o aumento da taxa de cisalhamento não aumenta a viscosidade do fluido, enquanto que em fluidos dilatantes, a sua viscosidade aumenta e para fluidos pseudoplástico a viscosidade diminuiu em função da taxa de cisalhamento.

Figura 13 – Ilustração dos comportamentos de fluidos newtoniano, dilatante e pseudoplástico



Fonte: Rodolfo et al (2006)

3.8 EQUIPAMENTO DISPERSOR TIPO COWLES

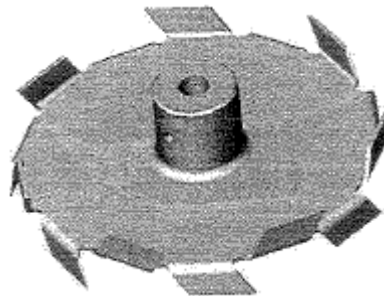
Conforme Fazenda (2005), dispersão e homogeneização não são sinônimos, pois condições de processo adequadas para uma mistura podem não ser

adequadas para a dispersão e vice-versa. Deste ponto de vista, tinta pode ser definida como uma dispersão de partículas de pigmentos em um veículo (resina) ao invés de uma simples mistura de pigmento e veículo. Mistura implica em agitação para homogeneização. Dispersão significa dissipar, ou seja, separar partículas até obter uma distribuição de partículas primárias cuja as áreas superficiais são relativamente grandes.

O objetivo de uma dispersão é quebrar os aglomerados mecanicamente, permitindo a mais completa umectação da superfície externa/interna de cada partícula de pigmento. Após os pigmentos serem umectados com uma boa dispersão, um bom aditivo dispersante deve prevenir o contato de partícula contra partícula evitando a floculação que é uma característica natural de reaglomeração dos pigmentos (PEREIRA, 2013; FAZENDA 2005; BYK 2017).

Um dos equipamentos utilizados na indústria de tintas para dispersar pigmentos em pasta é o dispersor de alta velocidade (conhecido como cowles). Cowles é basicamente um disco serrado com as bordas alternadas montado em um eixo de alta rotação verticalmente colocado em um tanque cilíndrico. O cowles tem esses formatos baseado na figura 14 que visam provocar efeitos especiais de atrito ou cavitação (BARBOSA, 2004).

Figura 14 – Haste tipo cowles



Fonte: Barbosa (2004)

O vórtice deve fazer com que partículas localizadas na superfície vão ao fundo antes de completar uma revolução no tanque de mistura. O tanque deve ser livre de placas defletoras e cantos vivos (BARBOSA, 2004). Conforme Fazenda (2005), experiências têm mostrado que a velocidade periférica da lamina de impulsão pode chegar a 20,3 m/s ou mais para uma dispersão satisfatória de pigmentos.

A partir de experiências práticas, pode se considerar que o disco dispersor é um equipamento híbrido, ou seja, consegue fazer duas ações de dispersão: impacto e atrito. Conclui-se que os dispersores de cowles tem chance de operar com maior eficiência se o atrito for considerado fator primário. A dispersão de pigmentos em uma base de moagem por atrito é atingida por fluxo laminar e qualquer ocorrência de turbulência prejudica o atrito e as partículas tendem a girar em torno delas ao invés de agredirem entre si (FAZENDA, 2005).

Quando a força de cisalhamento produzida no escoamento for baixa, camadas do líquido deslizam sobre si mesmas em ordem, caracterizando o fluxo laminar, porém, quando se aumenta a força de cisalhamento atinge-se um ponto crítico onde o fluxo laminar é vencido o movimento no líquido se torna caótico. Para saber se o fluxo é laminar ou turbulento, pode-se calcular o número de Reynolds expressa pela equação 2.

$$Re = \frac{v\rho x}{\eta} \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

v : velocidade (cm/s);

ρ : densidade (g/cm³);

η : viscosidade (poise);

x : distância que separa o disco dispersor do fundo do tanque (cm)

O sistema turbulento pode parecer melhor que o laminar, mas no regime turbulento, forma-se bolsões de materiais que não se dispersam e é no fluxo laminar que se garante uma dispersão mais efetiva pois promove o arraste de uma camada sobre a outra rompendo acúmulos de pigmento e separando-os (PEREIRA, 2013).

3.8.1 Potência em condições ideais

A potência requerida para um dispersor de alta velocidade pode ser calculada a partir da equação 3.

$$P = \frac{\eta w^2 R^2 v}{2x^2} \quad \text{Eq.3}$$

Onde:

P : Potência (ergs/s)

v : Volume (cm³)

w : Velocidade angular (radianos/s)

R : Raio do disco (cm)

x : Distância do fundo do tanque ao disco (cm)

η : Viscosidade (poises)

Conforme FAZENDA (2005), a equação 3 mostra que a potência colocada em um dispersor tipo disco de alta velocidade é proporcional a viscosidade da base de moagem e ao quadrado do raio do disco e inversamente proporcional ao quadrado da distância do fundo do tanque ao disco.

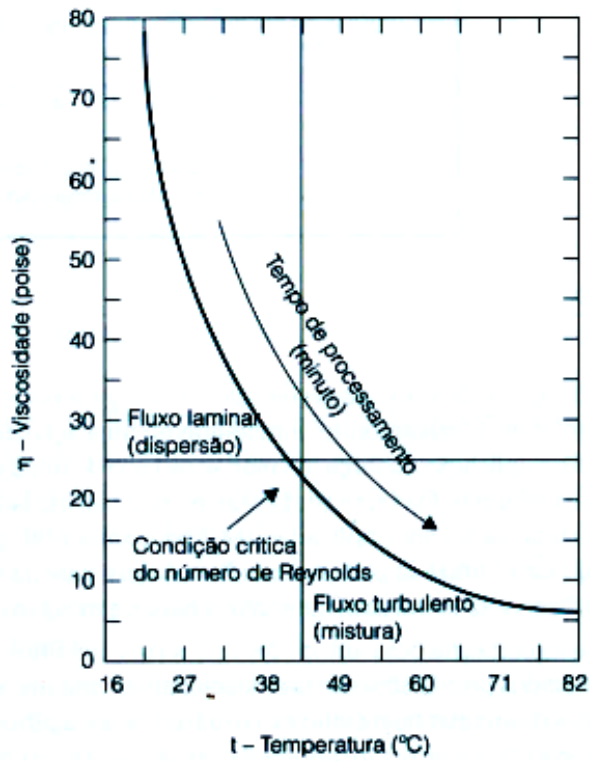
3.8.2 Efeito da temperatura durante a dispersão

O aumento da temperatura durante o processo em um dispersor é uma influência adversa e medidas como encamisamento com água fria são altamente benéficas.

A energia cinética é logo dissipada em calor, aumentando a temperatura no tanque. Um pequeno aumento de temperatura pode reduzir a viscosidade e a pasta de dispersão pode então entrar no regime turbulento que podem se converter em desperdício de tempo e energia. A dependência da temperatura, viscosidade e tempo de processamento é ilustrado na figura 15. O tempo de processamento tende a mover a curva para baixo, assim atingindo ponto sobre a curva que corresponde ao número crítico de Reynolds. Neste ponto é atingido o limite do fluxo laminar que é trocado pelo regime turbulento e a dispersão resulta em uma agitação.

O dispersor de alta velocidade é um dos mais simples, rápido e de menor custo dos equipamentos de dispersão de pigmentos em veículos convencionais. Tem a vantagem de ser empregado em todas as fases da preparação da tinta. É considerado um bom misturador e pode ser usado para preparar pré-misturas para carregamento do moinho de areia, moinho horizontal, moinhos coloidais.

Figura 15 – Aumento da temperatura/queda da viscosidade com o tempo de processamento.



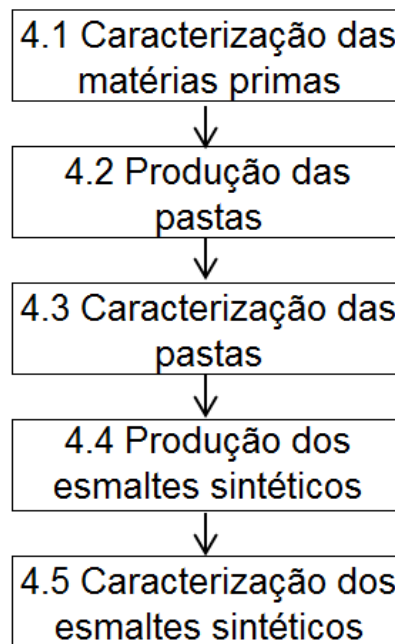
Fonte: Fazenda, 2005.

A maior desvantagem deste equipamento é dispersar mal ou pouco os aglomerados. Mesmo quando apenas uma pequena fração dos pigmentos está acima do tamanho, aglomerados duros ou contaminantes estranhos não são eficientemente dispersados.

