

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais -  
PPGEM

**Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de  
cobertura de um filme de tinta**

Carmen Dias Castro

Tese para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre, RS

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
Escola de Engenharia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
PPGEM

Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de  
cobertura de um filme de tinta

**Carmen Dias Castro**

Eng<sup>a</sup> . Civil

Trabalho realizado no Centro de Tecnologia da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral

Porto Alegre

2009

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração Metalurgia Extrativa/Tecnologia Mineral, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Otávio Petter

Banca Examinadora:

Prof. Dr.- Rubens Kautzmann - ULBRA

Prof. Dr Régis Paranhos – UNIPAMPA

Prof. Dr.- Ing Carlos Hoffmann Sampaio – UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann  
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho aos meus pais, Henrique e Ledy, e  
aos meus irmãos Aline, Caroline e Allan.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por seu amor, cuidado e presença constante na minha vida.

À minha família pelo carinho e apoio nos momentos difíceis.

Ao Prof. Dr Carlos Otávio Petter pela orientação, disposição e confiança.

Ao Prof. Dr José Luis Cortina Pallás pela orientação, apoio e estímulo.

Ao Prof. Dr. Carlos Hoffmann Sampaio pela confiança.

Aos Profs. Ivo André H. Schneider e Luciana Marcondes, que desde a graduação me apoiaram e me introduziram para o meio científico.

À Profa. Rejane Tubino pela amizade.

Aos colegas do LAPROM - Laboratório de Processamento Mineral e LEAMET – Laboratório de Estudos Ambientais para Metalurgia da UFRGS.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia Química da Universidade Politécnica da Cataluña (UPC) pelo companheirismo.

Ao bolsista Adam Lee Paz da Silva pela amizade e colaboração na realização do trabalho.

A Empresa Renner Sayerlack pela disposição do espaço para o desenvolvimento do trabalho.

Amiga Nair Maria Oliveira pela atenção, carinho, dicas e apoio durante todo o desenvolvimento do trabalho.

A UFRGS, em especial ao Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM), por propiciar condições adequadas para o desenvolvimento dos trabalhos de pesquisa.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos aqueles que de alguma forma, colaboraram para que este trabalho se realizasse.

## SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE FLUXOGRAMA.....	xii
LISTA DE SIMBOLOS.....	xiii
RESUMO.....	xv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO GERAL.....	1
1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO .....	3
1.3 JUSTIFICATIVA .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 TINTAS .....	5
2.1.1 Histórico .....	5
2.1.2 Perfil do Setor.....	6
2.1.3 Definições e Finalidades.....	9
2.1.4 Princípios de Formulação .....	10
2.1.5 Processo Produtivo .....	11
2.1.6 Tipos de Tinta.....	14
2.1.7 Componentes Básicos de uma Tinta.....	16
2.2 MINERAIS INDUSTRIAIS.....	52
2.2.1 Carbonato de Cálcio Natural.....	52
2.2.2 Carbonato de Cálcio Precipitado.....	54
2.2.3 Caulim.....	56
2.2.4 Dolomita.....	61
2.2.5 Agalmatolito.....	61
2.2.6 Filito.....	63
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	64
3.1 PRIMEIRA FASE: Escolha das cargas minerais estudadas e da tinta padrão formulada.....	64
3.1.1 Confecção da Tinta.....	66
3.1.2 Realização dos Experimentos.....	74
3.2 SEGUNDA FASE: Caracterização das cargas minerais e da tinta padrão formulada.....	70
3.2.1 Caracterização das cargas minerais por procedimentos adotados pela empresa Renner Sayerlak.....	70
3.2.2 Caracterização das cargas minerais por procedimentos adotados pelo Laprom.....	72
3.2.3 Testes Realizados com a Tinta Padrão Formulada: ..... <b>Erro! Indicador não definido.</b>	
3.2.4 Testes efetuados com a tinta a seco.....	78
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	77
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS MINERAIS .....	77
4.1.1 Resultados referentes à caracterização das cargas minerais estudadas: .....	77
4.2 TESTE COM A TINTA PADRÃO FORMULADA.....	97
4.2.1 Análise das formulações de carga com ênfase ao Poder de Cobertura.....	112

4.2.3 Simulação de Mote Carlo.....	121
5. CONCLUSÕES .....	116
6. TRABALHOS FUTUROS.....	126
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	119
ANEXOS.....	134

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Setor no tintas no Brasil por divisão por segmentos.....	8
Figura 2: Setor no tintas no Brasil por divisão por faturamento. ....	9
Figura 3: Formação do filme em tintas de emulsão.....	15
Figura 4: Componentes de uma tinta.....	16
Figura 5: Fórmula estrutural básica: resina acrílica.....	20
Figura 6: Interação da luz com um filme pigmentado.....	26
Figura 7: Opacificação do Filme. ....	26
Figura 8: Efeito do n no Poder de Cobertura.....	28
Figura 9: Poder de Cobertura relativo em função de Lorentz –Lorenz ao quadrado ( $M^2$ ). .....	29
Figura 10: Reflexão. ....	31
Figura 11: Fenômeno da reflexão da luz em diferentes tipos de superfícies.....	32
Figura 12: Refração da luz.....	33
Figura 13: Desvio da luz, devido diferença no n do meio.....	33
Figura 14: Difração ao redor das partículas.....	34
Figura 15: Principais formas das partículas: (a) esféricas; (b) granulares; (c) lamelares e (d) fibrilares ou aciculares. ....	35
Figura 16: Partículas primárias ou individuais.....	37
Figura 17: Partículas agregadas.....	37
Figura 18: Partículas aglomeradas.....	38
Figura 19: Floculados. ....	38
Figura 20: Dependência da eficiência de diferentes comprimentos de onda no tamanho de partícula. ....	39
Figura 21: Efeito do tamanho de partícula de pigmento em função do espalhamento de luz. ....	39
Figura 22: (a) PVC baixo – superfície lisa; (b) PVC alto – superfície rugosa. ....	42
Figura 23: Constituição morfológica do filme – CPVC.....	43
Figura. 24: Influência da concentração de pigmentos em volume (PVC) nas propriedades do filme de uma tinta. ....	44
Figura 25: Balanceamento da proporção resina-pigmento (PVC, CPVC). ....	44



Figura 26: Quantidade percentual de cada carga consumida pela indústria de tintas dos EUA no ano de 1999. ....	51
Figura 27: Cristal de Calcita. ....	52
Figura 28: Fabricação de uma tinta em laboratório. ....	67
Figura 29: Disco Dispensor – <i>Cowless</i> . ....	68
Figura 30b: Detalhes da amostra em perfil, após criofatura. ....	72
Figura 32: Desenho experimental do tipo <i>centróid simplex</i> . ....	75
Figura 33: Resultados do teste de cor. ....	79
Figura 34: Alvura das cargas minerais estudadas. ....	80
Figura 35: Difratoograma da amostra A. ....	81
Figura 36: Difratoograma da amostra F. ....	82
Figura 37: Gráfico representado a relação entre AO, BET e D50. ....	83
Figura 38: Gráfico representado a relação entre poder de cobertura, AO e BET. ....	84
Figura 39: Representação do Poder de Cobertura das cargas estudadas. ....	85
Figura 40: Fotomicrografia da amostra Caulim PA. ....	86
Figura 41: Fotomicrografia da amostra Caulim C. ....	86
Figura 42: Fotomicrografia da amostra Caulim SB. ....	87
Figura 43: Fotomicrografia da amostra PCC. ....	87
Figura 44: Fotomicrografia da amostra GCC. ....	87
Figura 45: Fotomicrografia da amostra DM. ....	88
Figura 46: Fotomicrografia da amostra DR. ....	88
Figura 47: Fotomicrografia da amostra A. ....	88
Figura 48: Fotomicrografia da amostra F. ....	89
Figura 49: Distribuição granulométrica da amostra caulim C. ....	90
Figura 50: Representação do Poder de Cobertura do filme seco em tintas monocargas. ....	96
Figura 51a: Imagem tridimensional da amostra PA por Interferometria; ....	97
Figura 51b: Amostra PA em perfil pelo método de Crifatura. ....	97
Figura 52a: Imagem tridimensional da amostra C por Interferometria; ....	98
Figura 52b: Amostra C em perfil pelo método de Crifatura. ....	98
Figura 53a: Imagem tridimensional da amostra SB por Interferometria; ....	98
Figura 53b: Amostra SB em perfil pelo método de Crifatura. ....	98
Figura 54a: Imagem tridimensional da amostra PCC por Interferometria; ....	99
Figura 54b: Amostra PCC em perfil pelo método de Crifatura. ....	99
Figura 55a: Imagem tridimensional da amostra DM por Interferometria; ....	99

Figura 55b: Amostra DM em perfil pelo método de Crifatura. ....	99
Figura 56a: Imagem tridimensional da amostra F por Interferometria; .....	100
Figura 56b: Amostra F em perfil pelo método de Crifatura.....	100
Figura 57a: Imagem tridimensional da amostra A por Interferometria;.....	100
Figura 57b: Amostra A em perfil pelo método de Crifatura.....	100
Figura 58a: Imagem tridimensional da amostra DR por Interferometria; .....	101
Figura 58b: Amostra DR em perfil pelo método de Crifatura. ....	101
Figura 59a: Imagem tridimensional da amostra GCC por Interferometria; .....	101
Figura 59b: Amostra GCC em perfil pelo método de Crifatura.....	101
Figura 60: Relação Poder de Cobertura, Rugosidade e D50. ....	103
Figura 61: Centróide simplex indicando os pontos aonde foram realizados os testes. ....	105
Figura 62: Relação entre PC e D50 caulim C.....	108
Figura 63: Relação entre Poder de Cobertura e D50 Dolomita M (DM). ....	109
Figura 64: Comparação entre o poder de cobertura da película seca para caulim C e DM. .....	111
Figura 65/66:Análise de criofraturamento em perfil/planta. ....	112
Figura 67: Análise por interferometria. ....	112

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dados do setor de tintas no Brasil .....	7
Tabela 2: Componentes de uma tinta. ....	17
Tabela 3: Características em aplicações exteriores, resinas acrílicas.....	21
Tabela 4: Propriedades dos pigmentos orgânicos e inorgânicos. ....	25
Tabela 5: Valores de Índice de Refração(n) de alguns minerais. ....	30
Tabela 6: Relação entre a película de tinta seca e o PVC.....	42
Tabela 7: Faixas de valores de $\Lambda$ para diferentes tintas.....	45
Tabela 8: Quantidade de carga consumida pela indústria de tintas dos EUA (ano 1999). .....	51
Tabela 9: Diferenças entre o Natural Calcítico e o Precipitado. ....	56
Tabela 10: Especificações de agalmatolito para a indústria de tintas.....	63
Tabela 11: Formulação da tinta pré-estabelecida. ....	66
Tabela 12: Proporções das misturas e sua posição no desenho experimental. ....	75
Tabela 13: Resultados da caracterização de cargas minerais. ....	78
Tabela 14: Resultados referentes à tinta monocarga. ....	92
Tabela 15: Peso específico das cargas minerais estudadas.....	93
Tabela 16: Resultados referentes aos ensaios com formulações binárias e ternárias com a utilização do caulim C. ....	106
Tabela 17: Resultados referentes aos ensaios com formulações binárias e ternárias com a utilização da dolomita DM. ....	107
Tabela 18: Percentual de combinações possíveis que alcançaram valores de cobertura superiores a 94%.....	114

## **LISTA DE FLUXOGRAMA**

Fluxograma 1: Fabricação de tintas à base de água.....	13
Fluxograma 2: Processo simplificado de produção do GCC.....	53
Fluxograma 3: Processo de produção do PCC. ....	55
Fluxograma 4: Processo simplificado de beneficiamento a úmido de Caulim. ....	59
Fluxograma 5: Etapas de realização do trabalho. ....	64

## LISTA DE SÍMBOLOS

A	Agalmatolito.
a	Volume da resina absorvida.
AFM	Microscopia de Força Atômica.
Abrafati	Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas.
$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	Agalmatolito
$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	Caulim.
AO	Absorção em óleo de linhaça.
b	Volume da resina livre.
BET	Brunauer, Emmett e Teller.
C	Tipo de caulim estudado.
$CaCO_3$	Carbonato de Cálcio.
cm	Centímetros
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomita.
CPVC	Concentração Volumétrica de Pigmentos Crítica.
CR	Razão de Contraste.
°C	Graus <i>Celsius</i> .
$c_0$	Velocidade da luz no vácuo.
DM	Dolomita Mônego.
DR	Dolomita Renner.
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes.
F	Filito.
g	Gramas.
GCC	Carbonato de Cálcio Natural.
h	Hora
i	Ângulo de incidência.
IR	Índice de Refração.
Kg	Kilogramas.
LAPROM	Laboratório de Processamento Mineral

ml	Mililitros
M	Equação de Lorentz-Lorenz.
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura.
MP	Matéria-prima.
nm	Nanômetros.
np	Índice de refração do material.
no	Índice de refração do meio.
PC	Poder de Cobertura.
OP	Ordem de Pagamento.
$\rho$	Densidade do pigmento.
PA	Tipo de caulim estudado.
PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado.
pH	Potencial de Hidrogênio.
PIB	Produto Interno Bruto.
PVC	Concentração Volumétrica de Pigmentos.
r	Ângulo de refração.
R	Reflectância de um filme de espessura finita com um substrato branco.
Ro	Reflectância de um filme de espessura finita com um substrato preto.
SB	Tipo de caulim estudado.
Sitivesp	Sindicato da Indústria de Tintas e Vernizes do Estado de São Paulo.
TiO <sub>2</sub>	Dióxido de Titânio.
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
UPC	Universidade Politécnica da Cataluña.
UV	Ultravioleta.
v	Velocidade da luz no meio.
Vp	Volume de pigmento/carga.
Vv	Volume de veículo não-volátil (resina).
$\mu\text{m}$	Micrômetro.

## RESUMO

Cargas são compostos minerais quimicamente estáveis, podendo ser extraídas de jazidas, ou obtidas por processos industriais. Devido aos avanços no processamento de cargas minerais, as indústrias estão exigindo cada vez mais produtos interativos com os componentes de formulação. Para tal, torna-se extremamente importante compreender a função das matérias-primas em cada uso industrial específico, gerando, desta forma, produtos sob medida para cada aplicação segundo as necessidades específicas de cada mercado, evitando-se, assim, desperdícios. Dentre os principais setores de compra e consumo de cargas minerais tem-se a indústria de tintas. Sendo um meio bastante competitivo, os fabricantes deste setor estão sempre procurando melhorar seus produtos, resultando na obtenção de uma maior fatia do mercado. Nesse sentido, o presente trabalho, tem como principal objetivo apresentar um estudo baseado na aplicação de cargas minerais na indústria de tintas, buscando contribuir para o entendimento da importância e, do efeito das propriedades físicas, químicas e mineralógicas de diferentes cargas, na formulação de uma tinta, sendo o poder de cobertura do substrato o parâmetro avaliado. Estas tintas são preparadas com uma emulsão de copolímero acrílico e aplicadas para pinturas internas em paredes. O procedimento de otimização foi realizado tendo como base um desenho experimental por um método de mistura nomeado de Simplex segundo Monte-Carlo. Amostras de tinta foram preparadas por reposição de massa da carga original com a mesma massa de três diferentes minerais. Cada uma variou de 0% a 100%. Dois de nove minerais testados são normalmente usados em formulações de tintas no Brasil. Elas são Carbonato de Cálcio Precipitado (PCC) e Carbonato de Cálcio Natural (GCC). A terceira carga foi selecionada entre Caulins (C, SB, PA) Dolomitas (DR,DM), Agalmatolito (A) e Filito (F). Os resultados obtidos mostraram que os três tipos de caulins testados se mostraram mais eficientes em relação ao poder de cobertura do que as dolomitas.

## ABSTRACT

The fillers are minerals compounds chemically stable, they can be extracted from ore deposits, or obtained by industrial process. Due to advances on mineral fillers processing, the industry is increasingly requesting interactive products with the formulation components. For that, it is extremely important to understand the functions of the raw materials in each industrial specific use, generating, in this way, products made for each application, second to the specific needs of each market, avoiding material waste. Among the principals buying and consume sectors there is the paint industry. Being a very competitive industry, the manufacturers of this sector are always trying to upgrade his products, resulting in a large market piece obtaining. In this way, the present work main objective is to present a study based on the applications of mineral fillers in the paint industry, looking for contribute for the understanding of the importance and the effect of the physical, chemical and mineralogical properties of different fillers, in formulation of a paint, as the measured parameter was the substrate hiding power. These paints are prepared with acrylic copolymer emulsion and targeted for interior wall paint. The optimization procedure was carried out on the basis of experimental design by a mixture method named Simplex couplet with Monte-Carlo. Paint samples were prepared by replacing the mass of the original filler with the same mass of three different minerals. Each one was varied from 0% to 100%. Two of nine minerals tested were those normally used in the formulation of paints in Brazil. They were Precipitated Calcium Carbonate (PCC), and, Ground Calcium Carbonate (GCC). The third filler chosen was between kaolin, Dolomite (DR,DM), Agalmatolite (A) e Filite (F). The obtained results showed that the tree types of kaolin tested where more efficient than the dolomites in terms of the substrate hiding power.





## **1. INTRODUÇÃO GERAL**

Carga mineral é a denominação comum que fabricantes e consumidores dão a uma variedade de produtos de origem mineral, aos quais são utilizados os mais diversos processos de transformação indo desde a extração a até complexos sistemas de operações unitárias, incluindo classificação, britagem, moagem, flotação, peneiramento, entre outras.

Cada produto segue um roteiro próprio de fabricação dependendo da aplicação a qual o mesmo se destina. Cada processo mencionado subdivide-se em inúmeras etapas que vão desde a configuração física dos equipamentos a procedimentos operacionais adotados por cada fabricante de carga mineral. Estes roteiros podem gerar produtos visualmente equivalentes, porém com desempenho técnicos completamente distintos (Brasilminas, 2005).

No segmento de minerais industriais, as cargas minerais constituem um dos setores mais sofisticados deste campo, exigindo um nível tecnológico e um grau de integração com os clientes bastante desenvolvido.

Com os avanços no processamento de cargas minerais, as indústrias passarão a exigir cada vez mais produtos interativos com os componentes de formulação. Torna-se extremamente importante compreender a função das matérias-primas em cada uso industrial específico, gerando desta forma, produtos sob medida para cada aplicação segundo as necessidades específicas de cada mercado, aumentando-se assim o valor agregado e evitando-se desperdícios.

Dentre os principais setores de compra e consumo de cargas minerais tem-se a indústria de tintas. Sendo um meio bastante competitivo, os fabricantes deste setor estão sempre procurando melhorar seus produtos, resultando na obtenção de uma maior fatia do mercado. Além disso, a necessidade de se reduzir os custos faz com que os fabricantes revisem e renovem seus processos produtivos. A partir desta renovação, as cargas minerais surgem como fator de grande importância no processo de produção de uma tinta.

O termo tintas abrange toda a gama de produtos usados na preparação dos substratos até ao acabamento final. A escolha criteriosa das matérias-primas e o balanço entre os vários componentes da fórmula permitem obter tintas com as características desejadas como, por exemplo, facilidade de aplicação, rapidez de secagem, boa aderência às superfícies, resistência e durabilidade da película depois de seca.

Conforme Ciminelli (1989), a tendência mundial é uma crescente sofisticação na produção e aplicação das cargas minerais, acompanhando o ritmo do desenvolvimento tecnológico e da diversificação de produtos na indústria de tintas. O mesmo autor afirma que algumas empresas chegam a ter mais de 150 tipos de cargas minerais em sua relação de compras. Pode-se assegurar também, que devido a essa grande variedade de cargas existentes e de suas propriedades, muitos formuladores não estão informados sobre as vantagens de sua utilização, acarretando, dessa maneira, na perda de qualidade do resultado desejado.

De modo geral a formulação final é definida por um processo de "tentativa e erro". O processo de escolha dos tipos de cargas minerais e especificações a serem testadas vai depender da cultura, *know-how* e experiência acumulada da empresa e de sua equipe técnica e de suprimentos. Empresas mais conservadoras tendem a resistir muito a quaisquer modificações de suas formulações padrões, mesmo diante de grandes inovações nas características das cargas convencionais que seguramente trariam importantes benefícios de performance e consistência de qualidade.

Deve-se considerar ainda, que a concepção da denominação de carga mineral leva a uma interpretação de tratar-se de produtos usados em larga escala e que apresentem o mais baixo custo dos produtos de uma formulação, tendo como função apenas de um incipiente para dar volume. No entanto esta visão é muito simplória para um insumo bastante utilizado e que é responsável por inúmeras propriedades do produto final, sendo determinante em otimizações e modernizações de produtos e processos (Brasilminas, 2005).

Diante deste cenário, percebe-se que as características das cargas minerais possuem uma influência significativa nas propriedades finais de uma tinta. Assim, a utilização das mesmas, consolida-se a partir do maior conhecimento fundamental das variáveis que interferem nestas propriedades. Levando tais aspectos em conta, o presente trabalho tem como principal objetivo, apresentar um estudo baseado na aplicação de cargas minerais na indústria de tintas, buscando contribuir para o entendimento da importância e, do efeito das propriedades físicas, químicas e mineralógicas de diferentes cargas minerais, na formulação de uma tinta, sendo o poder de cobertura do substrato o parâmetro avaliado.

## **1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar as propriedades de diferentes cargas minerais para a indústria de tintas;
- Avaliar o comportamento que cada carga mineral estudada e, também, de suas misturas em relação ao poder de cobertura de uma tinta;
- Adquirir um maior conhecimento em relação à utilização das cargas minerais em tintas, a fim de elevar seu desempenho em referência ao poder de cobertura.
- Identificar os parâmetros físicos, químicos e mineralógicos das cargas minerais estudadas que possam refletir no melhoramento do grau de cobertura para uma tinta fosca.

## **1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO**

Com intuito de cumprir os objetivos acima citados, procurou-se estruturar esta tese, além do capítulo introdutório, em mais quatro capítulos.

No capítulo 2, realizou-se uma revisão de literatura incluindo revistas científicas e livros técnicos, abordando assuntos relacionados ao tema abordado neste estudo, organizados de forma a proporcionar ao leitor subsídios para melhor compreensão do trabalho propriamente dito.

Entretanto, no capítulo 3 – Materiais e Métodos encontra-se descrito todos os equipamentos e técnicas utilizadas para análise das propriedades físicas, químicas e mineralógicas das cargas minerais e, também, da tinta padrão utilizada.

No capítulo 4 – Resultados e Discussões tem-se a discussão dos resultados em relação aos parâmetros relacionados ao efeito das propriedades físicas e químicas de diferentes cargas minerais na formulação de uma tinta, dando maior ênfase ao o que ocorre em relação ao poder de cobertura.

Por fim, no capítulo 5 - Conclusões descreve-se todas as conclusões obtidas no desenvolvimento do trabalho.

### 1.3 JUSTIFICATIVA

Tornar produtos mais acessíveis é sempre uma boa idéia, sobretudo quando acompanhada de melhoria no seu desempenho. As cargas minerais conseguem essa proeza. Adicionadas com critério, acrescentam propriedades aos polímeros – termoplásticos ou termofixos –, e ainda reduzem os custos de produção em muitos casos. Melhoram propriedades mecânicas, propriedades físicas, ópticas e ainda atuam como aditivos. Como influenciam no comportamento das tintas, são instrumentos importantes no desenvolvimento de novos produtos e aplicações. Tratando-se de preços, em geral, as cargas minerais apresentam valores inferiores aos das resinas e aditivos, o que também ajuda a diminuir o valor dos compostos.

Entretanto, uma escolha baseada apenas no custo pode causar resultados inversos ao desejado. Portanto, ao escolher uma carga, é necessário levar em consideração fatores tais como: alvura, granulometria e morfologia das partículas, entre outros, para não obter somente, um produto mais barato e sim atingir um equilíbrio de objetivos e alcançar a melhor relação custo/benefício.

Neste sentido, para este estudo, se optou por uma análise mais detalhada em relação aos efeitos que diferentes características de cargas minerais refletem sobre o poder de cobertura de um revestimento. Propriedade esta de grande importância para a indústria de tintas, onde sua *performance* é proporcional a uma boa avaliação dos fatores que a influenciam.

Portanto, este trabalho se justifica pelo intuito de ampliar os conhecimentos em relação aos benefícios proporcionados pelo uso das cargas minerais em tintas, a fim de elevar seu desempenho em referência ao poder de cobertura. Buscando, assim, amenizar o conceito pejorativo de ser “apenas” um enchimento e, sim um insumo que se mal aplicado, ou de má qualidade, prejudica o desempenho final da tinta, com sua conseqüente perda de valor no mercado.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo, apresenta-se a fundamentação teórica considerada necessária para o estudo da influência das propriedades físicas, químicas e mineralógicas de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um substrato. Inicialmente, tem-se uma breve revisão sobre tintas, abrangendo pontos que vão desde suas origens históricas passando por suas finalidades e componentes. Para finalizar, tem-se uma descrição sobre as cargas minerais utilizadas neste trabalho.

### **2.1 TINTAS**

#### **2.1.1 Histórico**

Não existe uma data específica para o aparecimento da tinta. Conhecida há mais de quarenta mil anos, as tintas se expandiram através da história. As primeiras pinturas e gravuras foram descobertas em cavernas feitas diretamente em paredes e rochas. Para confecção da tinta, eram utilizados materiais tais como: plantas, frutos, sangue de animais, carvão, cal, terra, entre outros, misturados em água e pós. As cores eram preparadas de maneira primitiva, com o auxílio dos dedos e pedras.

Os Egípcios foram os pioneiros no uso de pigmentos sintéticos, preparados a partir da calcinação de uma mescla de areia, soda e cobre. Desenvolveram, ainda, ligante a base de goma arábica, clara e gema de ovos, gelatina e cera de abelha permitindo uma melhor e mais duradoura adesão dos pigmentos sobre as superfícies a resistir. No Período Clássico, os Gregos e Romanos faziam uso de materiais semelhantes aos empregados pelos Egípcios (Fazenda, 1993).

No oriente, tanto os antigos chineses quanto os japoneses utilizavam uma série de pigmentos para a preparação de suas cores, tais como azurita, carbonato básico de cobre, malaquita, azul ultramarino, zarcão (vermelho de chumbo), litargírio, caulim, negro de fumo, pó de ouro e outros, provenientes de plantas da região. Muitos desses pigmentos, quando misturados com um ligante adequado, geralmente goma arábica, serviam como pintura sobre finas porcelanas, preparadas pela notável arte oriental.

No século XVIII obteve-se um grande avanço em relação ao desenvolvimento das tintas. Watin, em 1773, foi o primeiro a descrever tecnicamente a indústria de tintas e vernizes como é conhecida atualmente. O primeiro pigmento artificial com

conhecimento químico, *Prussian blue*, foi descoberto em 1704. O primeiro registro do uso de aguarrás como um solvente na tinta foi em 1740. Em relação aos *driers*, utilizados para acelerar o processo de secagem dos óleos vegetais, foram utilizados pela primeira vez por volta de 1840 (Lambourne and Strivents, 1999).

Novos pigmentos coloridos e tintas, manufaturadas sinteticamente tornaram-se disponíveis e, em 1918, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) começou a ser introduzido nas formulações, melhorando algumas propriedades da tinta, tais como a alvura e o poder de cobertura.

O setor de tintas no Brasil não apresentou grandes novidades até 1920, quando as poucas empresas existentes se beneficiavam com a redução da concorrência de produtos importados provocados pela primeira grande guerra (Sartori, 2003).

Por muitos séculos a formulação de uma tinta foi uma arte sigilosa, cuidadosamente guardada e passada de geração em geração. Como as tintas eram preparadas em quantidades pequenas, utilizavam-se moinhos arcaicos e métodos de misturas manuais e trabalhosos, elas eram caras e apenas disponíveis para um pequeno segmento mais abastado da sociedade (Fazenda, 1993). Entretanto, com o surgimento das primeiras fábricas e com a utilização de técnicas e materiais mais sofisticados, a partir da Revolução Industrial, a indústria de tinta alcançou seu maior avanço, atingindo um número elevado de pessoas.

Muito se evoluiu em relação à preparação das tintas e para trás ficou o tempo em que se misturavam corantes com as mais diversas emulsões. Hoje, ao entrar em uma loja de artigo de pintura tem-se acesso aos mais diferentes tipos de materiais, desde os lápis até aos acrílicos, passando por variadas têmperas e óleos já preparados em tubos ou latas.

### **2.1.2 Perfil do Setor**

#### **- Mercado de tintas e vernizes no Brasil**

O campo de tintas e vernizes apresenta uma grande capacidade e potencial para crescimento, sendo constituído por produtos das linhas imobiliária, industrial e automotiva. Sabe-se que o setor brasileiro de tintas encontra-se bastante estabilizado. Ainda que diversas vezes passem despercebidas, as tintas são produtos essenciais onde

quer que se vá ou qualquer item que se fabrique: veículos automotivos, bicicletas, capacetes, móveis, brinquedos, eletrodomésticos, vestuário, equipamentos, artesanatos, em impressão e serigrafia e na construção civil, superando assim a marca de um bilhão de litros de tintas produzidos anualmente (Abrafati, 2006).

Este volume coloca o Brasil como o quarto produtor mundial de tintas, com um mercado formado por grandes empresas (nacionais e multinacionais) e fabricantes de médio e pequeno porte, voltados para o consumo em geral e para segmentos com necessidades específicas. Estima-se que mais de 400 indústrias operem atualmente no País, responsáveis pela geração de quase 16 mil empregos diretos conforme mostra a tabela 1 a seguir (Abrafati, 2006).

Tabela 1: Dados do setor de tintas no Brasil

Fabricantes	Aproximadamente 300, espalhados por todo país.
Empregados Diretos	16 mil.
Faturamento Total 2006	US\$ 2.05 bilhões.
Volume Produzido 2006	968 milhões de litros.
Capacidade Instalada	Mais de 1 bilhão de litros.
Previsão de Crescimento	6.0% a 6.5%.

Fonte: Abrafati, 2006.

Segundo Sitivesp (Sindicato da Indústria de Tintas e Vernizes do Estado de São Paulo), em 2005 foram consumidos 319.757 milhões de galões de tintas – um incremento de 3.03% sobre a demanda do ano anterior, que foi de 310.366 milhões de galões de tintas e vernizes. Este volume correspondeu a um faturamento, de US\$ 2.04 bilhões, valor que em 2004 chegou a US\$ 1.75 bilhão. O aumento de 16.77% no faturamento deve-se não apenas à evolução do setor, mas também à desvalorização do real frente ao dólar, ocorrida em 2005.

Entretanto, esses números, representam uma quantidade inferior ao desejado por representantes do setor, devido ao pequeno desenvolvimento da economia como um todo e ao fraco crescimento do Produto Interno Bruto (PIB) em 2005. O histórico de



comportamento do setor mostra que o mercado de tintas cresce em um nível similar ao da economia brasileira – em momentos de crescimento moderado.

Embora alguns setores econômicos se desenvolvam a taxas bastante favoráveis, como o automobilístico, por exemplo, outros aos quais o setor de tintas é fortemente atrelado, deixam muito a desejar, como o da construção civil. E não é difícil entender o por quê: enquanto o segmento automotivo (original e repintura) representa em torno de 7% do volume total de tintas produzido – e entre 15% e 17% do faturamento do setor, o da construção civil chega a corresponder a 65% das vendas de tintas no País – ou seja, corresponde a 60% do faturamento total do setor de tintas. Assim, se a construção civil não cresce, também não se eleva à demanda pela maioria dos produtos fabricados pela indústria de tintas e vernizes (Abrafati,2006). Abaixo tem-se dois gráficos que representam os dados do setor de tintas no Brasil sendo um por divisão por segmentos e outro por faturamento respectivamente.

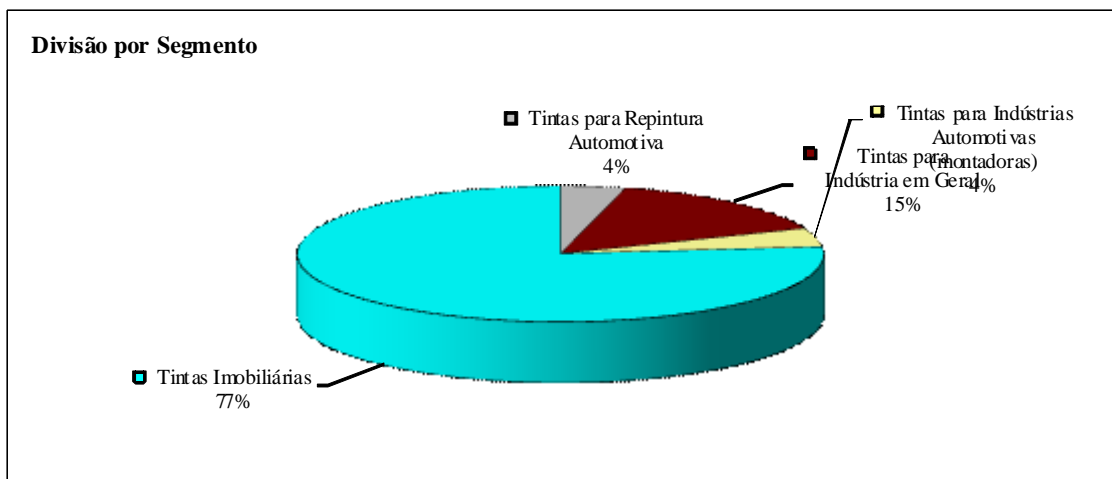


Figura 1: Setor no tintas no Brasil por divisão por segmentos.

Fonte: Abrafati, 2006.

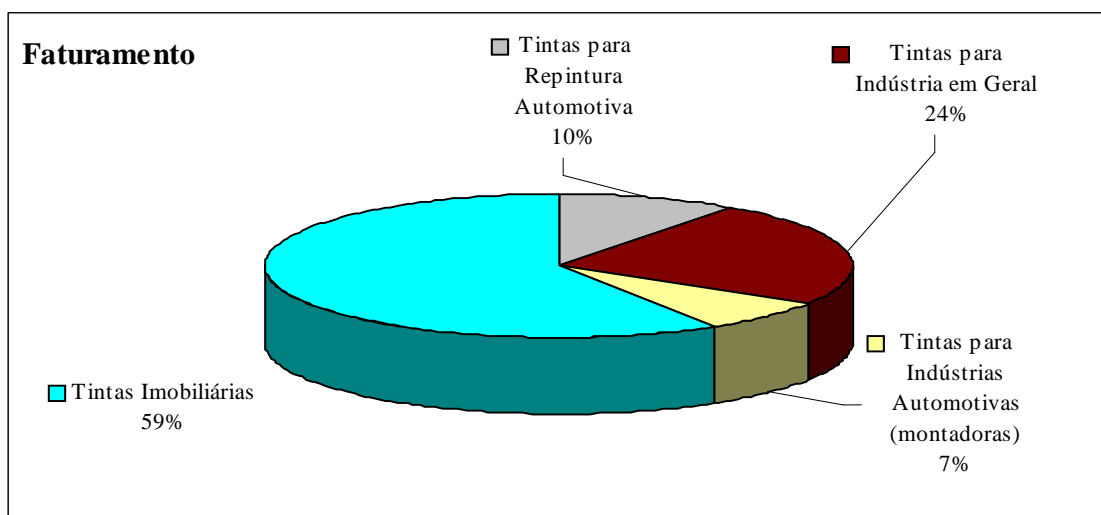


Figura 2: Setor no tintas no Brasil por divisão por faturamento.

Fonte: Abrafati, 2006.

### 2.1.3 Definições e Finalidades

Existem diversos significados para o produto tinta, dependendo do grau de especialização do ouvinte. Em uma definição mais genérica e simplificada apresentada na obra *Dictionary of Scientific and Technical Terms* (1978), tinta é uma mescla de pigmentos e veículos, que juntos formam um líquido ou pasta que pode ser aplicada sobre uma superfície formando um revestimento aderente que confere cor e proteção à mesma (Verona,2004). Tecnicamente a composição e as funções das tintas são mais complexas. Segundo Fazano (1995), uma tinta pode ser definida como uma dispersão pigmentaria em um meio aglomerante que, ao ser aplicada sobre uma superfície ou substrato, seca-se formando uma camada termoplástica ou termofixa. Por camada termoplástica entende-se quando não ocorre nenhuma transformação química entre os elementos que a constitui, sendo que na camada termofixa tem-se a necessidade da ocorrência de uma reação química, irreversível.

As tintas possuem diversas finalidades. Primeiramente foram destinadas a embelezar os ambientes. Com o passar do tempo e, com o surgimento e desenvolvimento de novos produtos, outras funções foram atribuídas às tintas tais como: proteção contra desgastes, corrosão e ataque bacteriológico do substrato, manutenção de condições higiênicas, controle de iluminação, sinalização de tráfico, conservação, distribuição da iluminação, entre outras.

Hoje em dia, torna-se difícil imaginar o mundo sem essas características oferecidas pelas tintas. Ambientes pintados proporcionam um aspecto de higiene e conservação, essenciais para o bem estar das pessoas que habitam ou freqüentam um local. Assim, pode-se assegurar que as tintas constituem um fator chave no modo e qualidade de vida das pessoas.

#### **2.1.4 Princípios de Formulação**

A grande quantidade de matérias-primas que fazem parte da formulação de uma tinta é um fator complexo. Nesse sentido, para se formular uma tinta, torna-se preciso determinar a relação ideal de seus componentes, a fim de se obter os parâmetros desejados. Para que a conformação da camada de uma tinta possa atender as mais diversas condições de proteção e estética, os seus componentes devem combinar-se de forma coerente, resultando então numa formulação adequada, denotando equilíbrio entre os aspectos de ordem econômica e de aplicabilidade.

Conforme Gastal (1998), o papel do formulador é o de criar um recobrimento, ou um sistema de recobrimentos, para atender às necessidades do mercado, procurando explorar uma matéria-prima em particular. É, ainda, essencial que o formulador tenha um bom conhecimento dos componentes das tintas e de seus comportamentos no desempenho final.

Fazano (1995) descreve uma metodologia básica, resumida em estágios de procedimentos para estabelecimento de formulações:

##### **Primeiro Estágio: Definição do Produto**

- Delinear as exigências de desempenho do produto;
- Caracterizar as matérias-primas.

##### **Segundo Estágio: Plano Piloto ou Fabricação em Laboratório:**

- Elaborar fórmulas experimentais;
- Análise e controle em laboratório das propriedades inerentes as formulações experimentais;
- Avaliar o desempenho da formulação em laboratório.

##### **Terceiro Estágio: A Industrialização**

- Estabelecer os critérios de produção;

Avaliar o desempenho do produto.

### **2.1.5 Processo Produtivo**

De forma resumida, a etapa de fabricação de uma tinta consiste em uma pré-mistura, seguida de dispersão das cargas, redução do tamanho das partículas em moinho, completagem dos demais componentes e filtragem.

O início da fabricação se dá com a escolha rigorosa das matérias-primas, sua prévia seleção por meio de controle de qualidade, para assegurar constante grau de pureza dos produtos utilizados. A seguir, são descritas todas as etapas de fabricação das tintas:

- Pesagem: todas as matérias- primas são pesadas conforme a quantidade de tinta a ser produzida;

- Pré-Mistura: é feita a mistura dos pigmentos, alguns aditivos e solventes, a uma porção de veículo para torná-los finamente divididos, obtendo-se uma mistura homogênea. A pré-mistura se processa em dispersores de alta rotação;

- Moagem: é realizada a moagem ou dispersão da mistura homogênea obtida na fase de pré-mistura, a fim de diminuir ainda mais o tamanho das partículas dos pigmentos e dispersá-las uniformemente no veículo. A moagem é feita em moinhos que podem ser de vários tipos: moinhos de areia, de rolos, de bolas, etc. O tipo de moinho a ser utilizado é determinado pela característica da tinta a ser produzida;

- Completagem: após terminada a moagem ou dispersão, a essa pasta obtida, que ainda se encontra sob forma concentrada, é adicionado o restante das matérias-primas como: veículos, solventes e aditivos, que constitui a etapa de completagem. Essa diluição se processa em tanques providos de agitadores especiais. Encerrada esta etapa, são processados o acerto de cor e os testes de controle de qualidade tais como o brilho, a viscosidade, a densidade, a cobertura e o tempo de secagem;

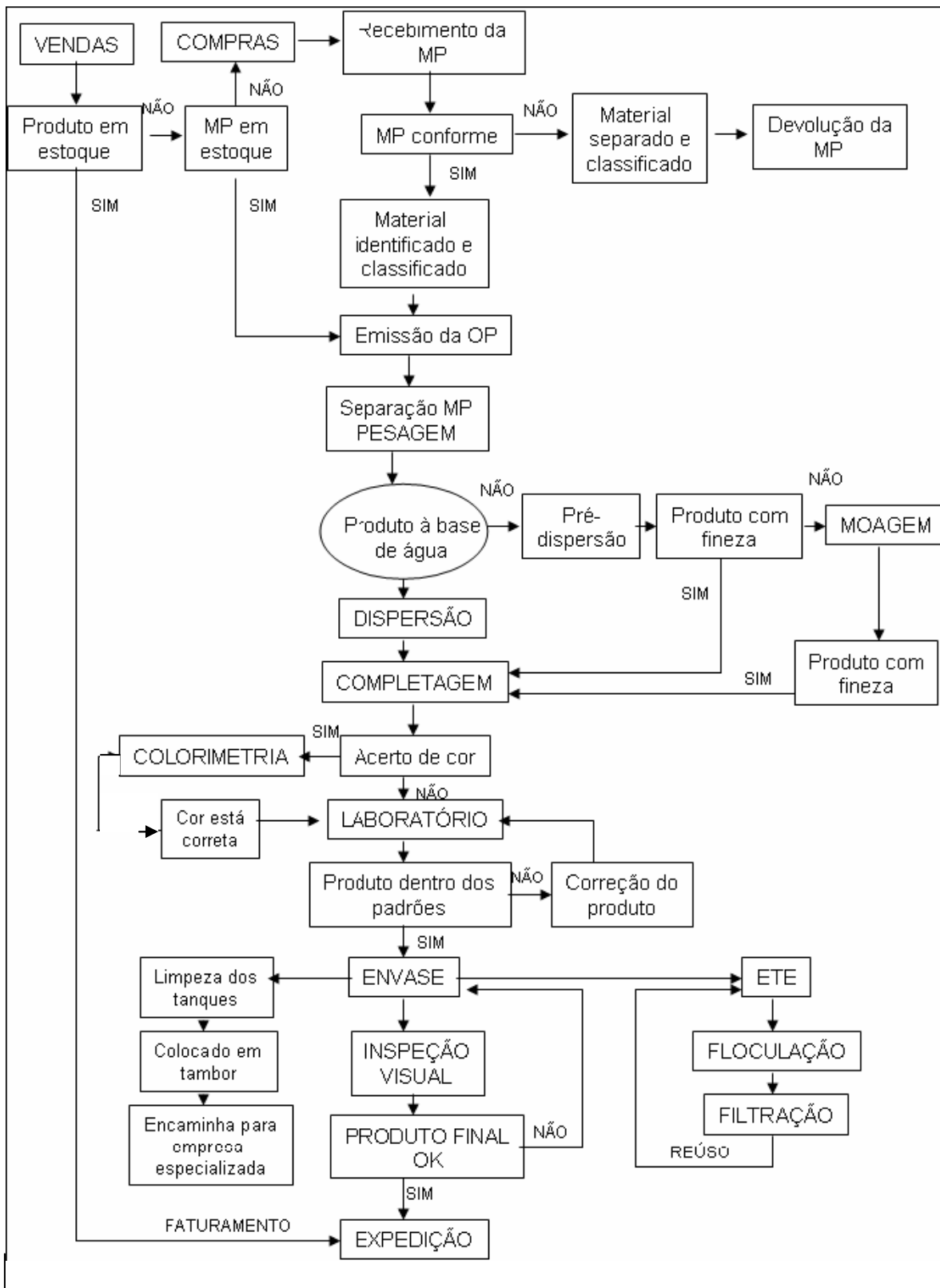
- Tingimento: também é efetuado em agitadores, onde os coloristas acertam a cor da tinta mediante um padrão de cor definido, com uso de *mixings*;

- Controle da Qualidade: a tinta é enviada ao laboratório onde é submetida a diferentes testes, a fim de determinar a viscosidade, o peso específico, o teor de sólidos,

a estabilidade, o poder de cobertura, a secagem, o brilho, a aderência, etc. Uma vez estando com todos os testes aprovados é feito o acerto final de viscosidade;

- Enlatamento/Armazenamento: quando aprovado integralmente o lote de fabricação, seguindo padrões específicos rigorosos, a tinta é envasada por meio de máquinas automatizadas em embalagens pré-determinadas, e em seguida são estocadas em depósito específico para envio ao cliente.

No Fluxograma 1 a seguir encontra-se o processo de fabricação de uma tinta à base água, desde a etapa de entrada de um pedido até o produto final. Observa-se que o fluxograma é bastante complexo, mostrando toda atividade da empresa.



**Obs: MP = Matéria-Prima; OP = Ordem de Pagamento; ETE= Estação de Tratamento de Efluentes.**

Fluxograma 1: Fabricação de tintas à base de água

Fonte: Finger,R.L. ,Karas,P.A. ,Wieheteck,K.G.

## **2.1.6 Tipos de Tinta**

Há vários tipos de tintas, incluindo fórmulas base água, base solvente, tintas para construção civil, sinalização de tráfego, aplicação automotiva, entre outros. Neste trabalho, optou-se pelo uso de uma formulação de tinta fosca base água.

### ***2.1.6.1 Formação do filme em tinta base água***

A questão ambiental é um tema que gera bastante preocupação a todos os países e em todos os setores industriais. A indústria de tintas, por exemplo, sempre está buscando alternativas de amenizar a agressão ambiental causada por seus produtos. Neste sentido, uma possível opção é a substituição de resinas à base de solvente por resina à base de água.

Segundo Topçuoglu (2006), a produção de coberturas a base de água tem aumentado significativamente como uma consequência das rígidas regulamentações ambientais contra a emissão de componentes orgânicos voláteis produzidos pelas coberturas a base de solvente.

As tintas base de água são também conhecidas por tintas de emulsão ou látex. São misturas complexas e balanceadas, compostas de: cargas, pigmentos, agentes dispersantes, antiespumantes, surfactantes, modificadores de pH, substâncias secantes, uma emulsão de resina e água.

A formação do filme das tintas de emulsão envolve algumas particularidades. As taxas de evaporação dos componentes voláteis nas tintas precisam ser compatíveis com a taxa de evaporação da água. Ainda, na aplicação, deve-se levar em consideração algumas restrições como: a umidade relativa do ar ser inferior a 85% e a temperatura mínima em torno dos 5°C. Caso contrário, a durabilidade da pintura e a formação do filme ficam comprometidos.

O mecanismo de formação de filme ocorre após a evaporação da água quando a tinta é aplicada. Durante este processo, as partículas de pigmento e o ligante se aproximam. As características de revestimento são obtidas quando grande quantidade de água evapora do sistema. Nos estágios finais da evaporação do líquido, a ação capilar e a tensão superficial aproximam as partículas de ligante com maior força, fazendo com

que elas se unam ao pigmento formando um filme contínuo. Este processo físico, conhecido por coalescência, é explicado na figura 3:

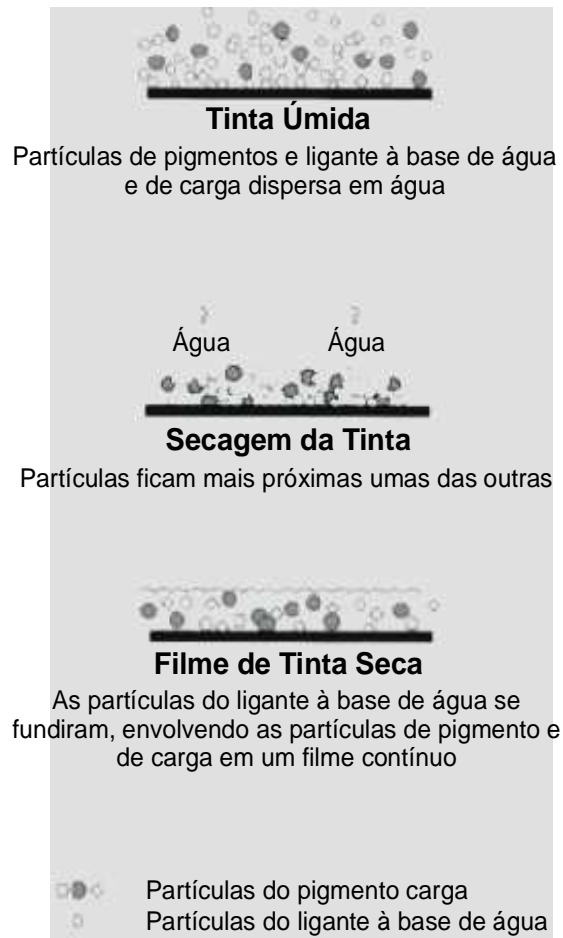


Figura 3: Formação do filme em tintas de emulsão.