4 METODOLOGIA

Para avaliar o comportamento de diferentes resinas alquídicas foram produzidos pastas por dispersão. As pastas produzidas foram caracterizadas durante o processo de dispersão e após a o término da mesma. As pastas produzidas também foram utilizadas na produção de esmaltes. Os esmaltes foram caracterizados para avaliar a influência das pastas contendo as diferentes resinas alquídicas. Os experimentos foram realizados no laboratório de pesquisa e desenvolvimento na empresa Resicolor Tintas. As principais etapas do procedimento experimental estão ilustradas na figura 16.

Figura 16 – Fluxograma das principais etapas desenvolvidas



(Fonte: do Autor)

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS

As resinas estudadas e suas caracterizações estão descritas na tabela 4. A resina R1 foi escolhida como resina de referência pois é atualmente utilizada na produção da Resicolor Tintas. Os resultados apresentados na tabela 4 foram fornecidos pela empresa Resicolor Tintas. Essas resinas foram escolhidas pois

apresentam viscosidade bastante variadas, o qual pode ser um fator impactante na produção de pasta.

Tabela 4: Caracterizações das resinas alquídicas estudadas

Resinas	Tamanho cadeia	Teor de sólidos (%)	IA ¹ (mgKOH/g)	Corte 40% raz ² (s)	Gel time (s) ³
R1	Média	55,2	13,5	26	40
R2	Longa	60,3	16,0	17	40
R3	Média	49,4	9,6	576	48
R4	Média	49,6	13,7	288	65
R5	Média	49,9	4,1	665	30

Fonte: do autor

1 - Índice de acidez: determina a quantidade de grupos carbonila presente no meio reacional, ou seja, fornece a quantidade de ácido que ainda pode reagir.

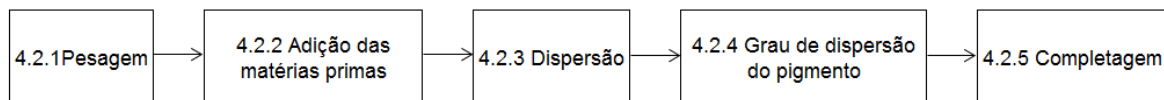
2 - É o tempo de viscosidade medida em copo Ford, fazendo-se uma diluição de 40% de raz na resina, cujo objetivo é verificar o comportamento da resina frente a uma diluição de solvente.

3 - É o tempo transcorrido após a mistura de componentes até a perda de fluidez, é um indicativo da reatividade do sistema e da massa molar do polímero.

4.2 PRODUÇÃO DAS PASTAS

Um fluxograma do processo da produção das pastas é apresentado na figura 17. Foram produzidas dois tipos de pastas, uma com pigmento de dióxido de titânio e outra com pigmento negro de fumo.

Figura 17 – Fluxograma das etapas de produção das pastas



(Fonte: do autor)

A codificação para a produção das pastas branca e preta está descrito na tabela 5. Ao total, foram produzidas 6 pastas brancas (PB) e 5 pastas pretas (PP). As pastas PB 2, PB 3, PP 2 e PP 3 foram produzidas a partir da mesma resina, onde variou-se o percentual de resina na sua formulação. As pastas PB 3 e PP 3

utilizaram 4% a menos da resina R2 em comparação a pasta PB 2 e PP 2. As pastas PB 1 e PP1 são as pastas escolhidas como referência.

Tabela – 5 Codificação das pastas produzidas

Pasta Branca		Pasta Preta	
Código	Resina utilizada	Código	Resina utilizada
PB 1	R1	PP 1	R1
PB 2	R2	PP 2	R2
PB 3	R2	PP 3	R2
PB 4	R3	PP 4	R3
PB 5	R4	PP 5	R4
PB 6	R5	-	-

Fonte: do autor

4.2.1 Pesagem

As matérias primas foram pesadas individualmente em uma balança da marca Adventure OHAUS com precisão de $\pm 0,01$ g conforme descrito nos procedimentos da Empresa Resicolor Tintas. As quantidades não podem ser divulgadas devido ao sigilo solicitado pela empresa.

4.2.2 Adição das matérias primas

As pastas foram preparadas em um dispersor de alta velocidade. A haste utilizada foi do tipo cowles. Adicionou-se primeiramente as resinas alquílicas a um béquer de 1 L tarado sobre a balança. Em seguida foram adicionados o dispersante e o solvente sob agitação a 1004 rpm. Para a pasta com o dióxido de titânio, foi adicionado anti decantante, pois este pigmento é denso e tem a tendência de decantar durante a estocagem. Em seguida, foram adicionados os pigmentos para começar o processo de dispersão.

4.2.3 Dispersão

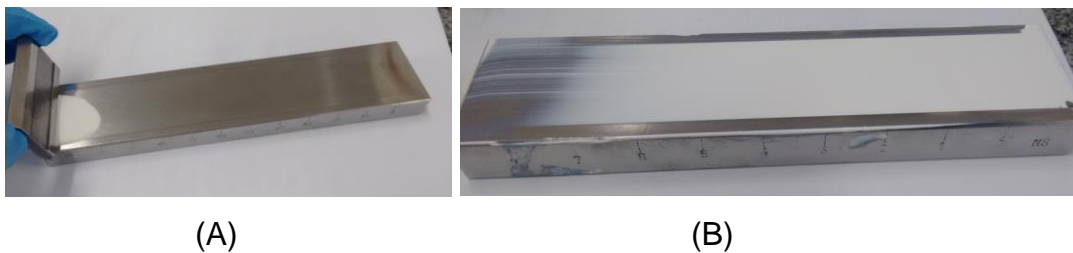
Tanto as pastas produzidas com pigmento dióxido de titânio como o pigmento negro de fumo foram dispersadas a uma velocidade de 1715 rpm por um

período de 30 minutos. Mediu-se o grau de dispersão do pigmento conforme será descrito no item 4.2.4. Em seguida, foram adicionadas esferas de zircônia com diâmetro médio de 2 mm para auxiliar o processo de dispersão, realizando-se o acompanhamento do grau de dispersão da pasta de 30 em 30 minutos até os mesmos atingirem o grau de dispersão 7 na escala HEGMAN.

4.2.4 Grau de dispersão do pigmento

Para medir o grau de dispersão do pigmento, utilizou-se um grindometro da marca TKBE modelo G18 47/04. Colocou-se pasta na extremidade mais funda da ranhura conforme figura 18 (A), e com o auxílio do cursor, a pasta foi estendida ao longo da ranhura num movimento uniforme figura 18 (B). Imediatamente leu-se o grau de dispersão olhando para o grindometro num ângulo de 20 a 30 graus. O grau de dispersão em escala Hegman corresponde ao local onde se começa a observar uma certa frequência de agregados de pigmentos (Procedimento baseado em FAZENDA, 2005 pag 959 a 962). A tabela 6 apresenta a conversão da escala Hegman para μm .

Figura 18 – Leitura do grau de dispersão do pigmento



Fonte: do autor

Tabela – 6 Conversão de Hegman para μm

Hegman	μm
0	100
1	90
2	75
3	60
4	50
5	35
6	25
7	10
8	1

Fonte: do autor

4.2.5 Completagem

Após as pastas atingirem o grau de dispersão 7 na escala Hegman durante a dispersão, foram adicionados matérias primas finais, como anti pele, resina e solvente, sendo estes dispersados por mais 5 minutos. Em seguida, as pastas foram filtradas para separar as esferas com o auxílio de uma peneira de abertura de 0,5 mm e então as pastas foram caracterizadas.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS

4.3.1 Viscosidade

Para medir a viscosidade, as pastas foram transferidas para um béquer de 250 mL. Com auxílio de um banho Maria a temperatura foi ajustada para $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ e em seguida a viscosidade foi medida no equipamento tipo Stormer marca Brookfield KU-2 conforme NBR

4.3.2 Análise colorimétrica das pastas

Para avaliar a colorimetria das pastas produzidas com pigmento negro de fumo, pesou-se 100 g de esmalte de base branca e adicionou-se 1 g da pasta negro de fumo em béquer de 250 mL. Misturou-se por um período de 2 minutos em um agitador mecânico, haste tipo cowles rotação 1000 rpm. Em seguida, a tinta foi aplicada em papel do tipo leneta com o auxílio de um extensor de 200 μm .

Para a pasta produzida com dióxido de titânio, foi preparado uma mistura entre base incolor (mistura prévia de resina de completagem, solvente e aditivos), as pastas produzidas e secante (aditivo para acelerar a secagem da tinta). Esta mistura foi agitada por um período de 2 minutos em um agitador mecânico, rotação 1000 rpm. Em seguida, foi pesado 100 g desta mistura e adicionado 1 g de pigmento azul, agitado em um agitador mecânico, rotação 1000 rpm. Por fim, foram estendidos em cartela do tipo leneta com o auxílio de um extensor de 200 μm . Logo após a sua aplicação, realizou-se o teste de Rub out que consiste em esfregar o dedo em uma pequena área para verificar se vai ocorrer diferença de tonalidade.