Fonte: <http://www.paintquality.com.br/dql2.html>.

Em relação às propriedades de aparência de um revestimento, pode-se dizer que as mesmas são determinadas por um conjunto de fatores de caráter estrutural e óptico de seus componentes. Como fatores estruturais, diversos autores mencionam, entre outros, a morfologia, tamanho e distribuição das partículas, aditivos inibidores de corrosão, quantidade de pigmentos e cargas, agentes dispersantes e a natureza de resina. E, em relação aos parâmetros óticos, pode-se citar alguns como, a refração, absorção, difração da luz. Pode-se dizer que tanto os parâmetros estruturais quanto os óticos apresentam influência na *performance* da cobertura de tinta. Algumas, destas propriedades encontram-se detalhadas com maior robustez no item 2.1.7.4 (Rio (1995), Charneau (1997), Engqvist (2002), Diagnevski, (2007)).



## 2.1.7 Componentes Básicos de uma Tinta

Os materiais utilizados em uma pintura são compostos por duas fases: a fase sólida ou soluto que pode ser um pigmento, uma resina, uma carga ou sua mistura; e a fase líquida, o solvente ou aditivo. Nas tintas, as duas fases são misturadas. Após a sua aplicação sobre as superfícies, a tinta se transforma em uma película sólida ou levemente plástica, seja devido à evaporação do solvente, seja por fenômenos químicos, tais como oxidação ou polimerização.

De uma maneira mais detalhada, sabe-se que as tintas são constituídas por: resinas, solventes, aditivos, pigmentos e cargas (figura 4).

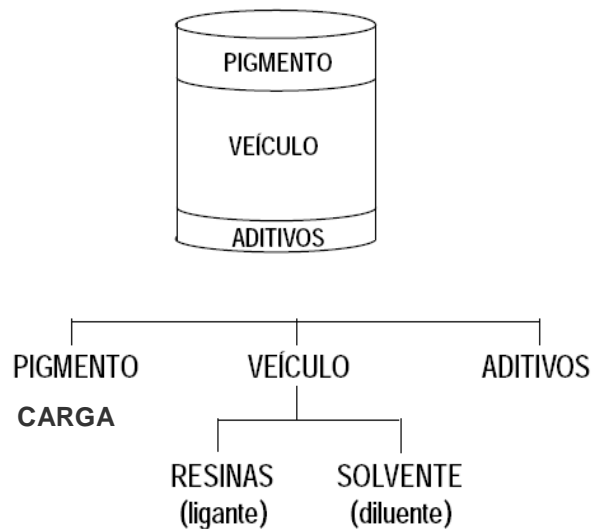


Figura 4: Componentes de uma tinta.

Fonte: Fazano,1995.

A tabela 2 a seguir apresenta resumidamente, as funções que cada componente da tinta exerce sobre a mesma, sendo que a seguir, cada um deles será explicado mais detalhadamente.

Tabela 2: Componentes de uma tinta.

Componentes	Função
Solvente	São utilizados nas tintas para reduzir a viscosidade ou consistência, com o objetivo de se obter uma maior facilidade de aplicação, alastramento, etc. Entre os solventes mais comuns estão água, aguarrás, álcool, xilol, cetonas e outros.
Resina	Conhecida também por ligante, veículo ou suporte, sendo responsável por prover a continuidade do filme, protegendo a superfície na qual a tinta é aplicada. Sua composição química varia de acordo com a sua finalidade.
Aditivos	Considerados componentes secundários, apresentando uma grande variedade, por exemplo, catalisadores, espessantes.
Pigmentos	Utilizados para obtenção de cor, opacidade e outras propriedades ópticas ou efeitos visuais. É, também, muito usado por razões estéticas.
Carga Mineral	Utilizada para uma gama de propósitos inclusive opacidade (como um suplemento para os pigmentos).

Fonte: Lambourne and Strivents, 1999.

### **2.1.7.1 Solventes**

Líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição, é considerado como um produto auxiliar em uma tinta, devido não fazer parte do filme seco. Conforme Fazenda (1993), os solventes são produtos que possuem a capacidade de dissolver outros

materiais sem alterar as suas propriedades químicas. O resultado dessa interação é denominado solubilização.

Gastal (1998), cita que no ramo de tintas a classificação deste produto é a seguinte:

- Solventes – líquidos voláteis que dissolvem a resina, possibilitando a manufatura da formulação, reduzindo e ajustando a viscosidade da tinta para fins de aplicação;

- Diluentes – líquidos voláteis, porém não dissolvem a resina. Adicionados em proporções adequadas aos solventes, de modo a melhorar a velocidade de evaporação, a viscosidade, a condutividade e, também, a fim de baixar o custo da formulação;

- Thinners – misturas de solventes com propriedades de solvência e volatilidade bem caracterizadas.

Os solventes têm por finalidade: solubilizar a resina, ajustar a viscosidade adequada à aplicação, auxiliar a formação e alastramento do filme, promover a molhabilidade do substrato e controlar a secagem.

São classificados em função de suas estruturas químicas e aspectos técnicos, que se diferenciam por apresentarem distintas propriedades. Dentre as principais famílias pode-se citar: hidrocarbonetos, álcoois, ésteres, cetonas, glicóis, clorados, nitrados e sulfatados.

Além das características citadas acima, levam-se em conta na escolha do solvente os seguintes aspectos: odor, acidez, alcalinidade, faixa de destilação, ponto de fulgor e custo.

### **2.1.7.2 Resinas**

São também conhecidas como veículo, suporte ou ligante, sendo o componente da tinta responsável pela formação do filme, É uma das principais matérias-primas da indústria de tintas e vernizes, sendo à parte não-volátil da tinta. Utilizada para aglomerar as partículas de pigmentos, é responsável pela transformação do produto, do estado líquido para o sólido, convertendo-o em película.

A resina cumpre um papel muito importante na formação da camada, sem ela, obter-se-ia uma pasta de pigmentos e solventes que, após sua secagem, resultaria em uma pulverulência isenta das propriedades indispensáveis à estética e a proteção do

substrato, como, por exemplo, a retenção de cor, brilho, rigidez, resistência à ação da água e produtos químicos, entre outros.

Para apresentar um desempenho favorável a resina deve apresentar certas características, tais como: ser inodora, atóxica, incolor, solúvel em uma ampla gama de solventes, apresentar compatibilidade com outras resinas, ser bem aderente sobre o substrato e permitir a evaporação rápida do solvente da película.

Além disso, a resina denomina o tipo de tinta ou revestimento a ser empregado. Assim, por exemplo, têm-se tintas acrílicas, vinílicas, a óleo, alquídicas etc. Todas levam o nome da resina básica que as compõem.

Atualmente uma das resinas mais versáteis é a resina de polímero acrílico, da qual pode-se formular tintas que apresentam desde filmes flexíveis e emborrachados até filmes duros e tenazes, com excelente resistência ao envelhecimento, ao contrário de outras resinas sintéticas, como os polímeros vinílicos e as resinas naturais, como os óleos secantes, onde a possibilidade de formulações é muito limitada e as propriedades de seus filmes nem sempre atingem a necessidade de quem as usa.

- ***Tipos de Resinas:***

Os formuladores de tintas possuem diversos ligantes à sua escolha. Estes variam em termos de adesão, alastramento, nivelamento, dureza, conteúdo sólido, preço e outras características. Dividem-se em duas grandes categorias:

- Naturais;
- Sintéticas.

As primeiras são produtos fósseis de origem vegetal ou de origem animal. Apresentam complexas estruturas químicas onde estão os derivados fenólicos, álcoois resínicos e seus ésteres e óleos essenciais, geralmente responsáveis pelos odores característicos. As resinas naturais mais importantes são: goma-laca, congo, breu, kauri, copal (Fazano, 1995).

Em relação às resinas sintéticas, também chamadas de polímeros sintéticos, são macromoléculas obtidas por reações químicas entre certos tipos de substâncias, através de processos industriais que geralmente utilizam calor e catalisadores. As resinas e por

consequência as tintas, se solidificam pelos seguintes mecanismos: simples evaporação do solvente, oxidação e polimerização (Carvalho, 2002).

Entre as resinas sintéticas que secam por evaporação do solvente, encontram-se as resinas vinílicas, acrílicas, derivadas do estireno, nitrocelulose, borrachas cloradas e betuminosas. Porém, em relação às resinas que secam por oxidação, as mais importantes são as de óleos vegetais, resinas alquídicas modificadas com óleos, resinas óleo-uretano e óleo-fenólica. Há, ainda, as que secam por polimerização à temperatura ambiente: os silicatos, resinas alquídicas, resinas epóxi e de poliuretano. E as resinas que secam por polimerização a quente: amínicas e silicone.

Neste trabalho, a resina utilizada foi a do tipo acrílica. Nesse sentido, algumas características da mesma estão descritas a seguir.

- **Resinas Acrílicas:**

O termo acrílico representa polímeros que contêm ao longo de sua estrutura ésteres do ácido acrílico e metacrílico associados ou não a monômeros vinílicos (figura 5).

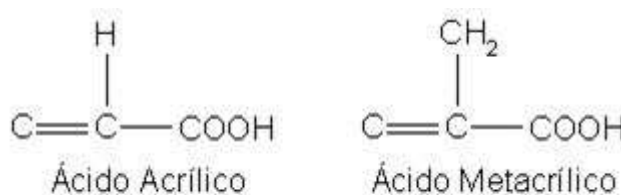


Figura 5: Fórmula estrutural básica: resina acrílica.

Fonte: Fazenda, 2005.

Tintas contendo resinas acrílicas como ligantes, foram descobertas na década de 30. Atualmente, conforme Rubuelta (2002), esta é uma grande classe de produtos, tanto para o setor de tintas, como para o de revestimentos. Pode ser encontrada nos mais diversos segmentos, como por exemplo, tintas imobiliárias e gráficas, adesivos, têxtil e couros, sendo a qualidade de suas matérias-primas diretamente relacionada aos monômeros e suas especificações.

As resinas acrílicas puras são incolores, de alto brilho e resistência às intempéries. Apresentam diversas vantagens em comparação a outros ligantes para as tintas,

podendo-se citar, alta resistência à água, melhor incorporação das cargas, promovem alto brilho, adesão, resistência a lavabilidade, acabamento acetinado, não apresentam cor, são transparentes e não amarelam (Rubuelta, 2002). Possuem, também, melhor desempenho nas seguintes características em aplicações exteriores (tabela 3):

Tabela 3: Características em aplicações exteriores, resinas acrílicas.

Diferença de Propriedades	Benefício Relacionado ao Desempenho
Adesão em condições úmidas	-Resistência à formação de bolhas; -Resistência a rachaduras e descascamento.
Maior resistência à água	-Resistência à formação de bolhas; -Resistência a mofo (bolor) e algas; -Resistência ao acúmulo de sujeira.
Resistência alcalina	-Menos provável de queimar se aplicado sobre alvenaria fresca.
Resistência a UV	-Melhor retenção de cores. -Menos calcinação e tendência ao envelhecimento.

Fonte: [www.pqi.com.br/dq/dql2.html](http://www.pqi.com.br/dq/dql2.html)

Como resultado e benefícios dessas propriedades, as emulsões acrílicas puras, ainda que mais caras, são frequentemente recomendadas para uso em superfícies exteriores, quando se busca um desempenho superior. Para aplicações em interiores, os ligantes acrílicos oferecem benefícios em termos de adesão sob condições úmidas, resistência a manchas causadas por líquidos (café, sucos, vinho etc.); à aderência e a produtos de limpeza alcalinos. Benefícios como esses são procurados por todos os que buscam um acabamento de alta qualidade. A tendência atual é o de usar tintas acrílicas tanto para pinturas mais exigentes (banheiros e cozinhas) como em aplicações mais gerais na qual a facilidade de limpeza é fundamental.

As tintas acrílicas de boa qualidade devem ser isentas de óleos secativos e, portanto, não saponificáveis, sendo recomendadas especialmente para tintas de acabamentos em equipamentos e instalações onde a manutenção de beleza seja fundamental. São normalmente utilizadas para proteção anticorrosiva em atmosferas mediamente agressivas.

Como visto acima, a resina é um insumo bastante influente nas propriedades de uma tinta, assim, torna-se importante conhecer um pouco de suas peculiaridades. Neste sentido, a resina acrílica utilizada nas formulações das tintas deste trabalho, foi a da marca Denver. A mesma, é capaz de produzir uma emulsão de um copolímero acrílico, proporcionando filmes tenazes, aderentes e brilhantes, apresentando alta capacidade de aglutinação de cargas e pigmentos, devido à elevada resistência à água. Possui as seguintes características:

- a) Em relação ao aspecto geral do produto, a 25°C: é um líquido branco azulado viscoso;
- b) Em relação ao filme formado sobre uma placa de vidro contra o padrão: deve apresentar aspecto transparente, flexível, brilhante e sem pontos;
- c) Em relação à presença de grumos (malha 100): máximo 0.10g;
- d) Em relação ao índice de refração da mesma: 1.57.

### ***2.1.7.3 Aditivos***

Ingredientes que, adicionados às tintas, modificam as características das mesmas ou conferem melhorias nas suas propriedades. Utilizado para auxiliar nas diversas fases de fabricação e conferir características necessárias à aplicação.

.O seu uso deve ser criterioso, pois a adição incorreta ou em teores exagerados pode trazer problemas para as tintas. Em uma formulação, raramente o total de aditivos ultrapassa a 5% da composição e influenciam significativamente na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado. Devido à complexidade de um sistema de tintas, um aditivo pode assumir múltiplas funções. O que exige do formulador um trabalho bastante meticuloso e criterioso para o equilíbrio de sua formulação (Fazenda, 1993).

Existe uma variedade enorme de aditivos utilizados na indústria de tintas e vernizes, os quais podem ser agrupados da seguinte forma:

- a) Secantes - material que promove ou acelera a secagem, cura ou endurecimento de resinas à base de óleos vegetais. Não devem ser confundidos com agentes de cura, pois não reagem com a resina, não ficando quimicamente ligados a esta no filme resultante;

b) Antiespumantes – usados para impedir a formação de espumas no processo de fabricação de tintas ou mesmo bolhas na aplicação do revestimento. Aparecem como constituintes simples ou associados, em baixas concentrações, entre 0.1 e 0.5%, de maneira que seu desempenho seja equilibrado e uniforme (Fazano, 1995);

c) Espessantes – melhoram as características da suspensão da pasta, na moagem dos pigmentos. Aplicados na proporção de 3 a 5% em relação à formulação da tinta, proporcionando encorpamento, viscosidade ou fluidez ao sistema;

d) Antipele – utilizados para retardar a formação de uma película na superfície da tinta. Através do seu uso, obtém-se uma maior estabilidade da mistura;

e) Plastificantes – tem por finalidade aumentar a flexibilidade do revestimento;

f) Coalescentes – promovem a dissolução de partículas que retardam a secagem dos ligantes, empregados na fabricação de revestimento à base de água. Sua principal finalidade é promover uma maior interação entre as partículas na resina;

g) Biocidas – sua função é eliminar microorganismos. Quanto mais eficaz for o biocida menor será a dosagem para a eliminação dos microorganismos.

#### **2.1.7.4 Pigmentos**

Conhecidos também como elementos de cobertura, são partículas sólidas que apresentam granulometria muito fina. Encontram-se dispersas na tinta, porém são insolúveis na resina e no solvente, contribuindo na formação da parte sólida de uma camada orgânica.

A palavra pigmento é derivada do Latin *pigmentum* – *pingere* que significa tingir e, conforme a *Color Pigments Manufacturers Association of América* o pigmento pode ser definido como:

“colorido, preto, branco ou partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, as quais são insolúveis no veículo nos quais são incorporados, sendo química e fisicamente não afetados pelo mesmo. Alteram a aparência do filme por absorção e/ou espalhamento da luz. Os pigmentos são geralmente dispersos no veículo ou substrato para a aplicação, como por exemplo na manufatura de tintas, pinturas, plásticos, ou outros materiais poliméricos.”



Em uma tinta, os pigmentos desempenham diversas funções. Primeiramente, fornecem cor e cobertura. Além disso, proporcionam um acréscimo à proteção ou a durabilidade da pintura diminuindo, assim, o impacto do intemperismo. São, também, responsáveis por alterações das propriedades físico-químicas das tintas, aumentando o conteúdo de sólidos, controlando o brilho. Conferem, ainda, propriedades especiais, tais como: proteção anticorrosiva e prevenção de incrustações (Gastal, 1998).

Apresentam-se nos mais diferentes tipos, cujas características variam em função da sua estrutura química, aspectos físicos e ópticos (Fazano, 1995). Além disso, podem ser encontrados de diversas formas comerciais o que inclui “cores secas”, pastas úmidas ou grãos (Curso Básico de Tintas, 2003).

Em relação a sua aplicação, classificam-se em coloridos (conferem cor), não coloridos e anticorrosivos (conferem proteção ao substrato). Já, a respeito de sua classificação química, podem ser inorgânicos ou orgânicos.

Pigmentos orgânicos, como o próprio nome indica, são substâncias orgânicas corantes que se apresentam no estado de pequenos cristais das mais variadas formas. Todos os pigmentos orgânicos possuem na sua estrutura química, grupamentos chamados cromóforos que são responsáveis pelo fenômeno da cor. As propriedades de aplicação dos pigmentos orgânicos estão diretamente relacionadas com as características da sua estrutura química e também do seu estado físico (forma, tamanho, tratamento físico e químico durante a fabricação etc.). Estes compostos são caracterizados por coloração brilhante, alta absorção em óleo e dificuldade de dispersão nos veículos. Obtidos por processo de síntese a partir de produtos oriundos do petróleo e do alcatrão, possuindo diversidade e complexas estruturas químicas (Fazano, 1993).

Pigmentos inorgânicos são utilizados há muitos anos, existem registros de seu uso nas cavernas há aproximadamente 30.000 anos. Podem ocorrer naturalmente, porém, para a manufatura de pinturas, necessitam, normalmente, ser refinados ou sintetizados. São subdivididos em pigmentos brancos, cargas e em uma ampla faixa de pigmentos coloridos, sintéticos ou naturais, de natureza química inorgânica (não apresentam cadeias carbônicas).

Ainda, em relação aos pigmentos inorgânicos, pode-se dizer que, os mesmos, são os principais insumos provedores do poder de cobertura, possuindo um elevado peso específico, sendo que o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é o principal pigmento branco. Na

tabela 4, a seguir, encontra-se, resumidamente, algumas propriedades associadas com pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Tabela 4: Propriedades dos pigmentos orgânicos e inorgânicos.

Propriedade dos Pigmentos	Inorgânicos	Orgânicos
Cor	Inerte	Brilhante
Opacidade	Normalmente alta	Normalmente transparente
Resistência Química	Varia	Varia
Durabilidade	Geralmente boa	Varia
Preço	Normalmente barato	Varia, normalmente caros

Fonte: Hagemeyer,1997.

Os pigmentos podem afetar a aparência do filme, mas são principalmente utilizados para se obter outras propriedades, como por exemplo: resistência ao fogo, proteção à corrosão, ou melhorar a impermeabilidade do substrato, principalmente absorvendo luz ultravioleta ou outra radiação prejudicial.

Para a aplicação industrial, os pigmentos são caracterizados de acordo com várias características físicas e químicas, sendo as principais:

***a) Poder de Cobertura:***

O poder de cobertura é um aspecto de aparência intimamente ligado com a opacidade do revestimento. Definido como a propriedade que o revestimento ou tinta possui de encobrir a superfície sobre a qual foi aplicada. E isso, depende da habilidade do filme em absorver e/ou espalhar a luz, evitando que a mesma, alcance o substrato (figura 6). A maior parte da luz que penetra no filme é refletida e refratada muitas vezes antes de escapar da superfície do filme como luz refletida ou ser absorvida pelo substrato (Fazenda,1993).

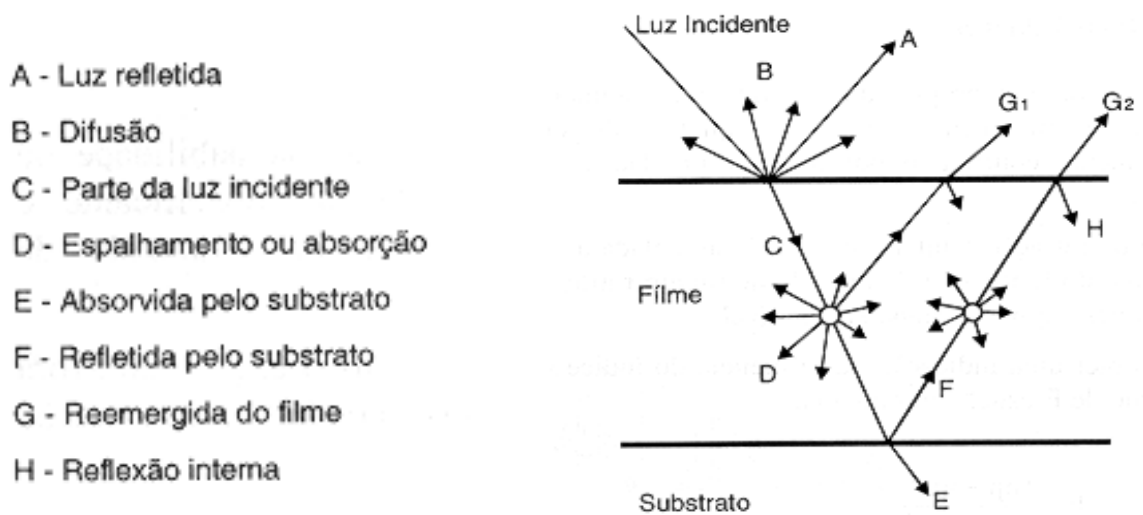


Figura 6: Interação da luz com um filme pigmentado.

Fonte: Fazenda, 1993.

A opacidade (figura 7) é a combinação de todos esses efeitos. Dessa forma, tintas brancas opacificam basicamente por espalhamento de luz (reflexão, refração e difração), enquanto que tintas coloridas há um aumento das dependências do efeito de absorção com o acréscimo da concentração de pigmentos coloridos.

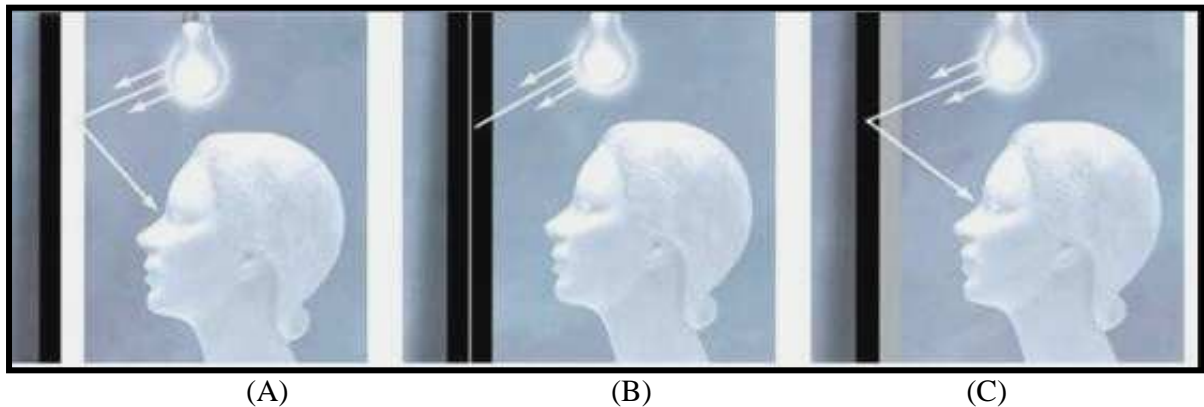


Figura 7: Opacificação do Filme.

Fonte: DuPont, 2000.

A figura 7 acima ilustra duas coberturas completas (A e B), e uma com cobertura incompleta (C), sendo que todos os pontos possuem fundo preto. O ponto (A) representa um branco puro onde, a luz é refletida ou espalhada antes de atingir o substrato. Em relação ao ponto (B), um preto puro, ocorre à absorção total da luz pelo substrato. Entretanto, na figura (C), tem-se uma cobertura incompleta, ou seja, parte da luz é

absorvida enquanto que o resto é espalhada, dando aparência de uma cobertura acinzentada.

Segundo Luft (1940), o poder de cobertura ou opacidade, significa a capacidade da tinta em reduzir o contraste do preto em uma superfície branca na qual é aplicada. Conforme Rhodes (1950) pode-se definir como a capacidade da tinta em obstruir a transmissão da luz visível, sendo uma propriedade de grande importância, dependente de fatores como a relação entre o índice de refração do pigmento e do meio o qual está disperso, da porcentagem de pigmentos na tinta, da forma e estrutura da partícula de pigmento.

Além disso, para se obter um desempenho favorável em relação ao poder de cobertura, os pigmentos na tinta precisam estar bem dispersos. Caso contrário tem-se a formação de partículas maiores de pigmentos que, além de comprometer o grau de cobertura do revestimento, podem afetar, também, outras propriedades das tintas, como por exemplo, a cor, brilho e a textura (Romeiro,2001).

Para a definição da opacidade (poder de cobertura) é usada uma equação simplificada para a razão de contraste (CR), definida por:

$$CR = \frac{R_o}{R} \quad (1)$$

Onde, conforme Kortum (1969):

$R_o$  = reflectância de um filme de espessura finita com um substrato preto;

$R$  = reflectância de um filme de espessura finita com um substrato branco.

Neste trabalho a razão de contraste CR foi o parâmetro usado para quantificar a opacidade do filme.

Ainda, a respeito do índice de refração ( $n$ ), como dito anteriormente, é um dos fatores mais importantes a ser analisado quando se busca alcançar uma boa opacidade. Este parâmetro consiste na mudança da velocidade de um feixe de luz quando ele passa de um meio para outro, sendo definido conforme a equação 2:

$$n = \frac{c_0}{v} \quad (2)$$

Onde:

$n$  = índice de refração do material;

$c_0$  = velocidade da luz no vácuo;

$v$  = velocidade da luz no meio.

Cabe salientar ainda que, o efeito opacificante é proporcional à diferença entre o  $n$  do pigmento e do meio o qual está disperso. Quanto maior o número de interfaces no meio e a diferença de seus índices de refração, maior será a opacidade do mesmo. Dessa forma, quanto maior a diferença entre o  $n$  do mineral (empregado como carga ou em tinta de revestimento) e o índice do meio que o circunda, maior será a opacidade atribuída por este.

A figura 8 abaixo ilustra um exemplo prático do  $n$  em relação à opacidade do filme. Neste exemplo, o revestimento foi formulado apresentando uma porcentagem de volume de pigmentos constante (PVC) igual a 20%, em uma resina acrílica com  $n = 1.5$ . Pode-se perceber que, o filme feito com  $\text{TiO}_2$  ( $n = 2.73$ ), proporciona uma completa cobertura do substrato em comparação com as demais cargas que possuem um  $n$  com valor inferior.

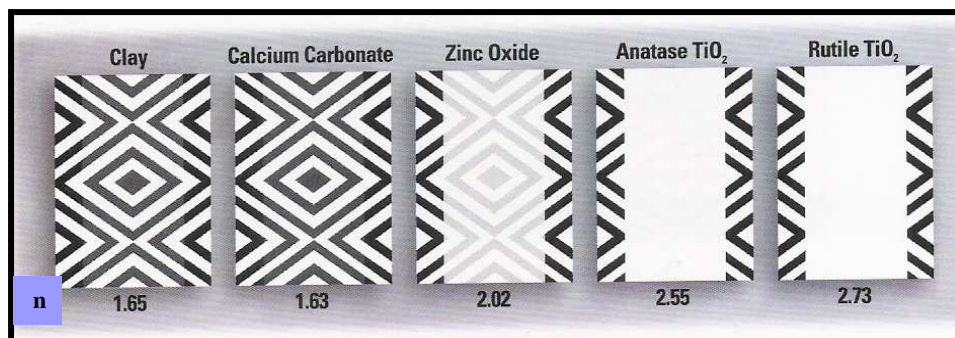


Figura 8: Efeito do  $n$  no Poder de Cobertura.

Fonte: DuPont, 2000.

Segundo Lima (1991), a função que melhor apresenta a correlação existente entre o parâmetro  $n$  com o poder de cobertura, é a equação de Lorentz-Lorenz,  $M$ , definida como:

$$M = \frac{\left(\frac{np}{no}\right)^2 - 1}{\left(\frac{np}{no}\right)^2 + 2} \quad (3)$$

Onde:

$np$  = índice de refração do material;

$no$  = índice de refração do meio.

A relação entre a função de Lorentz-Lorenz e o poder de cobertura relativo de uma série de pigmentos brancos, em filmes de acrílico ( $n = 1.5$ ) está representada pela figura 9. Uma expressão aproximada para M pode ser dada pela equação de  $M = 0.4 (n_p - n_o)$ . Esta simples expressão evidencia a importância do n para a eficiência de pigmentos brancos (Lima, 1991).

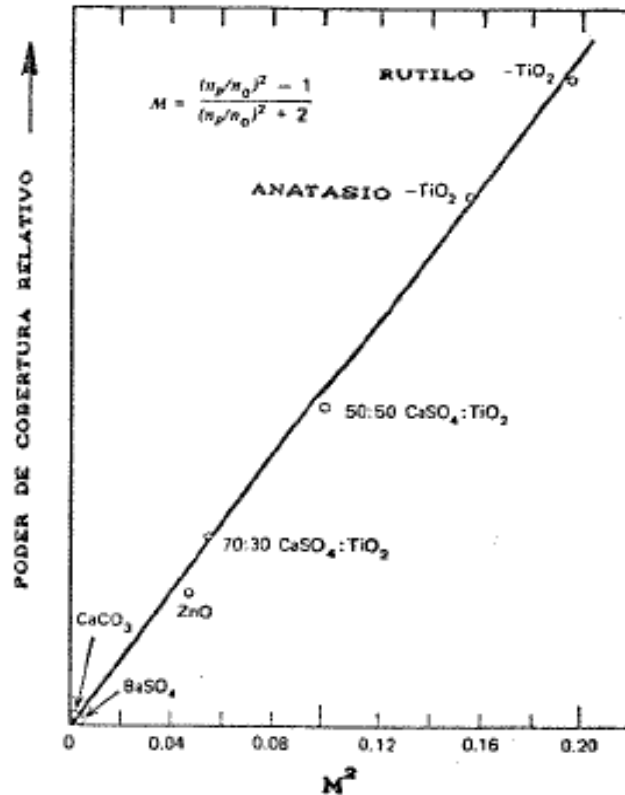


Figura 9: Poder de Cobertura relativo em função de Lorentz –Lorenz ao quadrado ( $M^2$ ).

Fonte: Lima (1991).

Segundo Lima apud Kenker (1969), com base na teoria de Mie, pode ser demonstrado que a máxima eficiência de espalhamento de luz verde, por  $\text{TiO}_2$ , ocorre quando as partículas possuem diâmetros de aproximadamente  $0.25 \mu\text{m}$ . Os trabalhos mais recentes com pigmentos brancos tiveram como objetivo a otimização do tamanho de partículas de minerais tais como caulim, diatomitos e outros para serem utilizados como extensores deste pigmento (Forjado, 1989; Ghosh, 1990; Lima, 1991). Nesse sentido, a tabela 5 apresenta alguns valores de n em relação aos minerais utilizados neste trabalho.

Tabela 5: Valores de Índice de Refração(n) de alguns minerais.

Mineral	Índice de Refração
Anatásio – $\text{TiO}_2$	2.488
Rutilo – $\text{TiO}_2$	2.609
Caulim – $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	1.55 – 1.57
Carbonato de Cálcio - $\text{CaCO}_3$	1.48 – 1.65
Agalmatolito - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mistura de minerais
Filito	Mistura de minerais
Dolomita - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	1.5

Dessa forma, ao analisando-se a tabela 5, pode-se notar que o rutilo é o mineral que apresenta o valor mais elevado de n. Porém, avaliando-se as cargas utilizadas neste estudo, percebe-se que o  $\text{CaCO}_3$  possui o menor índice de refração em referência as demais. Entretanto, o reduzido n pode ser compensado, em termos de ganho de opacidade, por uma redução granulométrica. Além disso, ao se comparar à calcita com a dolomita, pode-se constatar que a dolomita possui um valor mais elevado de n, o que possivelmente, traria um maior poder opacificante para este mineral.

### ***a.1) Fatores Ópticos***

Dalpiaz (2006) cita que, o comportamento ótico de um material sólido é função de sua interação com a radiação eletromagnética de comprimentos de onda dentro da região visível. Esta região é compreendida no intervalo de 400 a 700 nm de comprimento de onda. Conforme Ciullo (2003), o poder de cobertura é o resultado proveniente de interações entre a luz e os pigmentos presentes no filme de tintas. E quando a luz incide sobre um objeto, uma cobertura, tais fenômenos podem acontecer:

#### ***a.1.1) Reflexão***

A reflexão é um dos fenômenos mais comuns envolvendo a propagação da luz. Ocorre quando a luz incide sobre a superfície de separação entre dois meios com propriedades distintas. A reflexibilidade é a tendência dos raios de voltarem para o mesmo meio de onde vieram, ou seja, está relacionada à quantidade de luz incidente que retorna ao meio.

A figura 10 representa o efeito do espalhamento de luz pelo fenômeno da reflexão. A partir da análise deste desenho, observa-se que, quando existe somente uma placa de vidro sobre a linha preta, o efeito visual é muito pequeno para ser detectado. Pois, a linha preta, é claramente perceptível devido à luz ter sido refletida somente duas vezes (na frente e atrás da barra) e em pequena quantidade de cada superfície, aproximadamente 4% (Mendéz, 2001).

Entretanto, quando forma-se um empilhamento de placas de vidro (representado no lado esquerdo da figura 10), o efeito adicionado resultaria em uma cobertura completa do objeto colocado abaixo da pilha. Pode-se notar que a linha preta torna-se invisível e, isso ocorre pelo fato da luz ter sido refletida na interface ar-vidro de cada placa. Nesse sentido, uma mudança no  $n$  causa a reflexão, ou seja, a diferença do  $n$  do vidro (1.5) e do ar (1.0) é o que gera os desvios de direção da luz, quer dizer, se refletem. É o que ocorre quando há uma superfície contendo pigmentos de  $\text{TiO}_2$  que possui um elevado valor de  $n$  (2.7) em contato com vários outros veículos de cobertura com  $n$  inferior (1.5).

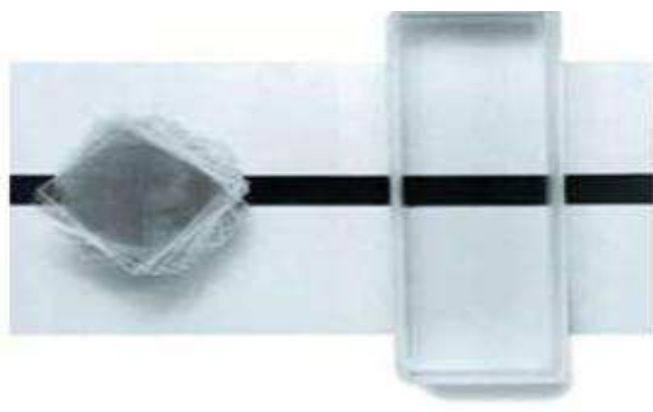


Figura 10: Reflexão.

Fonte: DuPont, 2000.

Além disso, a reflexão pode ser dita especular ou difusa (figura 11). Em relação a especular, acontece quando a superfície do material for lisa e, assim, a reflexão ocorre em apenas uma direção. Todavia, a difusa dá-se quando a superfície for rugosa, sendo que, as duas reflexões podem ocorrer simultaneamente (Kingery, Brown e Uhlmann, 1976).



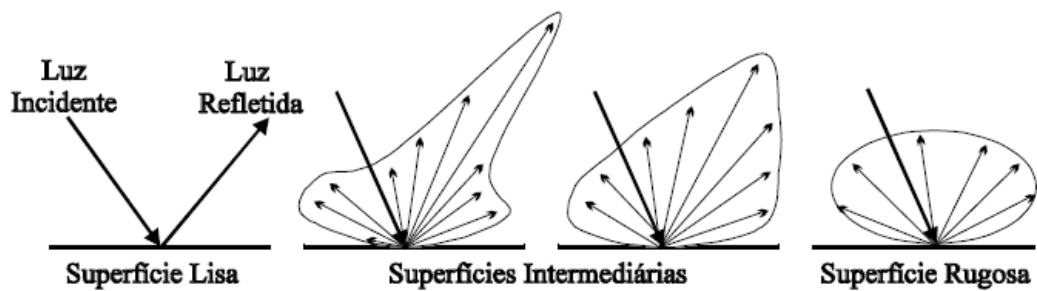


Figura 11: Fenômeno da reflexão da luz em diferentes tipos de superfícies.

Fonte: Kingery, 1976.

### ***a.1.2) Refração***

O ar não é o único meio transparente que permite a propagação regular da luz. Há também muitos outros como a água, o vidro, a glicerina, o diamante etc. É natural que a luz se comporte de maneira diferente quando ela se propaga nesses meios, principalmente no que diz respeito à sua velocidade de propagação (Bisquolo, 2006).

A refração ocorre quando a luz atravessa um meio transparente a outro de distinta densidade, produzindo uma mudança na sua direção (figura 12). Sendo que o desvio na sua trajetória ocorre em função do ângulo de incidência, da longitude de onda e do índice de refração de um meio ao outro. Quando a luz chega à superfície de separação entre os dois meios, se produzem simultaneamente a refração e a reflexão.

O fenômeno da refração é regido pela lei chamada Lei da refração ou lei de Snell:

$$n_m \cdot \text{sen } i = n_o \cdot \text{sen } r \quad (4)$$

Onde:

$n_m$  = índice de refração do meio que procede;

$i$  = ângulo de incidência;

$n_o$  = índice de refração do meio no qual se refrata;

$r$  = ângulo de refração.

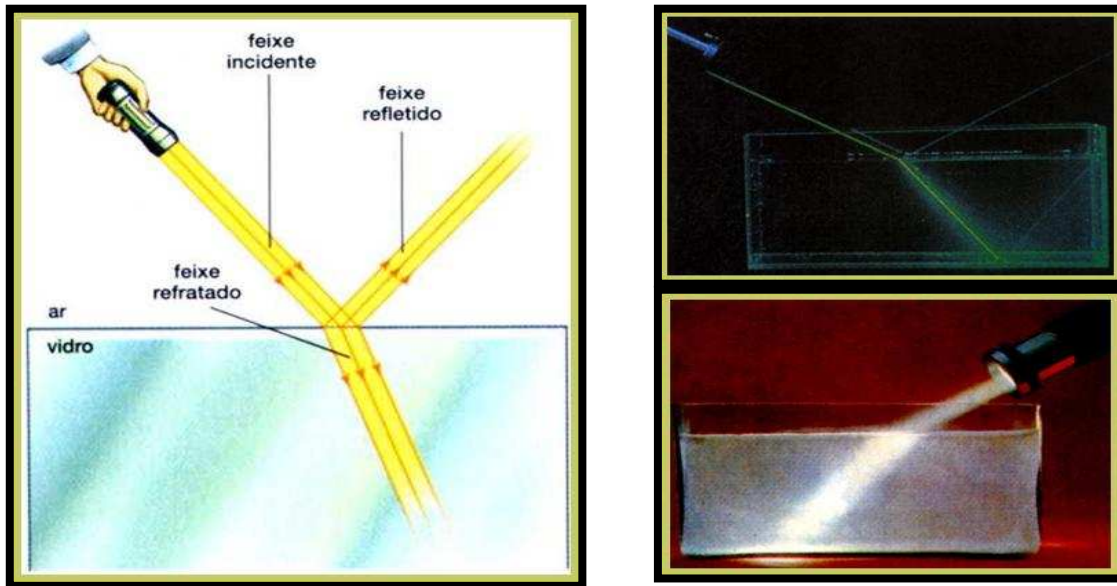


Figura 12: Refração da luz.

Fonte: Sandre, 2009.

Assim, quando a luz bate em uma partícula, por exemplo, com alto índice de refração em relação ao meio a qual se encontra, a porção que não é refletida passa pela mesma, sofrendo um desvio de sua trajetória original. Nesse sentido, conforme Bisquolo (2006), o afastamento do raio refratado da reta normal ocorre quando a luz incidindo em meio de menor  $n$  é comparada ao meio por onde ela propagava anteriormente. Entretanto, para que o desvio seja mais próximo da reta normal, a luz passa de um meio de menor  $n$  para um meio de maior  $n$  (figura 13).

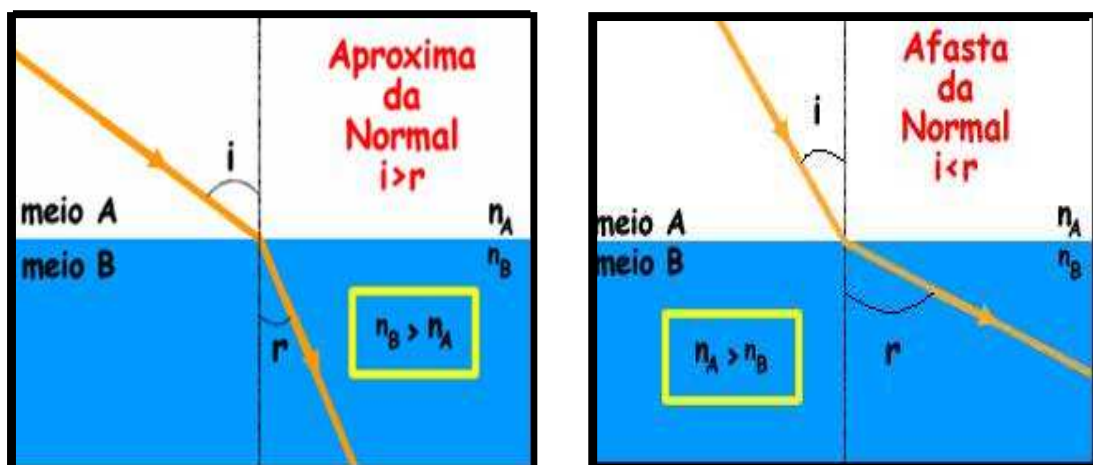


Figura 13: Desvio da luz, devido diferença no  $n$  do meio.

Fonte: Bisquolo, 2006.

### *a.1.3) Difração*

Difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando elas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda.

Quando o tamanho das partículas se aproxima da metade do comprimento de onda da luz incidente, as partículas podem desviar/distorcer/etc em até cinco vezes a quantidade de luz que realmente recai sobre a partícula porque uma grande quantidade da luz é difratada quando passa perto das partículas. Em outras palavras, a seção efetiva de espalhamento pode ser até cinco vezes maior que a seção geométrica das partículas.

A figura 14 representa uma consideração qualitativa da diferença entre a eficiência da difração e tamanho da partícula. O aumento da difração em uma partícula é muito pequeno, devido à ressonância eletromagnética entre as partículas e a luz. Em outras palavras, a partícula direciona as ondas de luz no mesmo caminho que uma antena de rádio responde a uma onda de rádio (DuPont, 2000).

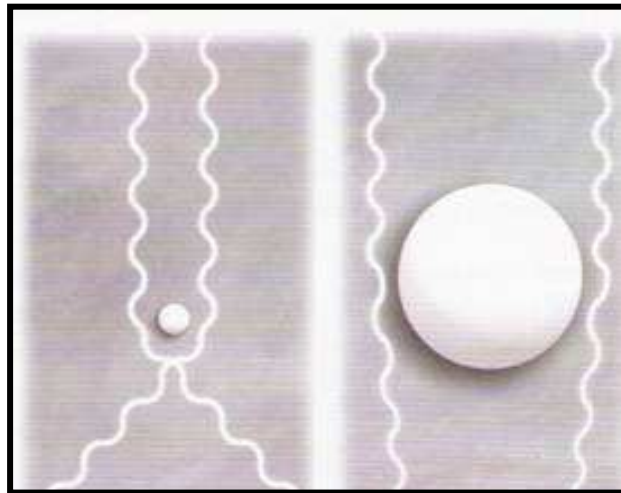


Figura 14: Difração ao redor das partículas.

Fonte: DuPont, 2000.

A habilidade das partículas bem espaçadas e de tamanho bem controlado de difratar a luz é uma consideração principal no desenvolvimento de sistemas de coberturas funcionais.

### *b) Forma, Tamanho e Distribuição do Tamanho de Partículas*

A forma, tamanho e distribuição das partículas de pigmentos são parâmetros importantes a serem analisados, pois, os mesmos possuem grande influência nas propriedades reológicas da tinta, nas propriedades de brilho e opacidade da cobertura, no tempo de cura do filme entre outros. (MacCrone, 1983).

Dalpiaz (2006) apud (Pukanszky, 1994; Rabello, 2000) reporta que as cargas minerais e pigmentos são, normalmente, produzidos com controle de tamanho e geometria. Podem ser classificadas como bidimensionais como o talco e a mica e tridimensionais como o calcário e o caulim. As cargas bidimensionais tendem a formar compósitos com alto grau de anisotropia, pela possível orientação das cargas no sentido do fluxo do polímero fundido. Quanto menor for o tamanho da partícula, maior será a área superficial da carga e, conseqüentemente, a quantidade de interfaces polímero/carga também aumenta. Espera-se uma melhora nas propriedades mecânicas com o aumento desses pontos de adesão. Por outro lado quanto maior a área superficial da carga maior será a dificuldade de dispersão na matriz ou o controle da viscosidade no processamento.

Doroszkowski (1999) reporta ainda, que a morfologia das partículas é algo decisivo em sua utilização, sendo determinada, a partir de sua estrutura química, estrutura cristalina ou conforme a maneira na qual foi sintetizada. Nesse sentido, as partículas, em relação a sua forma, dividem-se em quatro categorias, ilustradas na figura 15:

- Partículas esféricas;
- Partículas granulares (cubos, paralelepípedos, forma irregular);
- Partículas lamelares (plaquetas, lamelas);
- Partículas fibrilares ou aciculares (fibras, bastonetes).

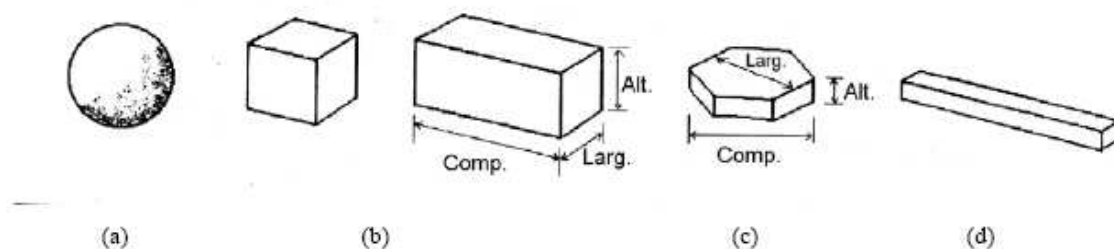


Figura 15: Principais formas das partículas: (a) esféricas; (b) granulares; (c) lamelares e (d) fibrilares ou aciculares.

Fonte: Dalpiaz, 2006.

Além disso, em relação à forma das partículas, uma das maneiras mais utilizadas para a sua determinação é o parâmetro conhecido como fator de forma. Nesse sentido, a relação entre a maior e a menor dimensão da partícula é um modo de se obter o fator de forma. Por exemplo, no caso de fibras, o fator de forma seria a relação comprimento/diâmetro da fibra. Para plaquetas, seria a relação comprimento/espessura das lamelas. Obviamente, para esferas, o fator de forma seria o menor possível e igual a 1 (Moore, 1996; Murphy, 2001; Dalpiaz 2006).

No que diz respeito a partículas esféricas, como as esferas de vidro, ou quase esféricas, como o carbonato de cálcio, o tamanho da partícula é definido pelo diâmetro. No caso de partículas lamelares ou fibrilares, como o caulim e o talco, é necessário estabelecer critérios de cálculo do diâmetro equivalente. Um dos critérios bastante empregado é estabelecer o diâmetro equivalente a uma esfera de mesmo volume (Dalpiaz 2006).