Após a secagem em temperatura ambiente por 24 horas, foram realizadas as leituras em um espectrofotômetro da marca X-Rite, conforme norma ANBT NBR 15077:2004. A pasta PB1 foi utilizada como padrão de referência para as pastas brancas e pasta PP1 foi escolhida como padrão de referência para as pastas pretas

4.3.3 Estabilidade acelerada

Para cada pasta produzida, foram separadas duas amostras. Uma amostra ficou em laboratório a temperatura ambiente e a outra amostra foi colocada em estufa a temperatura de $60,0 \pm 1^\circ\text{C}$ para avaliar a sua estabilidade de 7 em 7 dias em um ciclo de 28 dias. O ensaio de estabilidade acelerada tem como objetivo prever o que ocorrerá durante o envelhecimento e estocagem da pasta no ambiente. Após retirar as pastas da estufa a cada 7 dias, avaliou-se a viscosidade, grau de dispersão e análise colorimétrica das pastas produzidas com negro de fumo e dióxido de titânio.

4.4 PRODUÇÃO DOS ESMALTES

A partir das pastas brancas produzidas, foram produzidos 6 esmaltes A e 6 esmaltes B. Primeiramente, pesou-se a base incolor (mistura prévia de resina, solvente e aditivos) e a resina de completagem. Para o esmalte A, a resina utilizada foi a R1 e para o esmalte B, a resina utilizada foi a R2. Em seguida, pesou-se as pastas brancas. A mistura foi colocada sob agitação a velocidade de 1000 rpm por 10 minutos. Foram adicionados em seguida o solvente, e aditivos anti pele, secante e biocida misturando-se por mais 10 minutos.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DOS ESMALTES

Os esmaltes foram caracterizados pela medição do poder de cobertura e brilho.

4.5.1 Poder de cobertura

Para medir o poder de cobertura, usou-se um extensor automático de

aplicação, da marca TKB Erichsen e o extensor de 75 μm . O papel do tipo leneta 3 B foi colocado sobre a pista do extensor e ligado a bomba de vácuo para nivelar o papel. Em seguida, foi colocada tinta em cima da tarja preta do papel do tipo leneta, colocado uma peça de metal com massa de 940 g em cima do extensor e acionado o equipamento para o extensor deslizar sobre o papel e fazer a aplicação da tinta. Em seguida, os papéis foram colocados em laboratório com temperatura de 25°C e após 24 horas o poder de cobertura foi medido com o auxílio do espectro fotômetro da marca X – Rite. Foram realizados três estendidos para cada amostra e 3 leituras do poder de cobertura para cada estendido conforme norma ABNT NBR 15314:2005..

4.5.2 Determinação de Brilho

Os esmaltes A foram aplicados com o auxílio do extensor de 75 μm em uma superfície de vidro e secados a temperatura ambiente por 24 horas. Após a secagem total da tinta foi medido o brilho em 3 pontos, sendo apresentados a média dos valores em unidades de brilho (U_b) com o auxílio do equipamento da marca BYK Gardner micro TRI – gloss num ângulo de 20 graus. Os esmaltes A são considerados brilhantes, conforme norma ABNT NBR 15299:2012.

5 APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1 RESULTADOS PASTA BRANCA

5.1.1 Dispersão da pasta de pigmento

Durante a produção das pastas e dispersão do pigmento, realizou-se o acompanhamento do grau de dispersão do pigmento (GDP). Para a pasta branca, o pigmento utilizado foi o dióxido de titânio. Conforme tabela 7, após 30 minutos de dispersão, todas as pastas apresentaram praticamente o mesmo desempenho referente a dispersão do dióxido de titânio apresentado GDP de 6 a 6,5. Ao adicionar as esferas de zircônia, conseguiu-se aumentar o GDP das pastas com mais 30 minutos de dispersão. As pastas que se destacaram mais foram as PB2 e PB3 que apresentou GDP acima de 8 H enquanto as demais se fixaram em 7 H. As pastas PB2 e PB 3 foram produzidas a partir da mesma resina (R2). A resina R2 é classificada como cadeia longa e possui em sua composição maior teor de óleo. O teor de óleo pode ter contribuído para uma maior umectação e uma consequente maior GDP (FAZENDA, 2005).

O GDP igual ou superior a 7 representa uma boa dispersão do pigmento na pasta.

Tabela – 7 Valores de GDP para a dispersão da pasta branca

Pasta Branca	GDP após 30 minutos de dispersão (H)*	GDP após 30 minutos de dispersão com esferas (H)*
PB1	6	7
PB2	6	8
PB3	6,5	8
PB4	6	7
PB5	6	7
PB6	6,5	7

Fonte: do autor

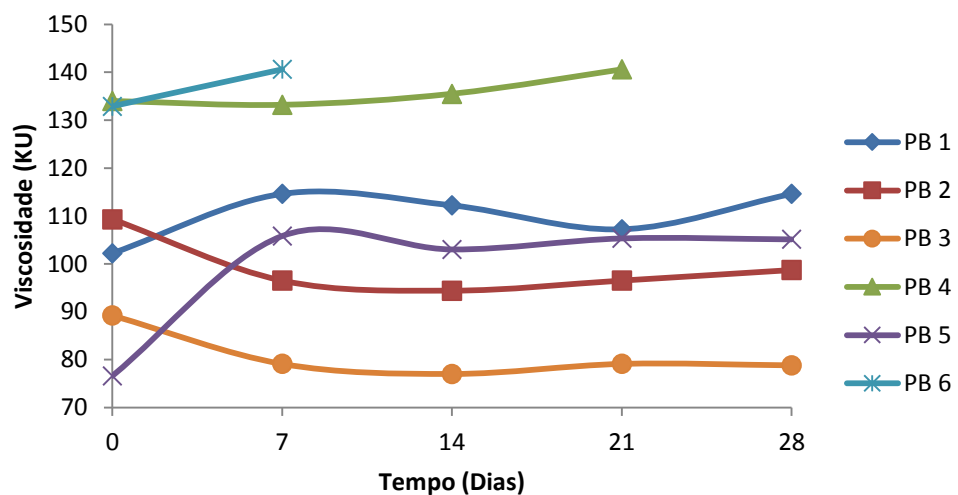
*Desvio padrão 0,5 H

5.1.2 Estabilidade

O acompanhamento da medida de viscosidade ao longo do tempo das

pastas é importante para verificar se a pasta sofre grandes modificações em sua reologia, pois as tintas devem permanecer com suas propriedades reológicas o maior tempo possível. Ao adicionar as pastas em estufa a 60°C, tem como objetivo acelerar e avaliar a sua degrabilidade ao longo do tempo. As pastas devem ter viscosidade ideal quando produzidas para facilitar o bombeamento das mesmas. A figura 19 apresenta os dados da viscosidade das pastas em função do tempo de estabilidade.

Figura 19 – Viscosidade das pastas brancas em função do tempo de estabilidade



Fonte: do autor

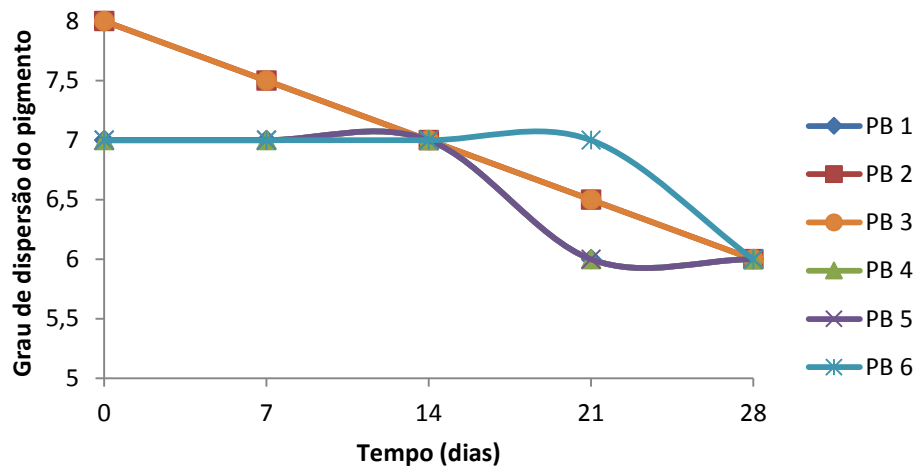
Na formulação das pastas, a única variável que foi mudada foram as resinas conforme tabela 5. Devido a isso, as pastas PB4 e PB6 apresentaram uma viscosidade consideravelmente maior que as demais pastas. As resinas R3 e R5 usadas nas as pastas PB4 e PB6, apresentaram uma viscosidade de corte 40% de raz maior que as resinas usadas nas outras pastas conforme tabela 4.

A medida de viscosidade das pastas PB4 e PB 6 foram analisadas até o dia 21° e 7° pois ultrapassaram o limite de leitura do viscosímetro que vai até 140,9 KU. A pasta PB1, de acordo a figura 19 aumentou a sua viscosidade ao 7° dia de estabilidade, e após se manteve praticamente constante ao longo do tempo de estabilidade. As pastas PB 2 e PB 3 apresentaram o mesmo perfil de viscosidade ao longo do tempo de estabilidade. Foram produzidas a partir da mesma resina, só que a pasta PB 3 foi produzida com um percentual de 4% menor e apresentou viscosidade menor que a pasta PB2. Houve uma diminuição nas suas viscosidades

ao 7º dia e que após se manteve também praticamente constante. A pasta PB 5 foi possível observar um aumento considerável na viscosidade ao 7º dia e que após, se manteve praticamente estável.

Também foi realizado o acompanhamento do GDP das pastas brancas em função do tempo. Analisando-se a figura 20, percebe-se que as pastas tiveram uma pequena diminuição no seu GDP.

Figura 20 - GDP das pasta brancas em função do tempo



Fonte: do autor

As pastas PB 2 e PB 3 tiveram o mesmo comportamento e maior variação de GDP, de 8 H para 6,5 H. Nas demais pastas produzidas não houve grandes variações de GDP. As pastas PB 1, PB 4, PB 5 apresentaram o mesmo GDP até o dia 14º de estabilidade, ao 21º dia, houve uma diminuição no GDP e que se manteve constante até o 28º dia. Já a PB 6 manteve o seu GDP constante até o 21º dia e que após o 28º dia caiu para 6 H. A diminuição do GDP das pastas pode estar associado a formação de pequenos aglomerados de pigmento, o qual é uma característica natural dos mesmos (BYK, 2017). Vale destacar que as pastas tiveram perfis diferentes de GDP ao longo do tempo de estabilidade, porém após 28 dias todos apresentaram o mesmo GDP.

5.1.3 Análise colorimétrica das pastas brancas

Na análise colorimétrica é realizada uma comparação entre duas tintas. Este método serve para verificar as diferenças entre as tintas, tais como poder de cobertura e diferenças de tonalidade. Para as pastas brancas, o padrão de referência escolhido foi a pasta PB 1. Devido as pastas brancas apresentarem pouca variação de GDP, a análise colorimétrica foi realizada nos 21° e 28° dias. Para a avaliação desta análise, foi preparado uma mistura entre base incolor, pasta branca e adicionado pigmento azul, sendo feitos os estendidos no papel tipo leneta.

A tabela 8 apresenta os dados da análise colorimétrica (poder tintorial) da pasta branca. A pasta de referência escolhida foi a PB 1. O poder tintorial é uma propriedade que cada corante tem de conferir mais ou menos cor.

Analisando-se a tabela 8, verifica-se que todas as pastas produzidas apresentaram valores acima de 100, ou seja, apresentaram tons mais escuros em relação a pasta PB 1. Isto pode estar associado que a pasta de referência (PB 1) conseguiu dispersar melhor o pigmento e portanto o branco proveniente do dióxido de titânio está tingindo mais que o azul. Porém não foi percebido durante a produção e estabilidade uma melhor GDP em relação a outras pastas. Essas diferenças podem estar relacionadas a alguma variável que não foi estudada neste trabalho. As pastas PB 2 e PB 3 apresentaram comportamento semelhantes pois foram produzidas a partir da mesma resina.

Tabela 8 – Análise colorimétrica da pasta branca – Poder de tingimento

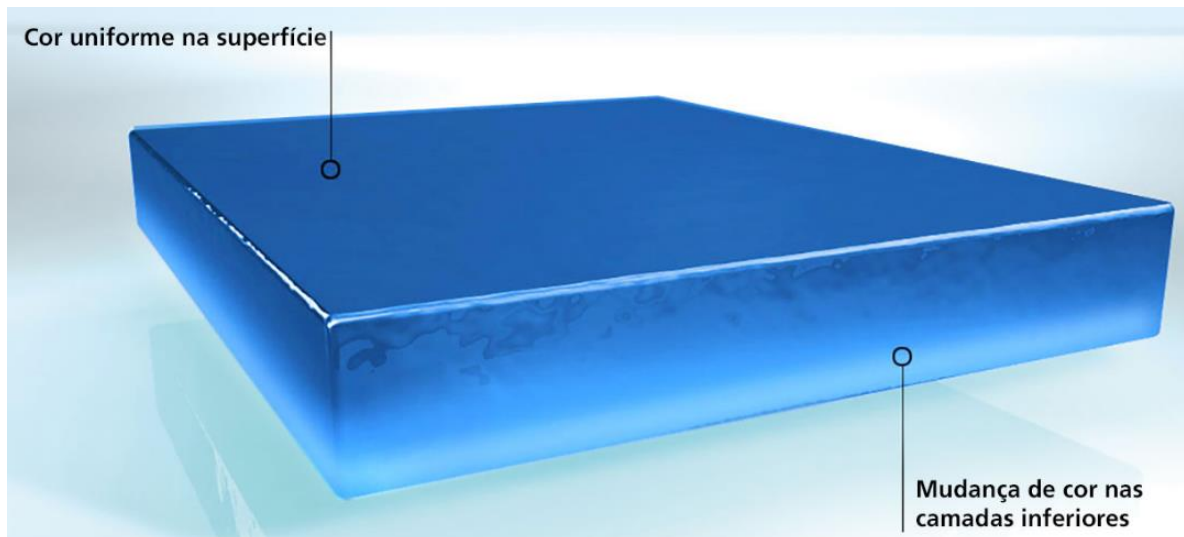
Pasta	Dia 1°	Dia 21°	Dia 28°
PB 1	100±0,0	100±0,0	100±0,0
PB 2	103,2±0,2	105,0±0,4	102,9±0,1
PB 3	103,2±0,3	105,7±0,2	103,5±0,2
PB 4	101,0±0,1	110,0±0,1	108,0±0,6
PB 5	106,5±0,1	107,1±0,2	105,8±0,3
PB 6	102,9±0,2	108,1±2,6	120,5±0,1

Fonte: do autor

Após a aplicação da tinta na cartela leneta e secagem da mesma, é difícil a visualização e comparação de tons devido a limitação do olho humano. As duas coisas a ser analisadas são a diferença de tonalidade e o teste de Rub Out. Idealmente, espera-se que o pigmento esteja distribuído uniformemente na tinta.

Quando esta tinta é perturbada ao se fazer o teste de Rub Out, os pigmentos se separam uns dos outros, o que pode provocar alterações na cor da tinta. Este defeito é conhecido como flutuação ou flotação, termo mais comumente usado. O teste de Rub out tem como objetivo verificar se o pigmento está bem distribuído na tinta. Uma das causas deste defeito está relacionada a fluidez na secagem do filme da tinta. Após realizar o teste de Rub Out, é possível verificar se ocorre o defeito de flutuação. Quando este defeito aparece, a diferença de cor e tonalidade é evidente entre a área esfrega e a superfície lisa. A figura 21 apresenta um caso típico do defeito de flotação, ao se fazer o teste de Rub Out, a área esfregada irá apresentar um azul mais claro em comparação a cor na superfície da tinta.

Figura 21 – Diferença de cor em uma tinta com defeito de flotação



Fonte: BYK, 2017.

Analisando-se a figura 22, percebe-se que a pasta PB5 apresentou um tom mais escuro em comparação a pasta de referência PB1. A diferença entre a pasta PB4 e PB 1 é praticamente inexistente a olho nu. Nenhuma pasta nesta aplicação apresentou o defeito de flutuação.

Figura 22 – Aplicação das pastas ao 1º dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

A figura 23 apresenta os estendidos das pastas PB6, PB1 e PB3. Verifica-se que a pasta PB3 apresentou um tom mais escuro que a pasta PB1 e que as pastas PB6 e PB 3 estão muito parecidas. Nenhuma dessas pastas apresentaram o defeito de flutuação.

Figura 23 – Aplicação das pastas ao 1º dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

A figura 24 apresenta os estendidos das pastas PB 1 e PB 2. Observa-se que não há diferenças significativas e não apresentaram defeito de flutuação.

Figura 24 – Aplicação das pastas ao 1º dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Após a retirada das pastas da estufa a uma temperatura de 60°C para avaliação da estabilidade, repetiram-se os ensaios realizados ao dia 1º. Analisando-se a figura 25, percebe-se que a pasta PB2 apresenta um tom mais escuro que a pasta PB1, porém, não apresentam o defeito de flutuação.

Figura 25 – Aplicação das pastas 21º dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Conforme figura 26, observa-se que as pastas não apresentaram o defeito de flutuação e que a pasta PB 4 e PB5 apresentaram tom mais escuro em relação a pasta PB1.

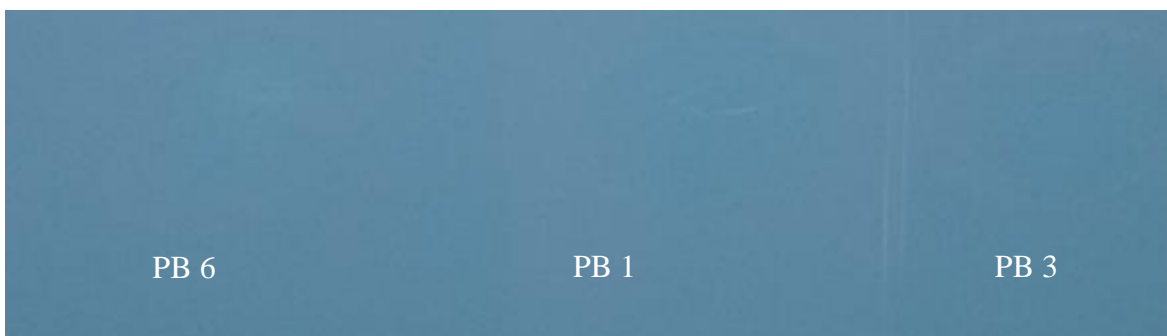
Figura 26 – Aplicação das pastas 21º dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Verifica-se que na figura 27, as pastas PB 3 e PB 6 apresentaram tons mais escuro que a pasta PB1 e que não houve defeito de flutuação.