Cabe salientar que as cargas minerais correspondem a uma população de partículas de tamanho variável. Sendo assim o termo “tamanho” somente será correto em se tratando de partículas em uma população monodispersa. Alguns autores utilizam o diâmetro mediano ( $D_{50}$ ), para caracterizar o tamanho da população de partículas, que é definido como sendo a dimensão onde a metade da massa da população é inferior a um determinado diâmetro. A superfície específica das partículas também é um critério importante na caracterização da dimensão da população. Neste trabalho, também foi considerado o  $D_{10}$  e o  $D_{90}$ .

Segundo diversos autores, as partículas de pigmentos podem ser consideradas em três diferentes classes:

- **Partículas Primárias:**

São as menores partículas obtidas na produção de pigmentos e cargas sendo que o tamanho e a estrutura cristalina são afetados pelo processo de fabricação. As partículas primárias ou também chamadas de individuais (figura 16) são cristais simples ou subcristais fortemente ligados mediante suas superfícies. Além disso, são reconhecidas através de métodos físicos adequados (microscópio eletrônico e óptico).

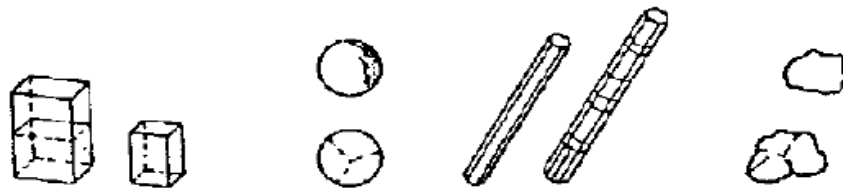


Figura 16: Partículas primárias ou individuais.

Fonte: [http://www.munzing-chemie.com/pdf/fcs\\_dispergier\\_edaplan\\_sp.pdf](http://www.munzing-chemie.com/pdf/fcs_dispergier_edaplan_sp.pdf)

- **Agregados:**

Segundo Milanez (2003), agregado é um agrupamento de partículas primárias, as quais crescem juntas e são alinhadas lado a lado (figura 17). A área superficial é menor que a soma das áreas da superfície das partículas primárias. São difíceis de serem destruídos durante o processo de moagem.

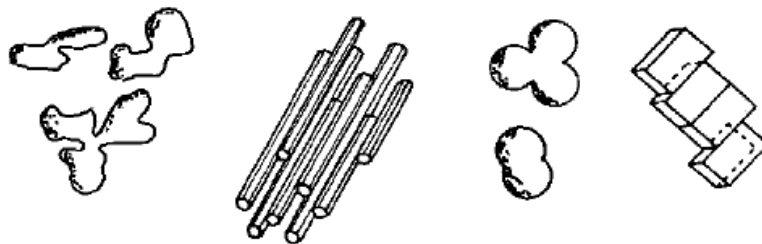


Figura 17: Partículas agregadas.

Fonte: [http://www.munzing-chemie.com/pdf/fcs\\_dispergier\\_edaplan\\_sp.pdf](http://www.munzing-chemie.com/pdf/fcs_dispergier_edaplan_sp.pdf)

- **Aglomerados:**

Podem ser definidos como um conjunto de partículas de pigmento que possuem geometria irregular, que estão em contato entre si através de pontos mínimos, contendo ar e umidade nos espaços intersticiais ( Inpra Latina, 2005).

Nessas condições, as partículas do pigmento estão em contato unicamente por seus vértices e arestas, portanto, as forças que as mantêm unidas são fracas (Inpra Latina, 2005).

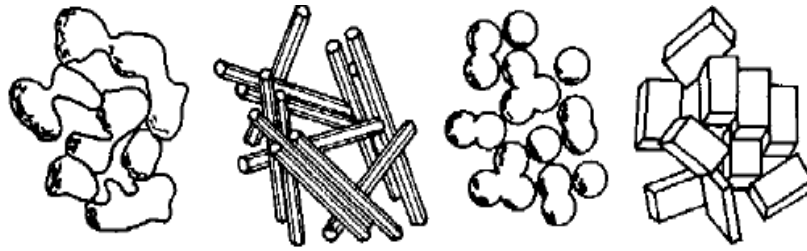


Figura 18: Partículas aglomeradas.

Fonte: [http://www.munzing-chemie.com/pdf/fcs\\_dispergier\\_edaplan\\_sp.pdf](http://www.munzing-chemie.com/pdf/fcs_dispergier_edaplan_sp.pdf)

- **Floculados:**

Os floculados (figura 19) estão formados pela presença de aglomerados em uma suspensão, podendo ser separados por pequenas forças de cisalhamento. A floculação pode ser favorável antes que ocorram os estágios de flotação e sedimentação, entretanto, pode produzir efeitos negativos nas propriedades de brilho e tonalidade da cor.

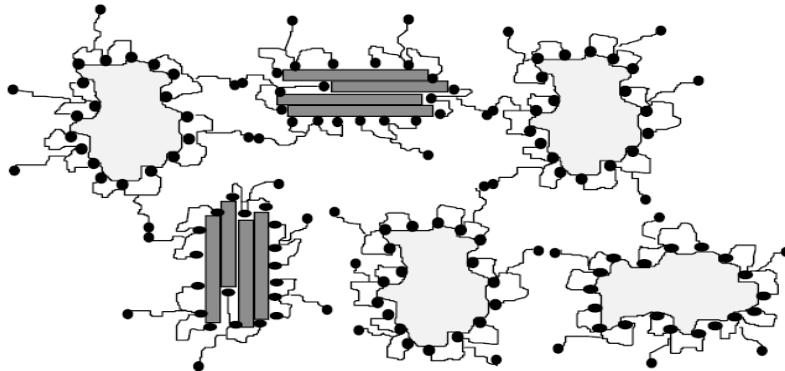


Figura 19: Floculados.

Fonte: [http://www.munzing-chemie.com/pdf/fcs\\_dispergier\\_edaplan\\_sp.pdf](http://www.munzing-chemie.com/pdf/fcs_dispergier_edaplan_sp.pdf)

Como visto acima, os pigmentos e cargas minerais freqüentemente contêm uma mistura de tamanho de partículas, sendo que o tamanho geral depende da origem ou do grau de moagem dos mesmos. Nesse sentido, Tiarks(1996) afirma que uma dispersão ineficiente, ocasiona a formação de clusters na tinta, podendo tornar a superfície do filme extremamente rugosa.

Desta forma, cabe dizer ainda, que o espalhamento da luz é maximizado quando o tamanho de partículas encontra-se na faixa entre 200 e 250 nm (figura 20). Porém,

havendo a formação de aglomerados, tem-se uma redução no poder de cobertura. Isto acontece, devido à diminuição na eficiência do espalhamento da luz, pois cada cluster dispersa-se aproximadamente como uma única partícula grande. Como pode ser visto na figura 21, ao alcançar um valor máximo, o poder de cobertura começa a diminuir na medida em que o tamanho das partículas começa a ser maior.

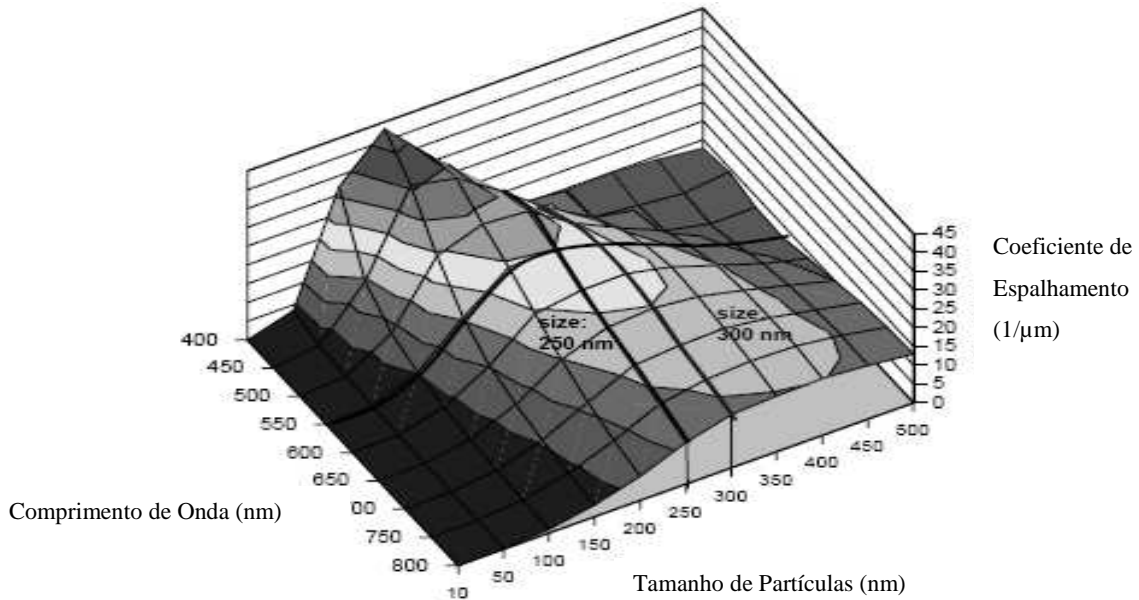


Figura 20: Dependência da eficiência de diferentes comprimentos de onda no tamanho de partícula.

Fonte: Tiarks,1996.

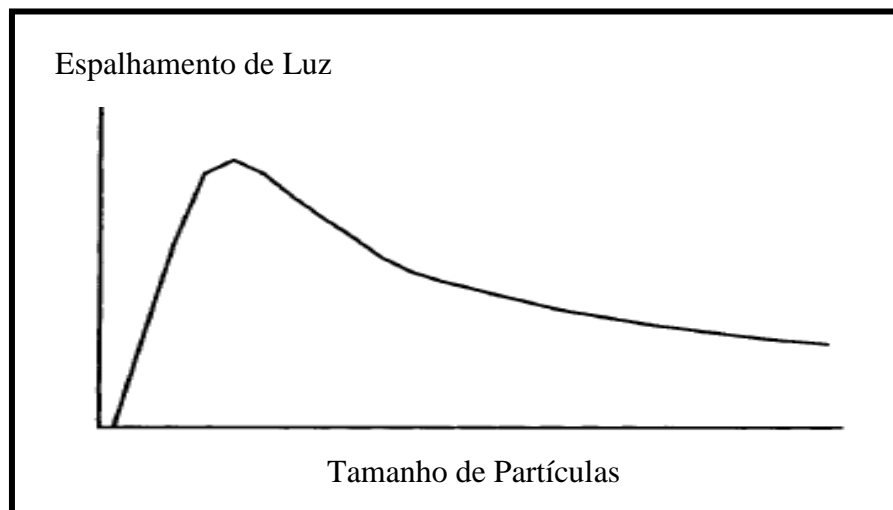


Figura 21: Efeito do tamanho de partícula de pigmento em função do espalhamento de luz.

Fonte: Abel,1999.



Assim, percebe-se que uma distribuição de tamanhos irregular de partículas, bem como a formação de clusters possui um efeito prejudicial na aplicação de propriedades tais como brilho e poder de cobertura, sendo necessário um eficiente processo de dispersão.

### ***b1) Dispersão das Partículas***

O processo de dispersão de pigmentos em um líquido é utilizado em diversas indústrias como, por exemplo, de papel, adesivos, farmacêutica, entre outras. Na produção de tintas, a dispersão dos pigmentos na resina, é uma das operações fundamentais para obter um produto de alta qualidade. Dado que se trata na interação de um líquido com um sólido, a operação deve ser otimizada para evitar que apareçam defeitos, tanto na pintura no estado líquido, como durante a formação da película ou na camada já formada.

Conforme Gnecco(2003), os pigmentos chegam ao fabricante de tintas apresentando uma distribuição de tamanho de partículas preestabelecida pelo fornecedor. Sendo que, tal distribuição depende das operações de moagem (moinho de bolas, atrição, micronizado) enquanto que, os obtidos por reação química, é função do método de obtenção de pigmentos. Ferrial (2005), afirma que, a dispersão com meios convencionais, a energia fornecida ao sistema é suficiente para conseguir partículas menores com maior área específica exposta ao sistema.

Considera-se que processo de dispersão ocorra em três etapas:

#### ***- Umectação das Partículas da Superfície:***

Esta fase implica no deslocamento do ar que se encontra nas superfícies das partículas, nos grumos de pigmento. Neste processo, o recobrimento de ar é substituído por moléculas do ligante, por dispersante ou umectante (Ferrial, 2005).

#### ***- Desagregação:***

O passo seguinte à umectação consiste em desagregar e desaglomerar as partículas do pigmento e, isto, é geralmente alcançado através de uma ação mecânica. Na redução mecânica do tamanho dos pigmentos, se utilizam forças de cisalhamento produzidas por meios de dispersão apropriados, os que diminuem os aglomerados ao tamanho de partículas individuais.

### **- Estabilização da Dispersão:**

Esta etapa é de grande importância no processo de dispersão. A mesma assegura que se tenha ocorrido uma completa umectação e separação das partículas e, além disso, que os pigmentos e cargas tenham sido distribuídos homogeneamente no meio. A estabilização da dispersão é necessária para evitar que aconteça uma reaglomeração ou floculação das partículas durante o armazenamento da tinta e/ou na película de filme ainda úmido.

Entretanto, o êxito da operação depende, primeiramente, da correta seleção da mistura entre diluentes e solventes que compõem o veículo, as etapas de umectação e estabilização aumentam sua eficiência devido à ação dos aditivos incorporados na formulação. Geralmente, costuma-se usar aditivos específicos para cada fase, porém a ação pode também ser realizada por um mesmo produto que atue como umectante e dispersante. A dispersão de cada pigmento depende de suas propriedades específicas e incluem: densidade, estrutura química, cristalina, tamanho, forma, área superficial, processo de produção e tratamento de superfície. (<http://dqingenieriadeprojectos.com/noticias.php?newsId=13>)

### **e) PVC e CPVC**

Ainda com respeito à formação do filme em tintas de emulsão, estes dois itens apresentam características bastante significativas para se atingir uma boa *performance* na formulação.

Em relação, ao *PVC – Pigment Volume Concentration* (pigmento – volume – concentração) pode-se dizer que é um dos parâmetros mais utilizados para associar a formulação ao desempenho das tintas. É definido como sendo a fração volumétrica percentual do pigmento e/ou cargas sobre o volume total de sólidos do filme que inclui a resina:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_v} \quad (5)$$

Onde:

- $V_p$  = o volume de pigmento/carga;
- $V_v$  = volume de veículo não-volátil (resina).

Sendo que, “volume de pigmentos” inclui o volume de pigmentos e cargas minerais, enquanto que o “volume de veículo não-volátil” compreende a resina, aditivos e outros não-voláteis (Ciullo, 1996).

O PVC confere a película seca de tinta as seguintes propriedades principais, descritas na tabela 6:

- a) Película lisa, brilhante e semipermeável quando o PVC é baixo (figura 22a);
- b) Película rugosa, fosca e permeável quando o PVC é alto (figura 22b).

Tabela 6: Relação entre a película de tinta seca e o PVC.

<b>Tipo de Tinta</b>	<b>PVC (em volume)</b>
Brilhante	< 20%
Semi-brilho	30-35%
Acetinada	35-45%
Fosca	45-80%

Fonte: <http://www.paintquality.com.br/md.html>.

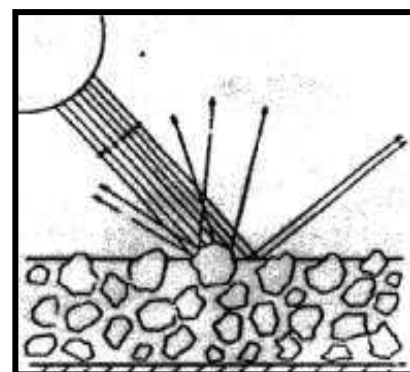
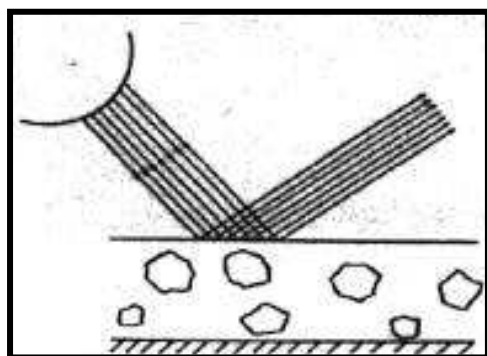


Figura 22: (a) PVC baixo – superfície lisa; (b) PVC alto – superfície rugosa.

Fonte: Gurgel, 2001.

Além disso, de acordo com Asbeck e Van Loo (1949), há um outro termo importante a ser estudado, conhecido como *CPVC – Critical Pigment Volume Concentration* (Concentração Volumétrica de Pigmentos Crítica). Segundo Perera (2004), a CPVC é definida como a concentração de volume de pigmentos (PVC) na qual há apenas resina suficiente presente no filme seco para preencher os espaços vazios entre as partículas de pigmento.

Ainda, a CPVC no sistema de tintas, representa o empacotamento das partículas de pigmento proporcionado com o grau de dispersão do sistema. A partir desta

definição, percebe-se, que o grau de dispersão dos pigmentos exerce uma influência muito grande no valor da CPVC. Conforme Patton (1973), provavelmente, um veículo com alta capacidade dispersiva, tal como óleo de linhaça, o qual é usado no teste de absorção de óleo, proporcionaria uma dispersão substancialmente completa determinando valores máximos de CPVC. Para o cálculo da CPVC, Stieg (1974) propôs a seguinte formulação:

$$CPVC = \frac{V_p}{V_p + a + b} \quad (6)$$

Onde:

-  $V_p$  = volume de pigmento;

-  $a$  = volume da resina absorvida e;

-  $b$  = volume da resina livre, ou seja, volume de veículo requerido para preencher os espaços vazios entre as partículas de pigmento (figura 23).

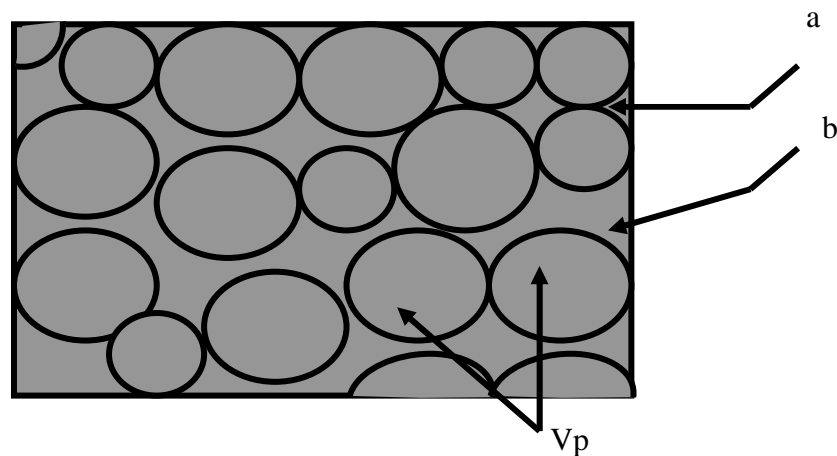


Figura 23: Constituição morfológica do filme – CPVC.

Fonte: Hare, 1999.

A grande importância deste conceito consiste no fato de que as relações de estrutura-propriedade da cobertura mudam drasticamente (figura 24). Dessa forma, percebe-se que, quando a PVC possuir uma concentração maior em relação CPVC, a quantidade de resina no sistema, torna-se insuficiente para envolver todas as partículas de pigmento, o que facilita a aglomeração das partículas, resultando em um filme com superfície rugosa, irregular e opaca. Além disso, a porosidade do filme aumenta significativamente, comprometendo a proteção do substrato. Por outro lado, quando o

filme apresentar valores elevados de CPVC significa que a resina presente no sistema está em excesso, onde, os pigmentos ficam embebidos pela mesma (figura 25).

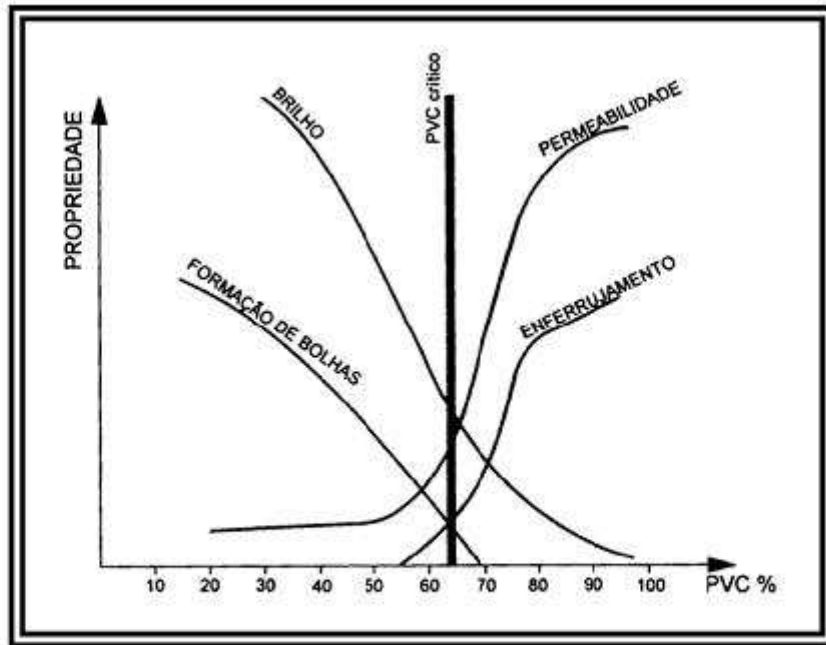


Figura. 24: Influência da concentração de pigmentos em volume (PVC) nas propriedades do filme de uma tinta.

Fonte: Santos, 2005.

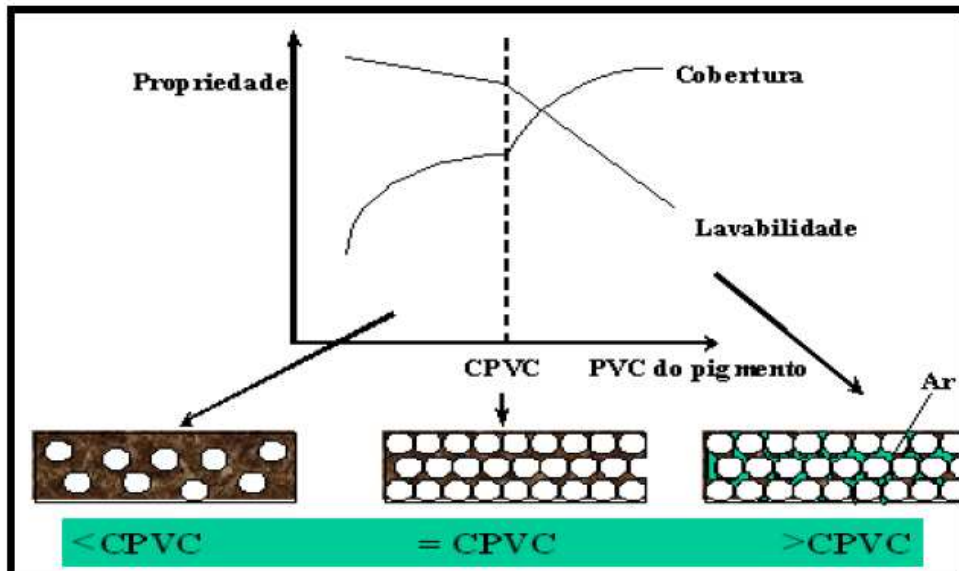


Figura 25: Balanceamento da proporção resina-pigmento (PVC, CPVC).

Fonte: Ciullo, 1996.

Leite (2004) cita que, a CPVC também pode ser obtida a partir de dados experimentais, como por meio do teste de absorção de óleo, que embora seja um tanto arbitrário, sabe-se que o valor encontrado está muito mais próximo do valor real de absorção do veículo pelos pigmentos; portanto, a CPVC pode ser calculada diretamente:

$$CPVC = \frac{100/\rho}{(100/\rho) + (AO/0,935)} \quad (7)$$

Onde:

- $\rho$  = densidade do pigmento;
- AO = absorção de óleo de linhaça;
- 0,935 = representa 100 vezes a densidade do óleo de linhaça.