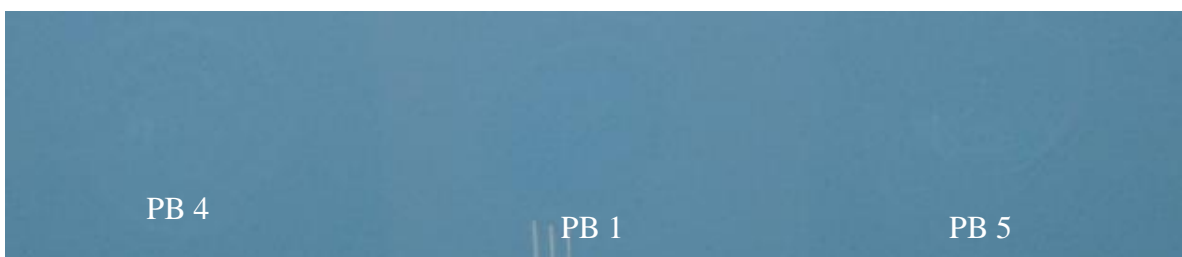
Figura 27 – Aplicação das pastas 21º dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Após completar o ciclo de 28 dias, foram feitos os estendidos e realizado a análise colorimétrica. Analisando-se a figura 28, percebe-se que as pastas PB 4 e PB 5 apresentaram tonalidade mais escuro que a pasta PB 1 e que não houve o defeito de flutuação.

Figura 28 – Aplicação das pastas 28º dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Observa-se que na figura 29, a pasta PB 6 apresentou tonalidade mais escura a pasta PB1 e as pastas PB1 e PB 3 apresentaram tonalidades semelhantes. Não percebeu-se o defeito de flutuação.

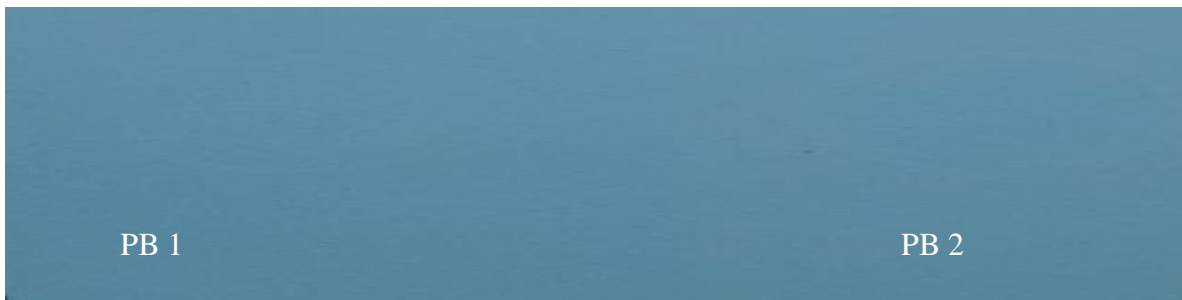
Figura 29 – Aplicação das pastas 28° dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Observa-se que na figura 30, não é possível perceber tonalidades diferentes entre as pastas PB 1 e PB2 e não houve o defeito de flutuação.

Figura 30 – Aplicação das pastas 28° dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

5.1.4 Poder de cobertura dos esmaltes

O poder de cobertura de uma tinta está relacionado com a capacidade de cobrir ao máximo sem aparecer o substrato. Analisando-se a tabela 9, verifica-se que ao produzir os esmaltes a partir das pastas brancas, não houve diferenças significativas em relação ao poder de cobertura. Percebe-se que as diferenças de viscosidade e GDP não influenciaram no poder de cobertura das resinas avaliadas.

Tabela 9 – Resultados de poder de cobertura dos esmaltes A e B

Pasta	Esmalte A	Esmalte B
PB 1	84,8 ±0,9	84,9±1,0
PB 2	85,2 ±1,2	85,3±0,4
PB 3	84,5 ±0,7	85,0±0,7
PB 4	84,9 ±0,6	85,5±0,2
PB 5	84,5 ±0,8	85,6±1,5
PB 6	85,0 ±0,5	84,7±1,0

Fonte: do autor

5.1.5 Brilho

O brilho de uma tinta está relacionada a quantidade de pigmento em sua formulação. Tintas brilhantes apresentam pouca quantidade de pigmento e tintas foscas ou sem brilho apresentam quantidades maiores de pigmentos. Uma tinta muito brilhante, por exemplo, com cerca de 98 unidades de brilho, apresenta 9,8% do brilho de um espelho perfeito, assim, um espelho apresentaria 1000 unidades de brilho (FAZENDA, 2005). O esmalte A produzido a partir das pastas brancas é classificada como tinta de alto brilho.

Analisando-se a tabela 10, percebe-se que o esmalte imobiliário produzido a partir das pastas não apresentaram diferenças significativas de brilho.

Tabela 10 – Resultados de Brilho para os Esmaltes A

Pasta	Brilho (20 graus)
PB 1	81,5±0,4
PB 2	81,6±0,6
PB 3	81,8±0,4
PB 4	82,4±0,5
PB 5	81,0±0,1
PB 6	81,5±0,2

Fonte: do autor

5.2 RESULTADOS DAS PASTAS PRETAS

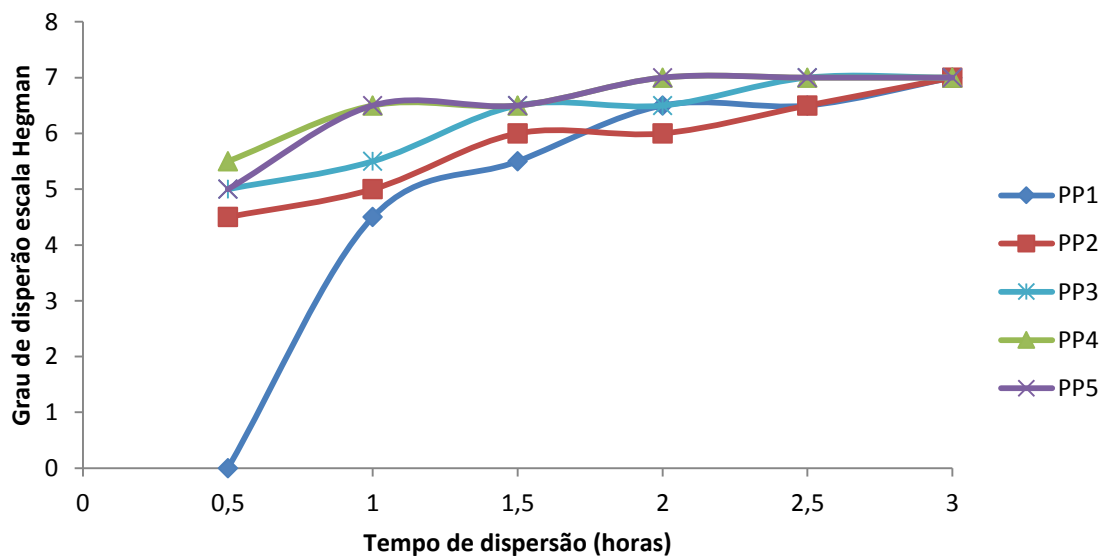
5.2.1 Dispersão da pasta de pigmento

Para a pasta produzida com o pigmento de negro de fumo, que é um pigmento mais difícil de dispersar devido as suas características de ser orgânico, o tempo total de dispersão foi de 30 minutos. Todas as pastas apresentaram GDP 0

na escala Hegman, ou seja, praticamente não houve a dispersão do pigmento na pasta. Esse tempo de 30 minutos é importante para a mistura umectar o pigmento e expulsar os gases presos nos poros dos pigmentos. Foi necessário adicionar esferas de zircônia para auxiliar a dispersão e este processo durou mais 3 horas até chegar em 7 na escala Hegman. Analisando-se a figura 31, percebe-se que as pastas tiveram diferentes comportamentos durante a dispersão, sendo que a pasta da PP1, apresentou GDP igual a 0 com 30 minutos de dispersão enquanto as outras pastas apresentaram um desempenho inicial melhor. O motivo das pastas produzidas com as resinas PP2, PP3, PP4 e PP5 apresentar este desempenho inicial melhor podem estar associados com uma umectação mais eficiente da resina no pigmento, o qual facilitou a dispersão do pigmento negro de fumo, pois as resinas R2, R3, R4 e R5 são consideradas de cadeia longa e apresentam mais de 55% de óleo em sua composição, o que facilita a umectação da resina no pigmento (FAZENDA, 2005). Porém este ganho inicial no GDP não foi suficiente para diminuir o tempo total de dispersão pois todas as pastas tiveram que ser dispersadas até 3 horas para se chegar em um GDP 7 H. Após 30 minutos de moagem, as pastas PP2, PP3, PP4 e PP 5 apresentaram um perfis parecidos de moagem ao longo do tempo.

Após 1 hora de moagem, a Pasta PP 1 apresentou GDP de 4 H e foi crescendo quase linearmente até atingir GDP de 7 H com 3 horas de moagem.

Figura 31 – Grau de dispersão da pasta preta em função do tempo de dispersão

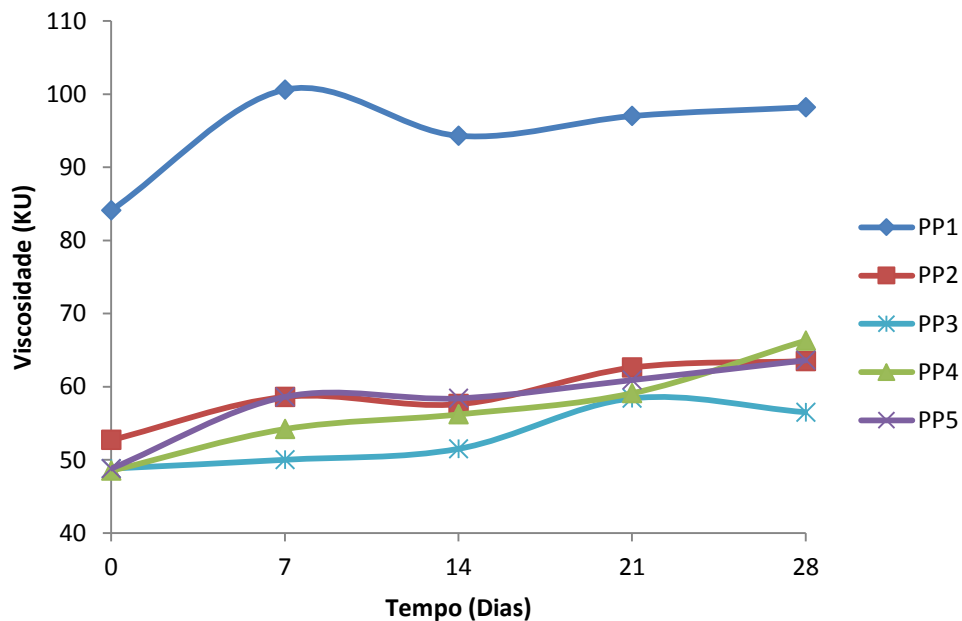


Fonte: do autor

5.2.2 Estabilidade

Analisando-se a figura 32, percebe-se que todas as pastas pretas produzidas com o negro de fumo apresentaram viscosidades semelhantes, exceto para a pasta PP1, que apresentou viscosidade relativamente maior. Observa-se que a pasta PP1 teve um aumento na sua viscosidade ao 7º dia, e que ao 14º dia houve uma queda na sua viscosidade e após, se manteve praticamente constante até o 28º dia. As pastas PP2, PP3, PP4 e PP5 apresentaram comportamentos semelhantes, suas viscosidades aumentaram em função do tempo de estabilidade até o 28º dia.

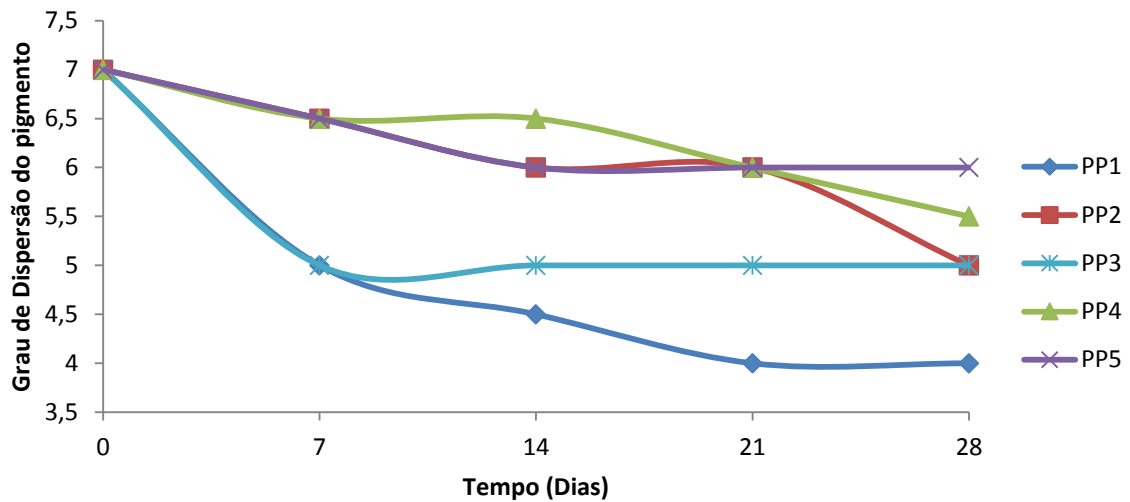
Figura – 32 Viscosidade das pastas pretas em função do tempo



Fonte: do autor

Foi realizado o acompanhamento do GDP em função do tempo de estabilidade. Analisando-se a figura 33, percebe-se que a pasta PP1 apresentou uma queda no seu GDP em função do tempo de estabilidade, caiu de 7 para 5H após o 7º dia, e seguiu caindo quase linearmente até o 28º dia apresentando GDP igual a 4,5 H.

Figura 33 – GDP da pasta preta em função do tempo

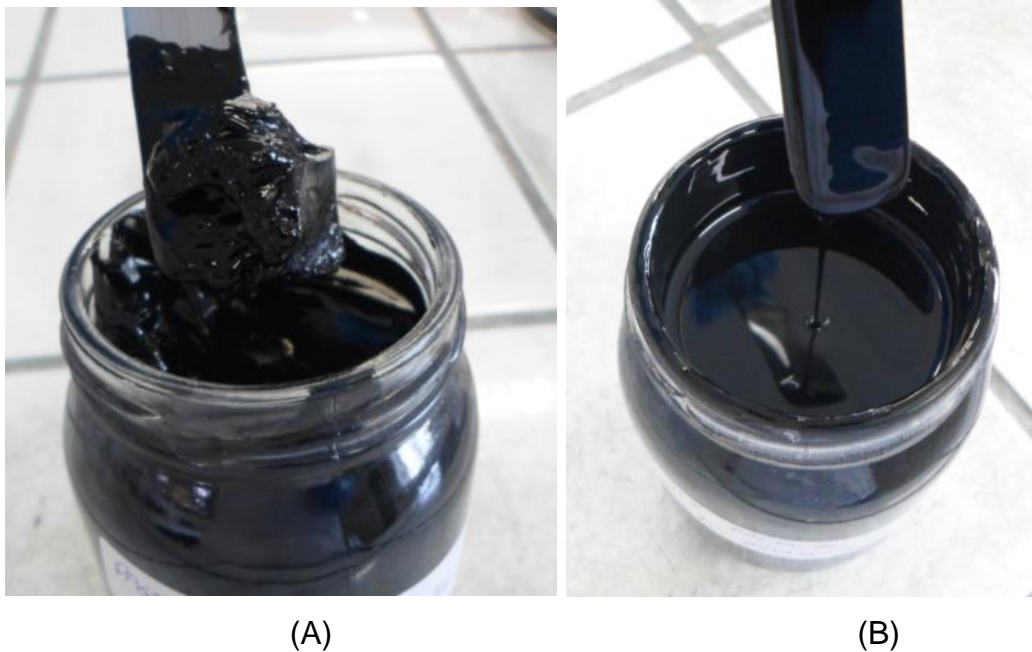


Fonte: do autor

A pasta PP 3 apresentou queda no seu GDP de 7 para 5H após o 7° dia e que se manteve constante ao longo do tempo de estabilidade. Já as pastas PP2 e PP 5 apresentam perfil semelhante até o 21° dia, porém ao 28° dia, a pasta PP2 caiu para o GDP para 5H enquanto que a pasta PP5 se manteve constante. A pasta PP4 apresentou perfil de queda no seu GDP, caiu de 7 para 6,5 ao 14° dia e após caiu até o 28° dia.

O aumento da viscosidade da pasta PP1 conforme figura 32 em função do tempo de estabilidade pode estar atrelado a diminuição do GDP e gelatinação do mesmo. A figura 34 apresenta o aspecto gelatinado da pasta PP1 que pode estar relacionada a uma floculação das partículas de pigmento o que pode explicar a diminuição no seu GDP. As partículas de pigmento neste caso entram em contato direto uma com as outras e só podem ser separadas novamente por forças de cisalhamento consideráveis. Já a pasta PP3, apresentou também um aspecto gelatinoso ao se abrir o pote a partir do 14° dia, porém, com uma leve agitação do mesmo, a pasta PP3 voltou ao seu aspecto normal e este fato aparentemente não afetou significativamente a sua viscosidade em função do tempo. Conforme BYK (2017), as moléculas de aditivo fazem as partículas de pigmento formarem uma rede, ou seja, não existe nenhum contato direto entre as partículas de pigmento. Esses floculados “controlados” são facilmente separados através de baixas forças de cisalhamento.