Ainda, Asbeck e Van Loo (1949) introduziram a seguinte relação:

$$A = PVC/CPVC \quad (8)$$

Sendo que, os valores de  $\Lambda$  determinam as diferentes propriedades de aplicações das tintas, como por exemplo, alto brilho e aspecto vítreo, bom brilho, resistência ao empolamento, atrito e riscos, resistência a lavagens, resistência à corrosão, entre outras apresentadas, também, na tabela 7:

Tabela 7: Faixas de valores de  $\Lambda$  para diferentes tintas

Revestimento	Valores de $\Lambda$	Propriedades Esperadas
Automotivos	0.05 a 0.15	Alto brilho e aspecto vítreo
Indústrias	0.20 a 0.30	Bom brilho
Imobiliários	0.35 a 0.55	Semibrilho
Estruturais	0.60 a 0.85	Resistência ao empolamento, risco e atrito
Madeira	0.60 a 0.70	Boa adesão e ancoragem

Fonte: Leite (2004).

Estas foram algumas das propriedades estudadas e aplicadas para o desenvolvimento deste estudo visando entender o que ocorre em relação à formação do

filme de uma tinta seca. O passo seguinte é falar brevemente sobre as cargas minerais utilizadas neste trabalho.

#### **2.2.7.5 Cargas Minerais**

Cargas minerais também chamadas de pigmentos adicionais, *fillers* ou extensores são aplicadas em uma gama de materiais sendo incorporados junto às tintas para uma variedade de propósitos. Tendem a ter um custo relativamente baixo, e por esta razão costumam ser utilizadas em conjunto a outros pigmentos para, desta forma, alcançar um tipo específico de tinta. Por exemplo, seria tecnicamente difícil e muito caro, produzir uma emulsão para tinta utilizando somente  $\text{TiO}_2$  como pigmento. Assim, o emprego de uma carga mineral como, por exemplo, o carbonato de cálcio em conjunto com o  $\text{TiO}_2$ , além de tornar a tinta mais econômica, ajuda a alcançar uma maior opacidade e brancura em produtos foscos ou semibrilhosos. Cargas minerais normalmente não contribuem para a cor, e em muitos casos é essencial que elas não apresentem cor (Lambourne, 1999).

O nome carga pode criar a idéia de que esses minerais tenham importância somente em estudos superficiais. Na verdade, elas afetam profundamente o desempenho da maioria dos revestimentos pigmentados. Conforme Stoffer (1997), devido ao grande número de tipos de diferentes cargas e de suas propriedades, muitos formuladores não estão informados e não estão dando a atenção necessária das vantagens que se podem obter com seu uso.

Segundo Pauly (2000), a Norma Francesa T 30001 define extensores como: substâncias que possuem baixo poder de tingimento e poder de cobertura em uma suspensão média usada, e está incorporada na tinta apenas por especificações técnicas ou razões econômicas. Extensores são elementos inorgânicos que proporcionam volume a um custo relativamente pequeno e não conferem cor para tinta.

Diversos autores definem cargas minerais como, materiais inertes incluídos na composição de vários produtos, como por exemplo: borracha, tintas, plásticos, entre outros, com a finalidade de não somente barateá-las, mas sim, se obter mudanças nas propriedades finais destes materiais. O mesmo autor afirma que, a inclusão das cargas minerais modifica algumas propriedades físicas do material tais como: dureza, fragilidade, resistência ao impacto, textura, resistência ao fogo, ponto de amolecimento e condutividade elétrica.

Os pigmentos extensores são partículas de pó geralmente branco e, quando misturados com uma resina orgânica, formam um filme quase transparente, apresentando pouca ou quase nenhuma refração de luz. Isso ocorre, devido à similaridade entre os índices de refração dos pigmentos extensores (1.4 a 1.7) e o da resina aproximadamente (1.5) (Bonney, 1983).

Como os índices de refração dessas cargas minerais estão muito próximos entre si e o da resina, é necessário que ocorra um entrapamento de ar na interface resina/carga, para aumentar o espalhamento da luz e tornar a película de tinta mais opaca. Esse entrapamento de ar é obtido, em maior ou menor grau, pelo nível de empacotamento das partículas que, por sua vez, depende, fundamentalmente, do grau de anisotropia morfológica (índice de forma) e tamanho das partículas (Larroyd, 2004).

As cargas são manufaturadas pela moagem de rochas ou por precipitação química seguida de processos requeridos para refinamento e classificação de tamanhos. Separados por tamanhos através de métodos de peneiramento a úmido ou a seco, flotação e centrifugação. Operações de calcinação e branqueamento podem também ser incluídas no processo (Bonney, 1983).

O tamanho das cargas, de grosso modo, varia entre 0.01 e 44 microns e, em relação à geometria, podem ser: esféricas, aciculares (forma de agulhas ou bastão), lamelares e cúbicas. Conforme Stoffer (1997), o formato das partículas influenciam no empacotamento das mesmas, na flexibilidade do filme, entre outras características. Stoffer (1997) afirma ainda que, o tamanho e a distribuição granulométrica das partículas, interferem na cobertura, viscosidade, porosidade do filme, demanda de resina, no brilho, alvura, como descrito anteriormente e descrito no item 2.2.7.4.

#### - *Utilização das Cargas Minerais:*

Desde muito tempo, o homem adiciona cargas minerais nos produtos para se obter certas características de desempenho. O argumento mais prevalecente para o uso de cargas minerais, foi e continua sendo a redução de custo do produto final. Entretanto, a escolha de qual carga mineral a ser utilizada não é uma tarefa muito simples (Trivedi, 1994).

Conforme Ciullo (2002), as cargas minerais são utilizadas nas formulações, como materiais de enchimento, reduzindo a quantidade de  $TiO_2$ , que é considerado um mineral relativamente caro, barateando o custo final da tinta. Entretanto, segundo



Trivedi (1994), além da redução do custo por peso ou volume, as cargas minerais são incorporadas nos materiais para modificar uma ou mais das seguintes propriedades:

- a) Características físicas;
- b) Propriedades óticas: brilho, cor, aparência e estética;
- c) Características reológicas;
- d) Resistência química e resistência ao fogo;
- e) Densidade;
- f) Resistência abrasão;
- g) Dureza, entre outras.

As cargas minerais mais comumente utilizadas são o caulim, o carbonato de cálcio, talco, sílica, barita e mica. A diatomita, feldspato entre outras, são as cargas menos utilizadas. Aproximadamente, 1 milhão de toneladas destes minerais é anualmente utilizado na indústria de tintas e revestimentos (Ciullo, 2002).

A adição de cargas minerais na tinta é um procedimento bastante minucioso, pois a quantidade e a qualidade de cargas acrescentadas na mistura pode interferir em suas propriedades, inclusive modificando as características das cores do produto. A seguir, os principais fatores que influenciam na escolha de uma carga, serão apresentados segundo Bartholi (1998):

1) Alvura - para não comprometer a qualidade final da tinta, é necessário que o mineral tenha uma alvura homogênea, sem variações de lote. Dentre os minerais mais brancos, destaca-se o carbonato de cálcio. Numa segunda faixa estão o talco, caulim, barita, agalmatolito, quartzo, mica e diatomita. Um bom mineral é aquele que apresenta um padrão uniforme de alvura no lote, que só pode ser obtido com um controle de qualidade rigoroso, desde a extração, passando pela moagem, até a inspeção final;

2) Granulometria - em conjunto com a alvura, a granulometria é determinada para a obtenção do mineral adequado, pois a mesma influencia nas seguintes características finais de uma tinta:

3) Floculação - processo pelo qual as partículas de um pigmento tendem a aglomerar-se, contribuindo para a perda de eficiência na intensidade e uniformidade das cores.

4) Brilho - é alterado significativamente pelo tamanho da partícula de um mineral. Quanto mais fina a carga maior é sua absorção de óleo e, conseqüente, a opacidade da tinta;

5) Reologia (Viscosidade) - a redução das partículas de uma carga contribui para uma maior estabilidade de uma dispersão e para o aumento de viscosidade. Esse incremento tixotrópico ajuda a evitar a floculação, dificultando a mobilidade dos pigmentos. Ainda, a redução do tamanho das partículas, auxilia no aumento da viscosidade e, assim, contribui para a diminuição da possibilidade de migração do pigmento;

6) Aparência e uniformidade do filme - está diretamente relacionado ao tamanho das partículas, ou seja, quanto menor o tamanho, melhor é seu aspecto;

7) Tempo de dispersão – este fator está mais relacionado com o custo do que com a parte técnica. Quanto menor o tamanho das partículas menor o tempo de dispersão e moagem. O tempo de dispersão é também influenciado pela dureza da carga;

8) Lavabilidade - quanto mais grossa as partículas melhor será a resistência à abrasão, aumentando o número de ciclos de lavabilidade. Este fator também é influenciado pela característica do mineral, por exemplo, cargas lamelares (caulim, talco e mica), melhoram a lavabilidade por reduzir o coeficiente de atrito. Cargas mais duras melhoram a resistência à abrasão;

9) Cobertura - este aspecto é significativamente melhorado com a quantidade de finos de uma carga. Por esta razão, as cargas são micronizadas, flotadas ou precipitadas, de excelente poder de cobertura em relação às moídas tão somente;

10) Custo - as cargas minerais são produtos de baixo valor agregado, que contribuem para a redução do custo final da tinta.

#### ***- Importância das cargas e pigmentos nas tintas***

O setor de tintas é o segmento industrial que absorve a maior variedade de pigmentos inertes. A tendência mundial é uma crescente sofisticação na produção e aplicação das cargas minerais, acompanhando o ritmo do desenvolvimento tecnológico e da diversificação de produtos na indústria de tintas. Algumas empresas chegam a ter mais de 150 tipos de cargas minerais em sua relação de compras (Ciminelli, 1989).

No Brasil, a grande explosão do uso das cargas minerais, na indústria de tintas, aconteceu a partir de 1998, quando as empresas de mineração começaram a acompanhar as mudanças mundiais e as exigências dos fabricantes de tinta por produtos mais homogêneos (Scigliano, 1998; Conceição, 2006). Outro fator de grande relevância para o setor foi que, em 1999, as mudanças cambiais geraram uma busca por soluções nacionais que acabaram aumentando o uso da carga na produção de tinta, por ser

considerada uma forma de otimizar o custo da formulação. As cargas minerais, até então, com *status* apenas de *filler* começaram a chamar atenção não só pelo seu baixo valor agregado, mas por serem extensoras do dióxido de titânio e também por conferirem propriedades às tintas. Assim, foram elevadas da condição de *filler* para *filler* funcional ou minerais extensores (Hare, 2001).

Com número expressivo de jazidas de boa qualidade, o Brasil possui posição confortável de reservas de minérios necessários à produção de cargas minerais. Nesse mercado dominado por commodities com valor de centavos por quilo, os custos com frete assustam os produtores e o baixo poder de fogo para investir em beneficiamento mecanizado e processos modernos de transformação da matéria bruta impedem a fabricação de alguns produtos com maior valor agregado. Para quem almeja as margens mais confortáveis das especialidades, as alternativas mais frequentes do setor são produtos mais finos, micronizados, ou cargas transformadas por processos como revestimento, calcinação ou precipitação (Azevedo, 2006; Conceição, 2006).

Segundo Larroyd (2004), em 1999, no mercado americano, a quantidade total de cargas e pigmentos empregados na fabricação de tintas, nos mais diversos segmentos, atingiu a cifra de 1.725.150 toneladas, sendo um terço desta quantidade de dióxido de titânio. A quantidade específica de cada carga/pigmentos, em valores mássicos e percentuais, está expressa na tabela 8 abaixo. Sendo que a figura 26 representa quantidade percentual de cada carga consumida pela indústria de tintas dos EUA no ano de 1999.

As tintas imobiliárias, no Brasil, representam uma parcela mais significativa do mercado (2/3), comparativamente com o mercado Norte Americano (1/2). Fazendo-se a relação quantidade mássica de carga/pigmento (valor médio de 1.2 kg) por galão de tinta, resultou para o ano de 2004 um consumo estimado de 472.000 toneladas de cargas minerais, no Brasil.

Tabela 8: Quantidade de carga consumida pela indústria de tintas dos EUA (ano 1999).

<b>Mineral</b>	<b>Toneladas/ano</b>
Dióxido de Titânio	555.693
Talco	156.369
GCC	374.139
PCC	17.436
Caulim lavado	136.268
Caulim calcinado	141.683
Caulim aeroseparado	13.326
Sílica Natural	131.559
Sílica precipitada	9.208
Barita	31.951
Wolastonita	10.315
Outros minerais	85.519
<b>Total</b>	<b>1.725.150</b>

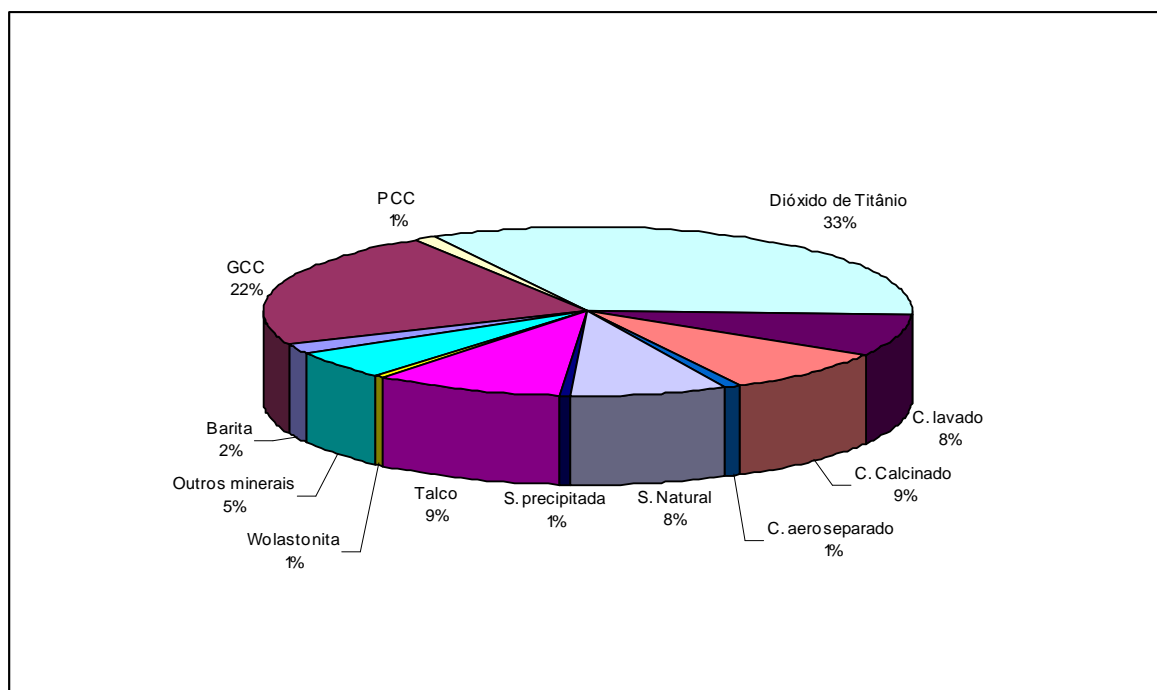


Figura 26: Quantidade percentual de cada carga consumida pela indústria de tintas dos EUA no ano de 1999.

Fonte: Larroyd, 2004.

## 2.2 MINERAIS INDUSTRIAIS

Há diversos tipos de minerais derivados de diferentes formações geológicas. De maneira geral, as cargas minerais mais utilizadas nas tintas são: talco, caulim, mica, barita, bentonita, carbonato de cálcio natural e precipitado, agalmatolito e diatomita.

### 2.2.1) Carbonato de Cálcio Natural:

É um mineral bastante abundante, encontrado na forma de rochas maciças. Devido aos hábitos de cristalização, os carbonatos de cálcio, possuem várias denominações. São produtos que possuem como composição química o  $\text{CaCO}_3$  com uma pequena quantidade de  $\text{MgCO}_3$ , e podendo conter também impurezas como  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe, P e S. Uma rocha que apresenta carbonato de cálcio em grande quantidade é conhecida como rocha calcária.

O carbonato de cálcio natural é um pó branco, fino, inodoro, insolúvel e de baixa absorção á óleo. Conhecido também conhecido como calcita é um mineral de constituição inorgânica, quimicamente inerte, extraído de jazidas e beneficiado em diversas faixas granulométricas de acordo com a aplicação desejada. Carga muito utilizada pelo baixo valor de mercado, isto devido à alta demanda e oferta.

A textura e a forma cristalina (figura 27) dependem do tipo e do tamanho das partículas calcárias que são depositadas. O carbonato de cálcio mineralogicamente se apresenta sob duas formas:

- Calcítica - sistema hexagonal romboédrico que apresenta exfoliação fácil e perfeita;
- Aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ) – sistema ortorrômbico sem apresentar exfoliação, com o tempo converte-se em calcita, sua polimorfa.

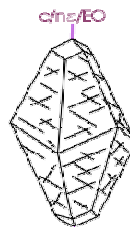
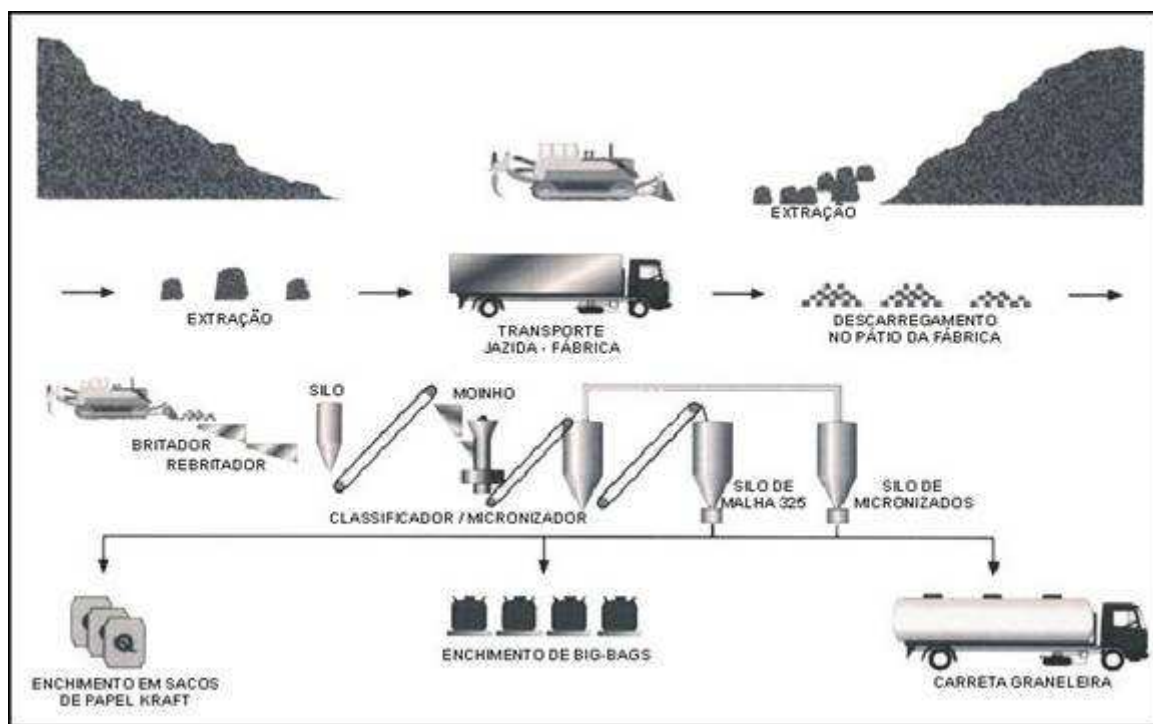


Figura 27: Cristal de Calcita.

Fonte: <http://www.rc.unesp.br/igce/petrologia/nardy/bdcalcita.html>

O GCC (*Ground Calcium Carbonate*) é obtido a partir da moagem do calcário, podendo sofrer também um tratamento superficial de revestimento com Estearato de Cálcio, objetivando baixar a abrasão e proporcionar repelência à água (Tintas & Vernizes, 1998).

A moagem pode ser feita a seco ou na presença de água. O fluxograma 2 apresenta o processo de produção simplificado de GCC via seco. Primeiramente, a rocha dinamitada é carregada em um caminhão e levada para plantas de beneficiamento, para ser moída. Para redução da granulometria das partículas, o mineral passa por um britador, sendo, em seguida, armazenado em um silo, onde, através de uma correia transportadora, é transferido para o moinho, diminuindo ainda mais o tamanho. Depois, o material passante na malha 325, fica novamente estocado em silo, para finalmente ser comercializado. O GCC é utilizado na indústria de tintas, borracha, papel, plásticos entre outras.



Fluxograma 2: Processo simplificado de produção do GCC.

Fonte: Quimbarra.

### 2.2.1.1 Aplicações em Tintas

O GCC é amplamente utilizado em tintas, com exceção dos sistemas bi-componentes que utilizam ácidos para polimerização e cura. O seu uso auxilia na melhora a resistência à abrasão do filme, entretanto, reduz a flexibilidade do mesmo.

Possui baixo poder de cobertura, sendo base para a fabricação de massa corrida, tintas de demarcação, tintas imobiliárias, por exemplo.

Segundo Sampaio e Almeida (2005), o carbonato de cálcio é extensivamente utilizados em tintas para automóveis, como também para outros setores de tintas. O GCC, como agente de pintura atua como:

- espaçador e redutor da quantidade de  $\text{TiO}_2$  necessário à pintura;
- provedor das propriedades mecânicas dos vidros.

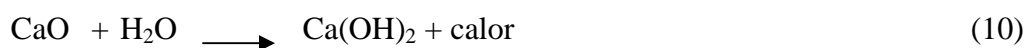
### 2.2.2) Carbonato de Cálcio Precipitado (PCC):

O PCC (*Precipitated Calcium Carbonate*) conhecido também por carbonato de cálcio sintético resulta do processamento do calcário, tendo uma estrutura de cristalização diferente dos naturais, sendo também mais puro. As reações químicas para obtê-lo são:

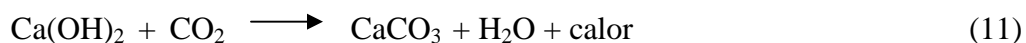
1. Calcinação do Calcário para Óxido de Cálcio:



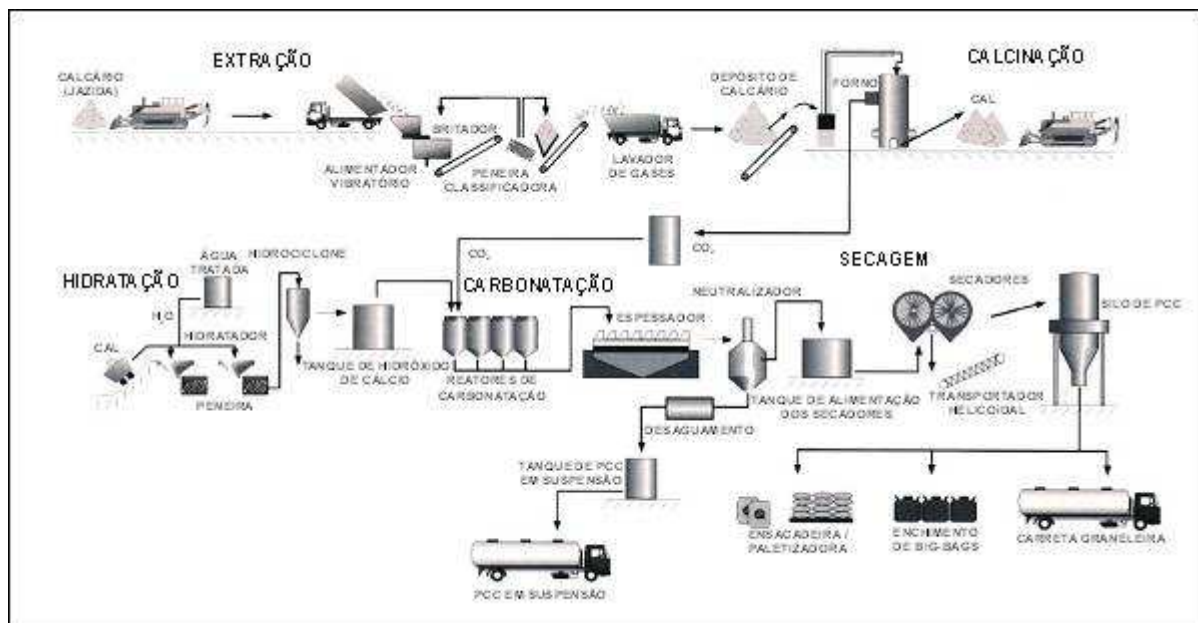
2. Hidratação do Óxido de Cálcio obtido:



3. Purificação química e física do leite de cal.
4. Carbonatação com controle da curva de distribuição das partículas e da forma do cristal:



Percebe-se que o processo industrial pelo qual o PCC é produzido é bastante trabalhoso, exigindo um controle bem cuidadoso, pois qualquer alteração em uma das etapas pode ocasionar modificações acentuadas nas características físicas do carbonato resultante. O fluxograma 3 apresenta o processo produtivo simplificado do PCC:



Fluxograma 3: Processo de produção do PCC.