Figura 34 – Aspecto gelatinoso da pasta PP1 (A) e aspecto normal da pasta PP2 (B)



Fonte: do autor

5.2.3 Análise colorimétrica das pastas pretas

Para a análise colorimétrica das pastas pretas, foi feita uma mistura de 1% da pasta preta em esmalte branco. A pasta de referência escolhida foi a PP 1. Valores acima de 100 representa uma coloração mais escura em relação ao padrão. Por exemplo, a pasta PP 2 ao 1° dia apresentou poder de tingimento 112,0, ou seja, está tingimento 12% a mais que a referência.

Analisando-se a tabela 11, verifica-se que os valores de tonalidade avaliados ao 1° dia foram maiores que a referência (PP1) e portanto apresentaram tons mais escuros. Porém, verificando-se as figuras 35 e 36, percebe-se que as pastas PP 2, PP 3 e PP 5 apresentaram o defeito de flotação no teste de Rub Out. Este defeito está relacionado com a migração do pigmento a superfície. Isto é percebido quando a área esfregada apresenta uma coloração diferente da superfície da tinta lisa. Esta migração do pigmento é um indicativo de mal dispersão do pigmento (BYK, 2017). Ao 7° dia, percebe-se que houve uma queda das pastas testes em relação ao padrão, pois a pasta PP 1 aumentou a sua tonalidade ficando mais escuro conforme figura 37 quando comparada com a sua gêmea que ficou em ambiente. Após o 14° dia, verificou-se que não houve diferença entre a pasta PP 1 do 7° ao 14° dia. Já as pastas PP 2 e PP 4 apresentaram tonalidade mais escura e

as pastas PP 3 e PP 5 apresentaram tonalidade mais clara. Ao 21°, percebeu-se que as pastas PP 2, PP 3 e PP 4 apresentaram tonalidades mais clara em comparação a pasta PP 1 e que a pasta PP 5 apresentou semelhanças. Por fim, ao 28°, as pastas PP 2, PP 3 e PP 4 apresentaram tonalidade mais clara que a pasta PP 1 e semelhanças com a pasta PP 5.

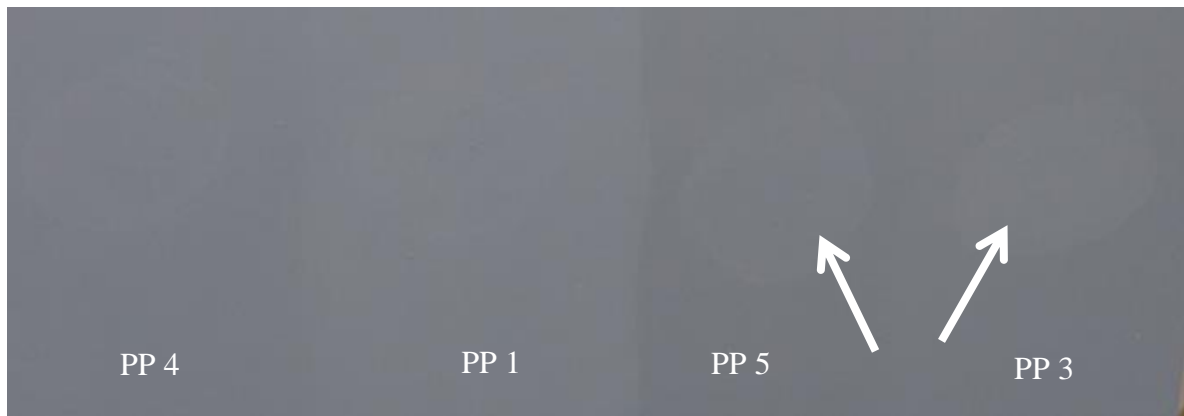
Tabela 11 Análise colorimétrica das pastas pretas – Poder de tingimento

Pasta	Dia 1°	Dia 7°	Dia 14°	Dia 21°	Dia 28°
PP 1	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0
PP 2	112,0±0,2	100,0±0,2	108,2±0,3	98,2±0,4	97,7±0,2
PP 3	108,7±0,2	98,2±0,1	95,5±0,2	99,4±0,4	96,9±0,2
PP 4	105,3±0,3	99,7±0,3	103,1±0,2	94,74±0,3	97,7±0,3
PP5	112,8±0,3	97,9±0,4	98,51±0,2	100,15±0,3	101,1±0,3

Fonte: do autor

A figura 35 apresenta a aplicação das pastas ao 1° dia.. As pastas PP5 e PP3 apresentaram tonalidade mais escura que a PP1. Percebe-se também que as pastas PP5 e PP 3 apresentaram o defeito de flutuação no teste de Rub Out.

Figura 35 – Aplicação das pastas 1° dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Conforme figura 36, verifica-se que houve diferença entre as pastas, sendo a pasta PP 2 mais escura que a pasta PP1, percebe-se também que a pasta PP2 apresentou uma leve diferença de tonalidade entre a área esfregada e a superfície lisa, apresentando o defeito de flutuação.

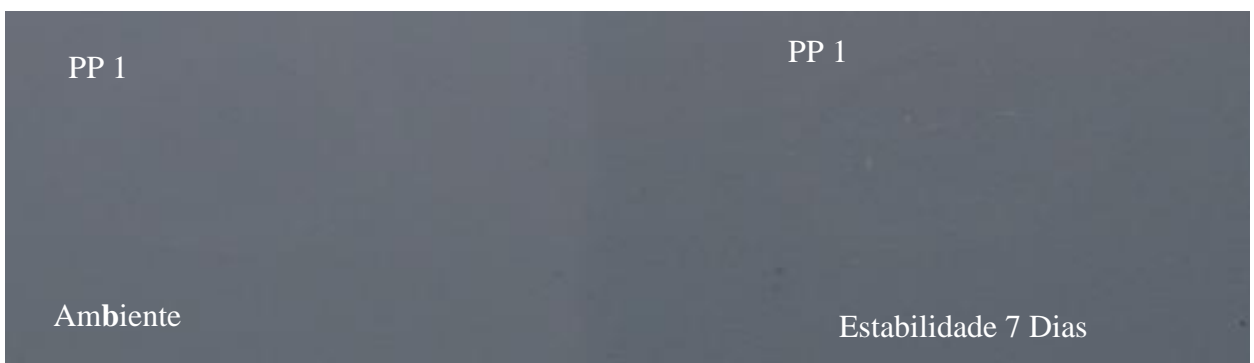
Figura 36 – Aplicação das pastas 1° dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

A figura 37 apresenta a aplicação da pasta PP 1 da pote que ficou em laboratório a temperatura ambiente e o pote que ficou na estabilidade após 7° dias. Percebe-se que a aplicação da pasta PP1 que ficou na estabilidade apresentou tonalidade mais escura que a pasta PP1, porém ambas as aplicações não apresentaram o defeito de flutuação. O fato da pasta PP1 que ficou na estabilidade apresentar tonalidade mais escura pode estar associado a uma melhor umectação da resina no pigmento devido a temperatura da estufa estar a 60° C e portanto o pigmento vai tingir mais, dando o aspecto mais escuro.

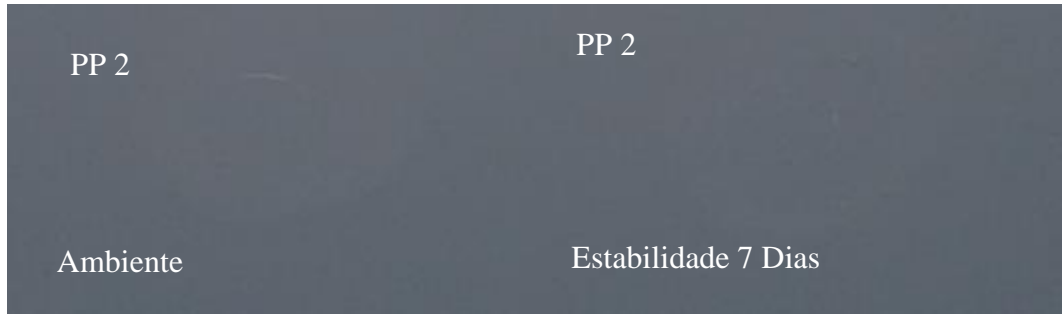
Figura 37 – Aplicação das pastas ao 7° dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

A figura 38 apresenta a aplicação da pasta PP2 do pote que ficou em laboratório e do pote que ficou na estabilidade a temperatura de 60°C. Percebe-se que não houve diferenças de tonalidades, sendo a pasta PP 2 e ambas apresentaram leve defeito de flutuação.

Figura 38 – Aplicação das pastas ao 7º dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

As demais pastas, PP3, PP 4 e PP5 não apresentaram diferenças de tonalidades do pote que ficou em laboratório e do pote que ficou na estufa.