Fonte: Quimbarra.

### 2.2.2.1 Aplicações em Tintas

Este mineral apresenta alvura elevada, baixa granulometria, e alto poder de cobertura. Entretanto, por ser muito porosa e ter alta absorção, reduz a resistência a abrasão, tornando a tinta fosca. Com a utilização do PCC é possível, também, reduzir custos nas formulações de tintas, pela possibilidade de substituir parcialmente os pigmentos de cobertura.

### 2.2.2.2 Diferenças entre o Carbonato Calcítico Moído e o Precipitado em relação a algumas propriedades físicas e químicas:

A tabela 9, proporciona algumas diferenças nas características das propriedades entre os PCC e o GCC. Pela análise da mesma, vê-se que o tipo natural apresenta um custo menor e ainda proporciona melhoria de propriedades mecânicas. Em relação ao precipitado, possui o melhor desempenho dentre as cargas extensoras, tendo um baixo custo em relação ao dióxido de titânio, havendo algumas vantagens como: aumento do poder de cobertura, maior opacidade à tinta, elevada alvura, facilidade de dispersão, baixa sedimentação, entre outras.



Tabela 9: Diferenças entre o Natural Calcítico e o Precipitado.

<b>Propriedades</b>	<b>Calcítico (GCC)</b>	<b>Precipitado (PCC)</b>
Cobertura	Baixa	Excelente
Volume aparente	Baixo	Alto
Absorção em óleo (%)	23 – 33	45 – 95
Alvura	Muito boa	Excelente
Lavabilidade	Muito boa	Boa
Dispersão	Regular	Boa
Custo	Baixo	Elevado
pH	8.50 – 9.50	9.00 – 9.80
Densidade g/ml	0.65 – 0.85	0.25 – 0.35
Índice de Refração	1.48 – 1.65	1.48 – 1.65
Forma da Partícula	Romboédrica	Romboédrico

Fonte: Tintas & Vernizes, Agosto – Setembro, 1998.

### 2.2.3 *Caulim:*

É um argilomineral de granulometria fina, composto de partículas empilhadas. O nome caulim deriva da palavra chinesa “*kauling*” (colina alta), sendo empregado para designar um grupo de silicatos hidratados de alumínio cuja composição química é representada por  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ . O caulim contém os minerais caulinita, haloisita e também algumas impurezas.

Como um mineral, o silicato de alumínio hidratado é conhecido como caulinita e; como pigmento *extender* esse composto é comumente chamado de caulim. Originado principalmente da alteração de rochas sílico-aluminosas, sob os efeitos de agentes atmosféricos, pode ocorrer em dois tipos de depósitos: primário ou residual e secundário.

a) Caulins residuais – são aqueles que são encontrados no local em que se formaram pela ação de intemperismo ou hidrotermal sobre rochas. Um caulim residual geralmente apresenta-se constituído por quartzo, mica moscovita e por caulinita bem cristalizada;

b) Caulins sedimentares - são aqueles que resultam do transporte, deposição e purificação de caulins primários ou argilas caulínicas. Caulins sedimentares são

geralmente constituídos de caulinita bem ou mal cristalizada, de granulometria fina e boa plasticidade.

Quando o caulim é utilizado como carga (*filler*) e revestimento (*coating*), certas características mineralógicas, de forma e tamanho das partículas, alvura, pH e propriedades reológicas, devem ser alcançadas. Algumas dessas propriedades estão sendo brevemente descritas a seguir:

#### **2.2.3.1 Forma e Tamanho das Partículas:**

Propriedades físicas como alvura, viscosidade, opacidade e brilho, são influenciadas pela forma e tamanho das partículas. Segundo Alberici (2000), o tamanho das partículas é essencial para a avaliação do valor comercial de uma jazida de caulim. Caulins com granulometria fina são os mais valorizados.

#### **2.2.3.2 Alvura:**

É uma característica óptica relativa, obtida pela relação entre a quantidade de luz refletida em relação à refletância difusa da luz de um determinado comprimento de onda, normalmente 457 nm.

Fatores como a forma das partículas, impurezas, bem como a distribuição granulométrica do mineral, comprometem a alvura e, por conseguinte, o valor comercial desse produto.

Benvindo da Luz e Chaves (2000) reportam que partículas pequenas apresentam maior alvura do que as mais grosseiras, até uma granulometria aproximada de 0,25µm, sendo que abaixo desse valor a sua alvura diminui.

#### **2.2.3.3 pH:**

Polpas aquosas de caulins no estado natural, possuem valores de pH na faixa entre 4.5 e 6.5, ou seja, são ligeiramente ácidos. O pH básico (acima de 7) se produz devido à presença de sais solúveis, os quais devem ser retirados no processo de beneficiamento, pois, caso contrário, o mineral pode ter seu uso restrito em várias aplicações industriais.

#### **2.2.3.4 Mineralogia:**

Segundo Murray (*apud* Benvindo da Luz & Pinto Chaves 2000), os usos potenciais de um caulim podem ser estabelecidos a partir de seus constituintes mineralógicos. Juntamente com a caulinita, ocorrem nos caulins outros compostos sob as formas mais complexas e modificadas.

#### **2.2.3.5 Reologia:**

Conforme Murray (*apud* Sabedot 1997), a reologia possui relação com o fluxo da matéria e com viscosidade dos fluídos. As propriedades que apresentam maior importância no comportamento reológico dos caulins são: a área superficial, tamanho e empacotamento das partículas.

A área superficial das partículas possui relação com a reologia de baixo cisalhamento, ou seja, quanto menor o tamanho das partículas maior será a viscosidade. Entretanto, a reologia de alto cisalhamento apresenta relação com o empacotamento das partículas. Murray (*apud* Sabedot 1997).

Os aspectos reológicos podem ser estudados de duas formas: a primeira consiste em desenvolver expressões matemáticas que possam descrever os fenômenos reológicos sem maiores referências às suas causas; a segunda correlaciona o comportamento mecânico observado com a composição detalhada do material em questão. O comportamento reológico de sistemas coloidais é normalmente muito complexo, refletindo não apenas características individuais de cada partícula, mas interações partícula-partícula e partícula-solvente.

De maneira geral, segundo Souza Santos (1975), as características reológicas de sistemas coloidais dependem da viscosidade do líquido dispersante, da concentração da fase dispersa, do tamanho e morfologia das partículas dispersas e, ainda, das forças de interação entre as partículas.

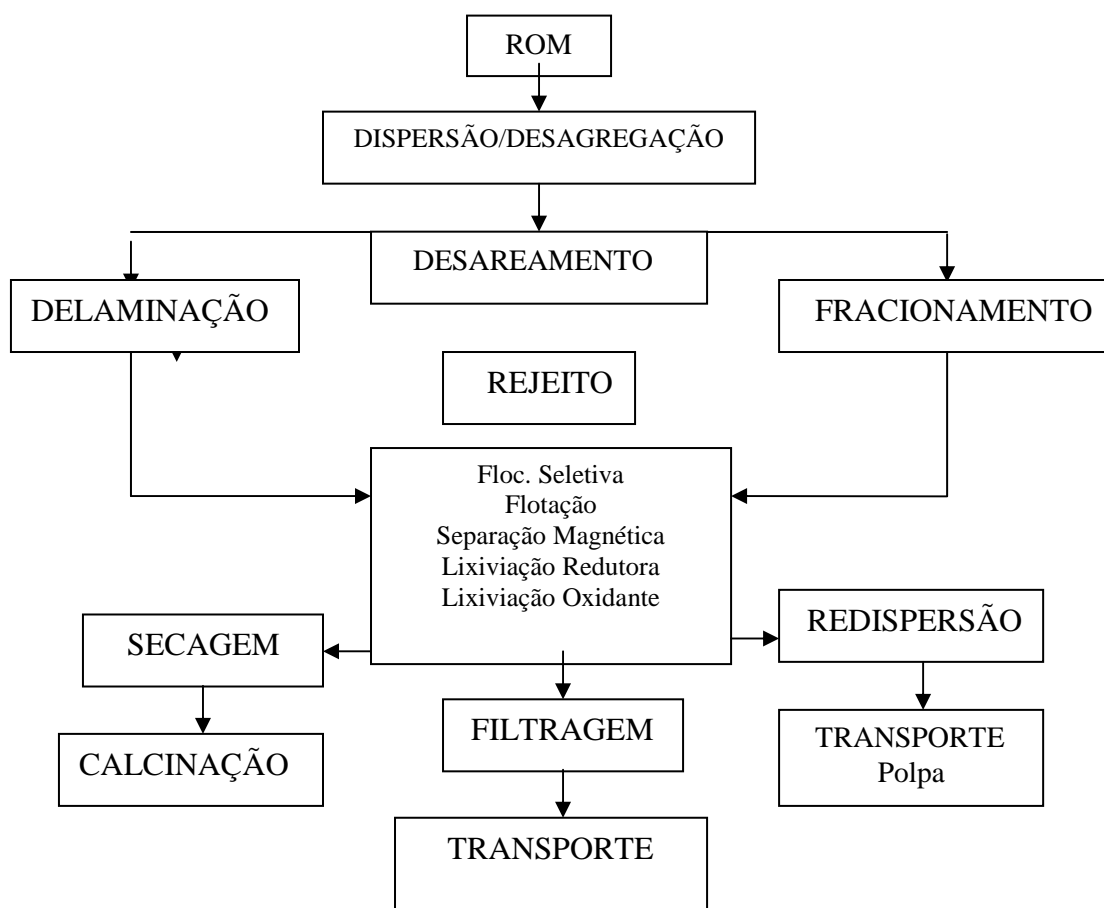
#### **2.2.3.6 Beneficiamento do Caulim:**

Caulins, no estado natural, não cumprem as exigências do mercado, pois eles estão, geralmente, associados com impurezas. Devido a isso, dois processos são utilizados para beneficiar os caulins e remover as impurezas.

O processo mais simplificado é conhecido como processo a seco. Este processo consiste nas seguintes etapas: britagem, secagem, pulverização e classificação

pneumática. Neste processo, as propriedades do caulim beneficiado são totalmente dependentes das inerentes ao caulim bruto. Para a aplicação do processo a seco o depósito de caulim deve ser escolhido com cuidado para possuir as propriedades desejadas de alvura e baixo teor de resíduo (superior a 44 µm) (Souza Santos, 1992).

O segundo processo utilizado é chamado processo a úmido. Conforme Souza (*apud* Larroyd 1996), este processo é mais complexo, entretanto proporciona produtos industriais de melhor qualidade. Apresenta uma vasta faixa de produtos com diversificadas propriedades bem mais controladas e com preços de venda mais convenientes. Impurezas que influenciam diretamente na cor e na alvura do caulim, como óxidos e hidróxidos de ferro e minerais de titânio, são apenas removidos através deste beneficiamento, o qual consta das seguintes etapas (fluxograma 4): dispersão, desareamento, fracionamento, delaminação, separação magnética, flotação, branqueamento, desaguamento e secagem.



Fluxograma 4: Processo simplificado de beneficiamento a úmido de Caulim.

Fonte: Benvindo da Luz e Chaves, 2000.

A polpa de caulim proveniente da etapa de desagregação é submetida ao desareamento, que consiste na remoção do material mais grosso ( $> 44\mu\text{m}$ ). Após, a polpa segue para a etapa de fracionamento, pois ainda apresenta uma alta taxa de grossos. Além disso, devido às partículas de caulinita estarem empilhadas, podem ter dimensões consideráveis, e no beneficiamento serem descartadas como areia, o que implica em perdas no processo sendo necessário passar pela delaminação, para desmanchar os aglomerados. Em seguida realiza-se a separação magnética, visando remover impurezas prejudiciais à alvura. Buscando ter um ganho de alvura do produto final, segue-se para a etapa de flotação. O próximo passo é a remoção de impurezas titaníferas, através da floculação seletiva. Em seguida o caulim é submetido ao processo de alvejamento através da lixiviação. Posteriormente, tem-se o desaguamento que é constituído por duas etapas distintas: espessamento e filtragem. No espessamento é feita a adição de floclantes, com o qual se facilita o aumento na percentagem de sólidos da polpa, após a polpa é submetida a uma filtragem. Então, a polpa é alimentada nos secadores, obtendo-se um produto de 1 a 6% de umidade. Depois, para a produção de caulins especiais, tem-se a etapa de calcinação, seguindo para a etapa final de beneficiamento, ou seja, transporte do produto. (Benvindo da Luz e Chaves, 2000).

As principais aplicações industriais do caulim são em:

- a) papel, como cobertura (*coating*) ou como carga (*filler*);
- b) cerâmica, como matéria-prima;
- c) plásticos e borrachas, como carga;
- d) sabonetes e cosméticos;
- e) tintas, como carga.

#### ***2.2.3.7 Aplicações em Tintas***

É uma carga bastante empregada em todos os sistemas de tintas. Por apresentar formato lamelar, proporciona um acabamento superficial mais uniforme e boa cobertura. Além disso, sua capacidade de adsorção promove melhor aderência entre as partículas e o polímero melhorando a resistência a lavabilidade (ou teste de abrasão). Confere flexibilidade, sua morfologia atribui ao caulim uma resistência maior a sedimentação garantindo uma melhor estabilidade ao sistema, para tintas esmalte, flexograficas, entre outras (<http://minerosalfa.com/59.html>).

#### **2.2.4 Dolomita:**

A dolomita é denominada desta forma em homenagem ao geólogo francês Déodat de Dolomieu. É uma rocha cuja composição química básica é carbonato de cálcio (CaO) e carbonato de magnésio (CaMg), ou seja, carbonato de cálcio magnésio [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ] (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Dolomita>).

Dolomita, similar ao carbonato de cálcio natural, é um mineral de constituição inorgânica, quimicamente inerte, extraído de jazidas e beneficiado em diversas faixas granulométricas de acordo com a aplicação desejada. Carga muito utilizada pelo baixo valor de mercado, isto devido à alta demanda e oferta (<http://mineriosalfa.com/59.html>).

Pó branco, fino, inodoro, insolúvel e de baixa absorção á óleo, de brilho vítreo. São muito abundantes na natureza na forma de rochas dolomíticas, são materiais inertes, utilizados como fonte de magnésio, como fertilizantes em solo, em tintas, vidros, plásticos, na fabricação de materiais refratários, medicamentos, entre outros.

##### **2.2.4.1 Aplicações em Tintas**

Material de alvura elevada de dureza baixa o que facilita sua moagem, largamente utilizada para fabricação de tintas afins.

#### **2.2.5 Agalmatolito**

Constituído principalmente por dois filossilicatos de alumínio – pirofilita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e moscovita ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), em associação com minerais como: sericita (uma variedade de moscovita, finamente cristalizada), quartzo, cianita, andaluzita, diásporo e feldspato (Luz et al., 2001).

Seus atributos mineralógicos, físicos e químicos, tais como: baixa abrasividade, inércia química frente ao ataque ácido, alta homogeneidade, alvura elevada, alto poder de absorção de óleo e graxa, alto poder de difusão como pigmento, baixa condutividade térmica e elétrica, brilho intenso e alto poder de lubrificação, o tornam um excelente material para aplicação em diversos segmentos da indústria química como cerâmica, tintas, produtos veterinários, termoplásticos, isolantes térmicos, papel, celulose e bio indústria (<http://www.lamil.com.br/agalmatolito.htm>).

##### **2.2.5.1 Lavra e Processamento**

### **- Lavra**

Segundo Luz (2005), para a realização da lavra, tanto a céu aberto quanto a subterrânea, torna-se indispensável obter conhecimentos aprofundados sobre a geologia da jazida e, isso se deve principalmente a variabilidade do agalmatolito.

Contendo melhores informações sobre a mineralogia da jazida em função dos produtos que se busca adquirir, os diferentes tipos de agalmatolito são lavrados e estocados em um pátio da usina e, a partir deste, é feita a blendagem dos diferentes tipos de agalmatolito. Por exemplo, se o agalmatolito se destina à louça branca, é desejável utilizar um agalmatolito sericítico, para melhorar a resistência ao choque térmico, devido à sua baixa expansão térmica. Ciullo, 2006(*apud* Luz 2005).

### **- Processamento**

Conforme Ciullo, 2006 (*apud* Luz 2005), o beneficiamento do agalmatolito passa especialmente por etapas de britagem, moagem e classificação. Como o agalmatolito é uma mistura de minerais macios e duros (como, por exemplo, respectivamente, a pirofilita e o quartzo, durante o processo de moagem e classificação), a pirofilita, por ser mais mole, tende a se concentrar nas frações mais finas, a seguir separadas em classificador pneumático.

No Brasil, o processo empregado para beneficiamento de agalmatolito consiste de (Luz et al., 2001):

- lavagem;
- classificação;
- secagem;
- remoção de contaminantes coloridos (turmalina, óxidos de Fe, Mn, Ti) e abrasivos (quartzo) por catação manual;
- britagem, moagem e/ou micronização.

#### **2.2.5.2 Aplicações em Tintas**

Este mineral pode chegar a níveis de alvura de até 95% (tendo o MgO como referência), o que representa uma propriedade física importante, quando o seu uso se destina à indústria de tintas, como carga. Porém, algumas substâncias minerais são prejudiciais à alvura do agalmatolito, tais como turmalina, rutilo/anatásio, óxidos de

manganês e de ferro; e neste caso é desejável fazer o controle desses minerais, na frente de lavra (Luz et al., 2001).

Outro fator essencial é a morfologia da partícula do agalmatolito. Sua característica lamelar confere um acabamento superficial mais uniforme, boa cobertura e melhora a resistência á lavabilidade. Além disso, seu formato atribui ainda, resistência maior à sedimentação garantindo uma melhor estabilidade ao sistema. A tabela 10 abaixo apresenta algumas propriedades físicas típicas do agalmatolito, para a indústria de tintas.

Tabela 10: Especificações de agalmatolito para a indústria de tintas.

<b>Propriedades Físicas Típicas</b>	<b>Análise</b>
Aspecto	Pó fino
Cor	Branca
Peso específico aparente (g/cm <sup>3</sup> ) solta	0.45 ± 0.05
Densidade absoluta (g/cm <sup>3</sup> )	2.80 ± 0.20
Perda ao fogo a 900 °C por 2 h (% máxima)	7.0
Absorção em óleo (g de óleo/100 g)	35 ± 5
Insolúveis em HCl, 23.8% (% mínima)	93
Superfície específica – BET(m <sup>2</sup> /g)	5.3
Diâmetro médio (D <sub>50</sub> ) (µm)	10
pH (suspensão 5%)	8.0 ± 1.0
Umidade (% máxima)	1,0

Fonte: (Luz et al., 2001).

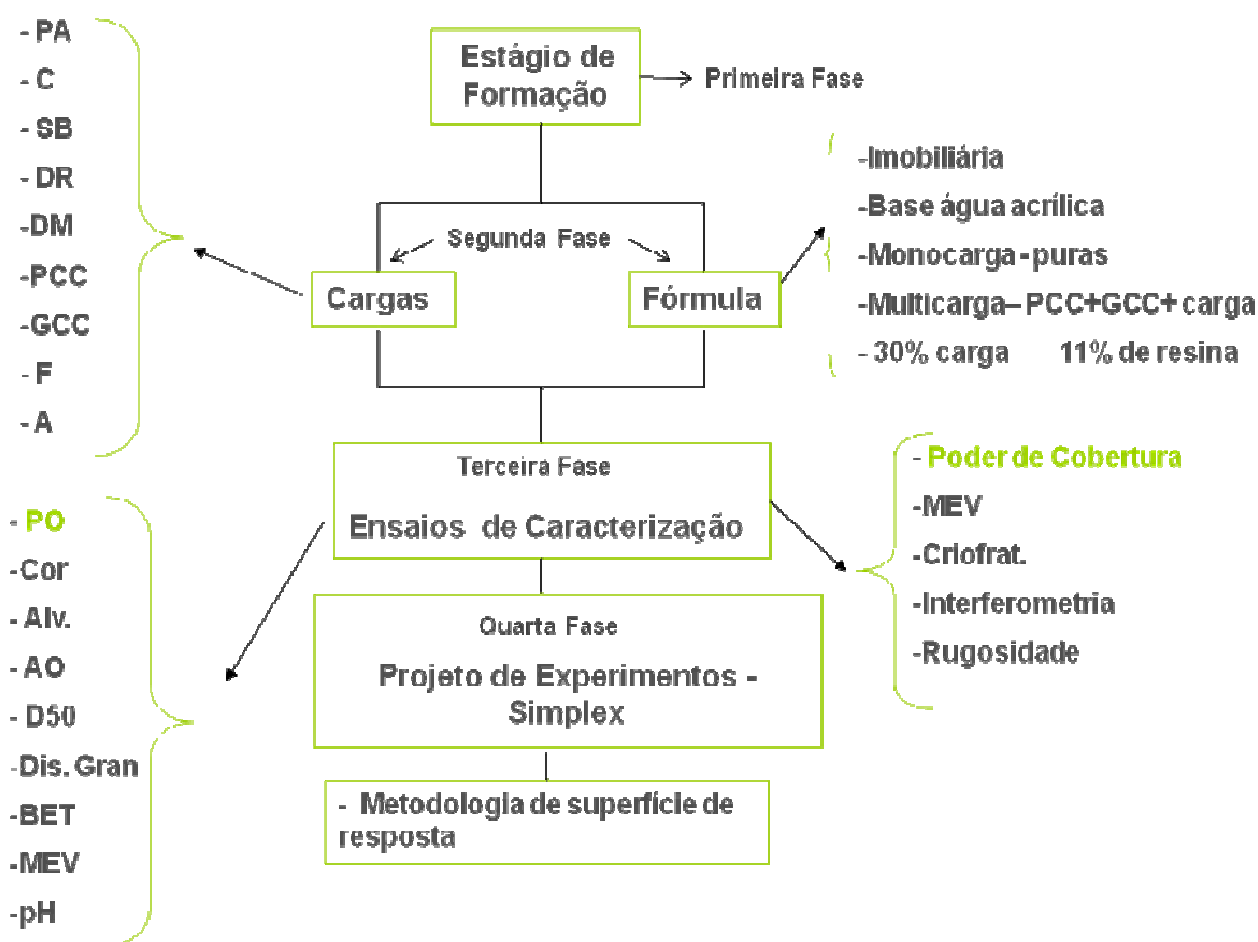
### **2.2.6 Filito:**

O filito é uma rocha metamórfica de granulação fina formada de caulinita, sericita e quartzo. Constitui-se em um bem mineral com várias aplicações industriais. Um de seus principais usos é na indústria cerâmica, onde é empregado como fundente, auxiliando na fusão da massa cerâmica para produção de pisos, louças sanitárias e de mesa (Luz, 2005).



### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as diferentes análises e técnicas aplicadas para o cumprimento deste estudo. Cabe dizer que este trabalho foi desenvolvido mediante convênio entre o Laboratório de Processamento Mineral (LAPROM) do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), a empresa Renner Sayerlack e o *Departament d'Enginyeria Química – Universitat Politècnica de Catalunya* (UPC), sendo estabelecido por quatro distintas fases, conforme o fluxograma 5 e descritas a seguir:



Fluxograma 5: Etapas de realização do trabalho.

PO: Poder de Cobertura

#### 3.1 PRIMEIRA FASE: ESTÁGIO DE FORMAÇÃO

A primeira fase do trabalho consistiu na realização de um estágio de formação realizado na empresa Renner Sayerlack. Este estágio visou o aprimoramento

bibliográfico e, após, acompanhamento na indústria para observação das técnicas de fabricação e caracterização de tintas, além do estudo de caracterização das cargas minerais, para que posteriormente o trabalho pudesse ser desenvolvido.

### **3.2 SEGUNDA FASE: ESCOLHA DAS CARGAS MINERAIS ESTUDADAS E DA TINTA PADRAO FORMULADA**

Primeiramente, realizou-se a seleção dos minerais a serem estudados, bem como a fórmula a ser utilizada para o desenvolvimento deste estudo. Em relação às cargas, sabe-se que, as mais alvas são as mais requisitadas, pois, além de serem mais uniformes na cor, o que proporciona uma maior economia de  $TiO_2$ , contribuem significativamente para a redução do custo final de uma tinta.