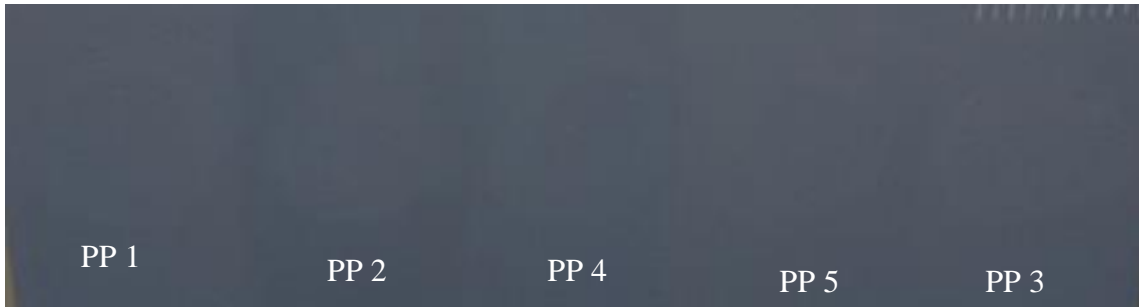
Os estendidos das pastas ao 7º dia percebe-se que a pasta PP2 apresentou defeito de flutuação, enquanto as demais não o apresentaram, sendo a pasta PP 2 mais escura que a pasta PP 1 e a demais estão semelhantes em relação a pasta PP1.

Figura 39 - Aplicação das pastas ao 7º dia, teste de Rub Out e tonalidade



A figura 40 apresenta as aplicações de todas as pastas pretas aplicadas após 14 dias de estabilidade. Percebe-se que a pasta PP2 apresentou tonalidade mais escura em relação a pasta PP1 e apresentou defeito de flutuação. Já as pastas PP 4, PP5 e PP 3 apresentaram tonalidades semelhantes a pasta PP1 e apresentaram um leve defeito de flutuação.

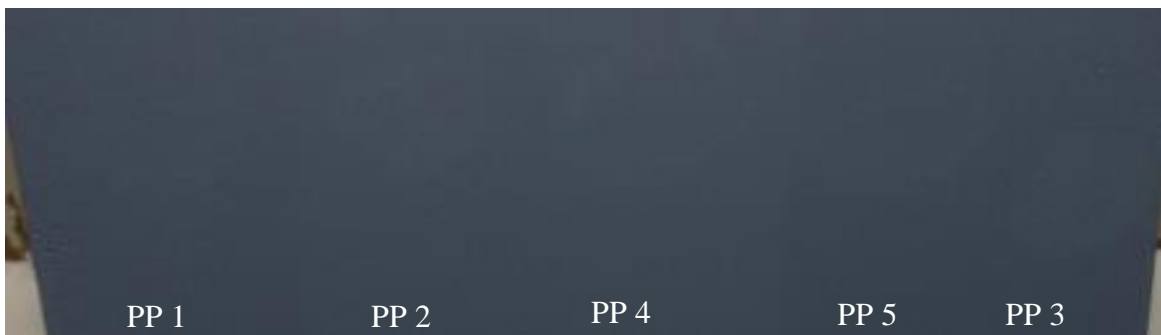
Figura 40 – Aplicação das pastas 14° dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Após 21 dias na estabilidade, a figura 41 apresenta as aplicações da pasta. Devido a temperatura da estufa ser de 60° C, isto pode ter influenciado as características da pasta, pois não se percebeu grandes diferenças entre os mesmos, e os defeitos de flutuação são muito leves.

Figura 41 – Aplicação das pastas 21° dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: do autor

Após os 28 dias em estabilidade, as pastas seguiram o mesmo perfil apresentado ao 21° dia na estabilidade, não havendo grande diferenças entre as pastas conforme figura 42.

Figura 42 - Aplicação das pastas 28° dia, teste de Rub Out e tonalidade



Fonte: Do autor

6 CONCLUSÃO

Após a realização dos ensaios laboratoriais, este estudo permitiu compreender alguns fatores de como as resinas alquídicas podem influenciar no processo de dispersão de dois tipos de pigmentos: dióxido de titânio e negro de fumo.

Observou-se que as resinas alquídicas podem influenciar o processo de dispersão. Diferentes GDP foram obtidos a partir do mesmo pigmento para diferentes resinas alquídicas. Resina alquídica R2, que possui maior teor de óleo apresentou maior grau de dispersão para o pigmento dióxido de titânio.

As pastas produzidas a partir das resinas alquídicas avaliadas neste trabalho não influenciaram no poder de cobertura e brilho dos esmaltes. Não conseguiu-se obter relação entre o GDP e o poder de cobertura.

As resinas alquídicas podem influenciar a viscosidade das pastas. Por exemplo, a pasta PP 1 observou-se uma viscosidade consideravelmente maior que as demais.

Observou-se que o pigmento dióxido de titânio, inorgânico, apresentou tempo de dispersão menor que o pigmento orgânico, negro de fumo.

De acordo com o acompanhamento do grau de dispersão do pigmento da pasta preta ao longo do tempo, verificou-se que as resinas alquídicas tiveram grande influência sobre a dispersão do mesmo. A pasta PP 1 apresentou GDP igual a 0H enquanto que as demais apresentaram GDP considerável a 30 minutos de dispersão.

Percebeu-se que as resinas alquídicas não influenciaram significativamente na estabilidade das pastas brancas em relação a análise colorimétrica. Não foi percebido o defeito de flotação no teste de Rub Out.

Pode se concluir que as resinas alquídicas tem maior influência nas dispersões com pigmento negro de fumo que nas dispersões com dióxido de titânio. Algumas pastas pretas apresentaram defeito no teste de Rub Out o que não ocorreu com pastas brancas. Maiores variações foram observadas nas propriedades das pastas pretas.

REFERÊNCIAS

ABRAFATI. Números do setor de tintas no Brasil. Disponível em:
< <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>>. Acesso em: 15 de março de 2017.

BARRIOS, S. B. **Síntese de resinas alquídicas via catálise enzimática**. Porto Alegre. 2008. 162p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

BARBOSA, José Eduardo. Dimensionamento do eixo do impelidor em sistemas de agitação e mistura para processos industriais. Tese (mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas. 2004, Campinas.

BOTELHO, E. et al. Estudo reológico de tintas de poliuretano contendo PAni-DBSA aplicadas como materiais absorvedores de microondas (8-12 GHz). *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 12, n. 14, p. 318-327, out./dez. 2002.

Braun, J.H. (1997) Titanium Dioxide—A Review. *Journal of Coatings Technology*, **69**, 59-72.

CARDOSO, Fernando de Paula. Desenvolvimento de processos de produção e avaliação do desempenho de tintas para a construção civil manufaturadas com pigmentos de solos. Tese (Pós Graduação em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa. 2015. Viçosa.

CASTRO, Carmem dias. Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade federal do Rio Grande do Sul. 2009.

EPKA, O. D.; Isaac, I. O. Kinetic studies on polyesterification of unsaturated oils and diacids in the alcoholysis process. **Research Journal of Applied Sciences**, v. 4, p. 125-128, 2009.

FAZANO, C.T.V. Tintas – Métodos de controle de pinturas e superfícies. São Paulo. Hemus Editora Limitada, 1995, 321 p.

FAZENDA, Jorge M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia**. 3. ed. rev. e ampl. São Paulo: ABRAFATI, 2005. 1044 p. ISBN 8521203748

FERRARI, Cláudia. **Emulsão alquídica: estudo do processo de inversão e do uso de um emulsionante biodegradável sobre as Propriedades físico-químicas**. 2016. Tese (Doutorado em Engenharia e tecnologia dos materiais). Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

GÁZQUEZ, J.M. et al. A Review of the Production Cycle of Titanium Dioxide Pigment. *Materials Sciences and Applications*. V.5 p 441-458, 2014

KONSTANDT, Felix. **Organic coatings: properties and evaluation/** Felix Konstandt. New York, USA: Chemical publishing, 1985. 241 p.

LANDIN, Eli Maria Camurça. Obtenção, caracterização e avaliação da estabilidade de pigmentos naturais microencapsulados. Tese (Mestrado em Tecnologia de Alimentos). Universidade federal do Ceará. Fortaleza. 2008.

PEREIRA, Maria Urânia. **Estudo da homogeneização da cor em plastisóis**. 2013. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de Porto.

Tintas para construção civil – Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação de Brilho. ABNT NBR 15299:2012. Brilho> BYK Gardner 978009 micro TRI – gloss

Tintas para construção civil – Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação de Brilho. ABNT NBR 15299:2012.

Tintas para construção civil – Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinar da cor e da diferença de cor por medida instrumental. ABNT NBR 15077:2004

Tintas para construção civil – Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais – Determinação do poder de cobertura em película de tinta seca obtida por extensão. ABNT NBR 15314:2005.

Rodolfo, A., Nunes, L.R., Ormanji, W., **Tecnologia do PVC**, 2ª edição, Braskem, 2006

VERONA, Cerina Cristiane. Estudo do impacto da variabilidade de resinas alquídicas nas propriedades de tintas. Tese (Mestrado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004.