Com esta finalidade e, além disso, visando atingir um estudo mais robusto e valioso em relação à influência das diferentes propriedades físicas e químicas das cargas minerais sobre o poder de cobertura da tinta, para o banco de dados foram selecionadas 9 cargas minerais para serem avaliadas. Elas são:

a) Três tipos de Caulim, conhecidos como C, PA e SB. O PA é obtido a partir do C, sendo estes fornecidos pela empresa Vale do Rio Doce. Porém o mineral SB foi fornecido pela empresa Renner Sayerlack. Cabe dizer que, os caulins foram escolhidos devido ao seu uso ainda incipiente no mercado brasileiro de tintas;

b) Carbonato de Cálcio Natural (GCC) e Carbonato de Cálcio Precipitado (PCC). Ambos fornecidos pela empresa Renner Sayerlack. A utilização dos carbonatos se justifica devido à posição de destaque dos mesmos, no setor de tintas;

c) Dois tipos de Dolomita, chamadas de DR, fornecida pela empresa Renner Sayerlack e, DM obtida pela com a empresa Mônego.

d) Dois tipos de rochas: Agalmatolito (A), fornecido pela empresa Renner Sayerlack e o Filito (F). Estas cargas foram escolhidas como cargas alternativas, por de custo mais baixo e seguida tentativa de inclusão no mercado como substitutiva das demais nas formulações de tintas.

Tem-se, portanto, cargas comerciais tradicionalmente utilizadas no processo fabril de tintas e outras menos habituais, como por exemplo, o filito. Segundo Larroyd (2004), o caulim não pode ser considerado uma carga não habitual, pois é largamente utilizado nos EUA.

Cabe dizer ainda que, os nomes comerciais das cargas, por decorrência do acordo entre o LAPROM e as indústrias de tintas e mineradoras, fornecedoras das mesmas, foram mantidos em sigilo.

Em relação à formulação, empregou-se uma fórmula pré-estabelecida, sendo que, os ensaios foram desenvolvidos em uma tinta fosca imobiliária, na quantidade de 1 Kg, contendo 30% de carga mineral e 8% de pigmento primário (TiO<sub>2</sub>). A mesma foi fundamentada em uma tinta padrão acrílica, base água. Há um movimento atual em direção ao uso de tintas base água, devido à crescente preocupação com a conservação e proteção ao meio ambiente. Na tabela 11, encontra-se o percentual dos insumos utilizado na formulação:

Tabela 11: Formulação da tinta pré-estabelecida.

- 48.45% de água industrial;
- 0.20% de dispersante;
- 0.10% de bactericida;
- 0.15% de antiespumante;
- 30% de carga mineral;
- 8% de Dióxido de Titânio;
- 1.10% de coalescente;
- 0.20% de biocida;
- 0.60% de espessante celulósico;
- 0.20% de tensoativo;
- 11% de resina acrílica.
<b>TOTAL: 1 Kg</b>

### 3.1.1 Confecção da Tinta

A tinta foi produzida em escala laboratorial conforme a figura 28, passando basicamente por três processos: pesagem, dispersão e completagem.



Figura 28: Fabricação de uma tinta em laboratório.

Fonte: Fazano, 1995.

**1) Pesagem:**

Realizada em balança comum digital, onde todas as matérias-primas, inicialmente separadas, foram pesadas;

**2) Pré- Mistura e Dispersão:**

Em um equipamento provido de agitação adequada foram misturados: água, aditivos, cargas e pigmento (dióxido de titânio). Para esta mistura, um dispersor tipo *cowless* (figura 29) foi utilizado. O *cowless* consiste de uma lâmina circular com a borda alternadamente, virada para cima, lembrando uma serra circular ligada a um eixo de alta rotação. Esta lâmina foi mergulhada na massa de moagem até uma determinada profundidade, de modo que se formou um “vórtex”, que é essencial para uma boa dispersão.

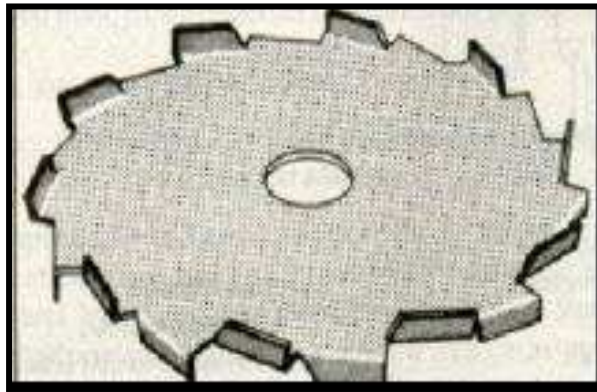


Figura 29: Disco Dispersor – *Cowless*.

Fonte: Fazano, 1995.

### **3) Completagem:**

Nesta etapa o restante dos insumos: água, resina, aditivos, coalescentes e o produto da dispersão foram introduzidos. Na completagem se realiza o acerto da cor e se faz as correções necessárias para que se obtenham as características especificadas da tinta.

### **3.3 TERCEIRA FASE: CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS MINERAIS E DA TINTA PADRÃO FORMULADA**

Esta etapa compreende na realização dos ensaios de caracterização das cargas minerais e, da tinta padrão formulada a úmido e película seca. Dessa forma, foram utilizadas várias ferramentas, análises e/ou técnicas em disponibilidade na UFRGS, na empresa Renner Sayerlack e na UPC.

Os ensaios realizados para a caracterização das cargas e tintas foram, na grande maioria, baseados em normas da ASTM (American Society for Testing and Materials) e, algumas normas internas da empresa Renner.

Os testes aplicados nas cargas foram:

#### **1) Cor:**

Método fundamentado na comparação visual da cor de cada carga dispersa em resina, em comparação com um padrão ou em relação à outra amostra. Para a realização deste teste, primeiramente, em uma placa de vidro é colocada uma ponta de espátula de carga, e, com movimentos circulares, a resina para cor em cargas vai sendo adicionada até a formação de uma pasta homogênea. Em seguida, com um aplicador de pastilhas, esta pasta é aplicada sobre uma cartela para análise de cor.

## **2) Absorção em Óleo:**

O teste de absorção em óleo segue a norma ASTM D 281 – 84. Teste bastante utilizado pela empresa de tintas. Para a sua realização, é pesada 1 grama da carga e transferida para uma placa de vidro. Em seguida, com o auxílio de uma seringa, o óleo de linhaça é adicionado, gota a gota, em cima da amostra, sendo o óleo pesado por diferença. Após, utilizando uma espátula de porcelana os materiais são misturados até se formar uma pasta homogênea. Quando ocorre a absorção total do óleo pelo pigmento, se alcança o chamado ponto de rolagem, concluindo assim o teste. Os resultados são dados como gramas de óleo requeridas para 100 gramas de pigmento.

## **3) Área de Superfície Específica por BET:**

A área de superfície específica dos produtos foi determinada por B.E.T (Brunauer, Emmett e Teller) por adsorção de nitrogênio. Devido à superfície específica ser uma propriedade que depende da técnica utilizada para medi-la, o método BET é reconhecido mundialmente como padrão. O mesmo tem como vantagem permitir medir a superfície das estruturas finas e a textura interior das partículas.

## **4) Poder de Cobertura:**

Este método, parâmetro foco do estudo, é utilizado para estimar a capacidade de uma tinta em ocultar a superfície na qual esta foi aplicada. Esta avaliação se realiza entre duas amostras ou entre a amostra e um padrão. Neste trabalho, o teste foi realizado entre amostra contra amostra.

Para proceder ao ensaio, 8 gramas de amostra são pesadas em um copo plástico e, em seguida, 15 gramas de água são adicionadas. Esta mistura é homogeneizada por aproximadamente 5 minutos com o auxílio de um pincel. Após, 2 gramas de resina, com anti-espumante, são acrescentadas e misturadas durante 5 minutos. Posteriormente, a mistura é aplicada em cartela de extensão, com tarja preta de contraste, disposta em uma superfície plana e fixa (usando chapa de vácuo ou fita adesiva), e o extensor de 100 microns é posicionado para aplicação. As tintas são colocadas em teste lado a lado sobre a cartela onde, com firmeza e sem interrupção o extensor é puxado. A tinta de melhor cobertura pode ser observada a olho nu, principalmente sobre a tarja preta.

O poder de cobertura é classificado como bom quando cobre o fundo preto da cartela. Caso contrário é considerado ruim, sendo dada uma notação de 1 a 10.

## **5) Razão de Contraste**

Este método expressa o valor do poder de cobertura na forma numérica. É a razão de incidência de luz e sua reflexão. Após a obtenção do filme seco, a reflectância é

medida primeiramente sobre a área branca da cartela e, em seguida, sobre a faixa preta da cartela. O resultado é avaliado a partir da equação 1 (Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica), através da divisão da reflectância sobre a área escura pela reflectância dada na área branca. Os valores de cobertura completa são aqueles considerados acima de 94%. As medidas foram realizadas com o auxílio de um espectrofotômetro.

## 6) Análise Granulométrica

No ensaio para caracterização dos tamanhos dos grãos, foi utilizado o granulômetro de difração a laser da marca Cilas 1064. Este equipamento opera fundamentado na formação de imagens.

Seu princípio de operação é baseado na emissão de raios laser de baixa intensidade que atravessam uma célula de quartzo por onde circula um líquido que possui as partículas em suspensão.

Em uma série de fotocélulas de silício a luz é difratada, sendo, assim, avaliadas as figuras de difração. Através de um dispositivo de processamento de sinais, é detectado o tamanho das partículas. Este dispositivo, conectado a um microcomputador, exhibe os resultados na tela, em 100 faixas granulométricas previamente ajustadas pelo operador.

Os resultados são expressos, graficamente, em coordenadas de distribuição mássica simples ou acumulada em função do tamanho das partículas.

## 7) Dispersão Granulométrica:

Visando quantificar a dispersão granulométrica, foi usada a relação abaixo:

$$Var.Gran. = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}} \quad (12)$$

onde:  $D_{90}$  = diâmetro das partículas ao qual 90% da massa é considerada passante;

$D_{50}$  = diâmetro das partículas onde 50% é passante;

$D_{10}$  = diâmetro das partículas onde 10% da massa é passante;

Quanto maior este valor, maior a dispersão da distribuição granulométrica.

## 8) pH em cargas:

A determinação do pH da amostra se faz a partir de material recentemente colhido e com sua umidade natural. Os procedimentos básicos são: em um erlenmeyer é preparada uma dispersão de 5% em peso da amostra em água destilada. Em seguida, a

solução é aquecida em uma chapa de aquecimento até a ebulição e, por 5 minutos, é fervida para eliminação do CO<sub>2</sub>. Após, a solução é retirada do aquecimento, esperando até que a parte sólida sedimente. Depois, o pHmetro, da marca Digimed, é calibrado. O pH do líquido sobrenadante é medido quando a solução alcançar uma temperatura de 25 ± 1°C. O método utilizado para obter este parâmetro foi baseado na ASTM D 1208.

### **9) Difração de Raios-X:**

O equipamento empregado, em todas as medidas feitas neste trabalho, foi o difratômetro Siemens D 5000, do Instituto de Geociências da UFRGS. As condições de análise foram comprimento de onda da fonte de radiação, CuK<sub>α</sub>, filtrada com Ni ( $\lambda=0,17902$  nm), sendo obtidos difratogramas a partir de amostras não orientadas (método do pó) e orientadas.

A fim de remover radiações indesejadas foi utilizado, entre a amostra e o detector, um monocromador de grafite. Todas as medidas foram realizadas com uma tensão do gerador de 40 kv e uma corrente do gerador de 30 mA. A velocidade de varredura, para amostras orientadas, foi de 0,6°/min e, para não orientadas, de 1,2°/min.

A preparação para leitura das amostras não orientadas consistiu na fricção de cerca de 250 mg da amostra em uma lâmina de vidro, utilizada como porta-amostra, que vai diretamente para o equipamento, onde se realiza a varredura. Ao friccionar o material, já se alcança uma grande orientação preferencial dos cristalitos, com seu plano basal paralelo ao porta amostra.

A obtenção do valor dos espaçamentos interplanares basais,  $d$ , para os picos, foi feita a partir da reflexão basal de maior ordem possível, visando minimizar os erros de menor ângulo.

Em relação aos testes realizados com a tinta padrão formulada, eles foram:

#### **1) Microscopia Eletrônica de Varredura:**

Foram realizadas medidas da película seca observada em planta e em perfil, com aumentos variados:

- Planta: Para se poder analisar a superfície da amostra;
- Perfil: Para se obter características morfológicas da superfície, ou seja, permite observar a aderência do papel com a tinta. Faz-se mediante a criofratura (figura 30), utilizando-se nitrogênio líquido para baixar a temperatura.



As amostras a serem analisadas ao microscópio eletrônico de varredura necessitam de preparação prévia adequada. Os minerais utilizados neste trabalho foram recobertos por uma camada de ouro. Isto é necessário para evitar um efeito chamado ‘carregamento’, que impede a obtenção de imagens satisfatórias durante a análise.

Após a preparação das amostras, estas foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (marca LEICA, modelo S440i), pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Politécnica da Catalunha (UPC). As imagens foram obtidas utilizando detector de elétrons secundários (SE) a um potencial de aceleração de 25 kV, com ampliações variadas.

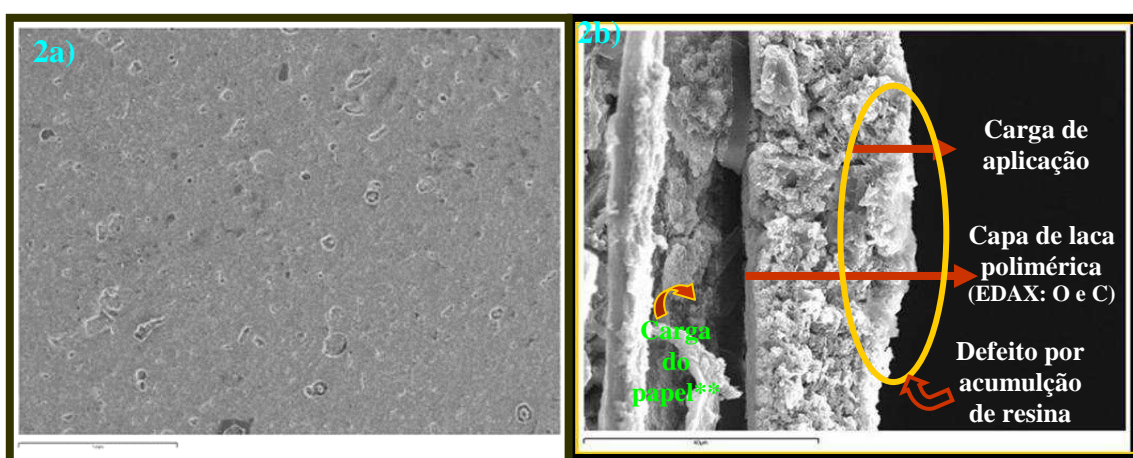


Figura 30a : Detalhes da superfície da amostra obtida em MEV com aumento de 35x;

Figura 30b: Detalhes da amostra em perfil, após criofatura.

## 2) Interferometria:

A interferometria é útil para a observação e medida quantitativa de perfis de amostras consideradas relativamente grandes, que ficam fora da faixa de medida do microscópio de força atômica. Entretanto, são possíveis de medir diante microscopia óptica, dado que este tipo de microscopia incrementa a profundidade. Para este trabalho, o microscópio utilizado, fabricado por Zygo, se encontra disponível nos Serviços Científico Técnicos da UB.

A microscopia óptica interferométrica se baseia nas interferências obtidas a partir das diferenças de caminho óptico entre a luz incidente e a luz refletida na superfície da amostra a diferentes distâncias entre o objeto e a superfície. Desta forma, as amostras utilizadas para o teste de AFM, foram recapadas com uma fina camada de ouro, para que assim, alcançassem uma boa reflexão luminosa buscando um perfil mais nítido, sendo, em seguida, fixadas no interferômetro.

Esta técnica além de permitir a obtenção de uma imagem topográfica tridimensional da superfície da amostra a observar (figura 31), aceita ainda, obter valores de rugosidade média.

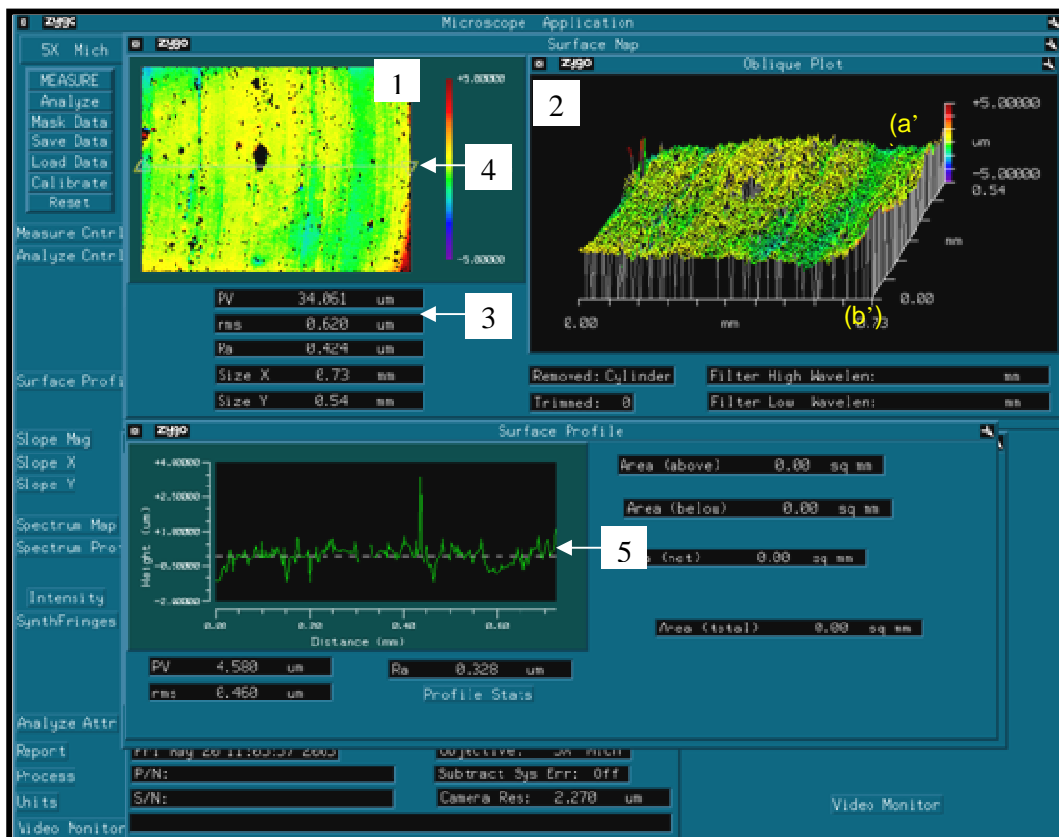


Figura 31: Imagens obtidas pelo uso da técnica de interferometria.

Fonte: Universidade de Barcelona (UB).

Onde:

- 1- Imagem da superfície em 2D;
- 2- Imagem da superfície em 3D;
- (a') Escala em Z;
- (b') Área escaneada:  $0.73 \times 0.54 \text{ mm}^2$ ;
- 3- Rugosidade da amostra;
- 4- Linha;
- 5- Perfil da linha 4.

### 3) Rugosidade Superficial:

Este parâmetro consiste na determinação do conjunto de irregularidades, ou seja, de pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície. No presente trabalho, os valores para rugosidade superficial foram retirados diretamente, através das

medidas no microscópio de interferometria, sendo representado pelo ponto 3, como mostra a figura 31.

### **3.4 QUARTA FASE: REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS – METODOLOGIA DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA**

Com o intuito de se evidenciar as características intrínsecas das cargas minerais no grau de cobertura do substrato, primeiramente, todas as cargas da fórmula original foram substituídas por uma única carga em quantidade igual ao somatório das mesmas, com exceção do  $\text{TiO}_2$  mantido constante em todas as experiências. Ou seja, cada uma das cargas estudada foi introduzida individualmente nas formulações, para que, posteriormente, fosse possível verificar as características particulares de cada uma delas bem como seus efeitos na variável poder de cobertura, constituindo-se, dessa forma, uma tinta monocarga.

Entretanto, sabe-se que um único produto mineral não é normalmente capaz de conferir todas as propriedades requeridas por um determinado sistema de tintas. Assim, foram confeccionadas tintas com misturas contendo 2 e/ou 3 cargas minerais, no intuito de avaliar o comportamento das cargas e suas interações em relação ao poder de cobertura da tinta.

Visando atender os procedimentos citados acima, uma classe especial de experimentos, do tipo “Superfície de Resposta” foi adotada. Para a realização dos testes, a formulação foi composta por uma parte variável (30%) e uma parte fixa (70%). A parte variável foi constituída pela mescla de 3 cargas minerais, sendo 2 tradicionalmente utilizadas na indústria de tintas (PCC e GCC) mantidas fixas durante o processamento dos ensaios e, uma terceira carga variando entre as restantes empregadas neste trabalho. Cabe salientar que, foi mantido constante o percentual de carga em relação à formulação. No que diz respeito à parte fixa, a mesma equivale aos demais insumos utilizados na fórmula.

As interações entre os insumos da parte variável foram estudadas utilizando-se o delineamento experimental do tipo centróide simplex para modelagem de misturas, conforme sugerido por Hare, 1974. Tal desenho experimental está apresentado na figura 32 e o gabarito das formulações e a posição dos minerais no desenho experimental na tabela 12.

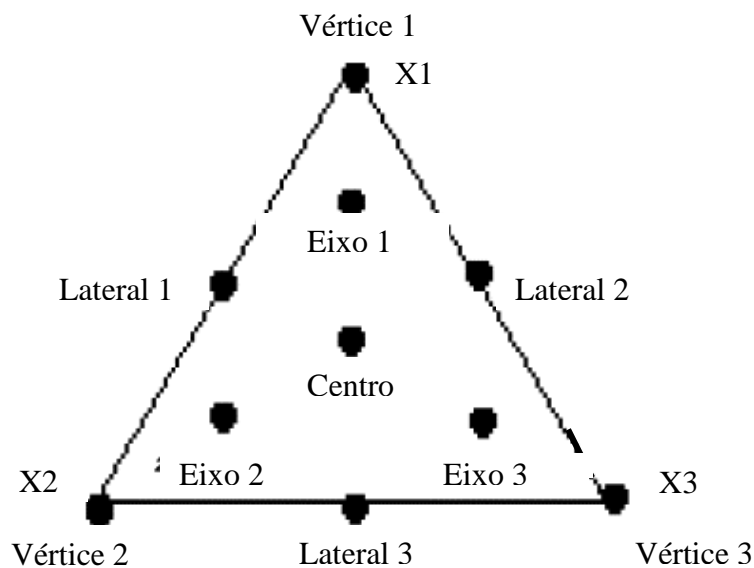


Figura 32: Desenho experimental do tipo *centróid simplex*.

Fonte: Fatemi, 2006

Tabela 12: Proporções das misturas e sua posição no desenho experimental.

Ensaio	Mistura	Simplex	X1*	X2*	X3*
Ensaio 1	Pura	Vértice 1	1	0	0
Ensaio 2	Pura	Vértice 2	0	1	0
Ensaio 3	Pura	Vértice 3	0	0	1
Ensaio 4	Binária	Lateral 1	½	½	0
Ensaio 5	Binária	Lateral 2	½	0	½
Ensaio 6	Binária	Lateral 3	0	½	½
Ensaio 7	Ternária	Eixo 1	2/3	1/6	1/6
Ensaio 8	Ternária	Eixo 2	1/6	2/3	1/6
Ensaio 9	Ternária	Eixo 3	1/6	1/6	2/3
Ensaio 10	Ternária	Centro	1/3	1/3	1/3

\* X1: PCC; X2: GCC; X3: DEMAIS CARGAS.

Os vértices são representados pelos pontos 1 a 3 e constituem as formulações puras, ou seja, realizadas com somente uma carga mineral (tintas monocargas). Os ensaios de 4 a 6 correspondem a formulações com misturas binárias, possuindo proporções iguais para os componentes e encontram-se nas laterais do triângulo. Já, os pontos situados no interior do triângulo, ensaios de 7 a 9, são referentes a mesclas dos três componentes. No ponto 10, eixo central encontra-se a mistura onde todos os componentes apresentam proporções equivalentes.

Neste tipo de experimento, as tintas formadas por somente uma carga, permitem estimativas dos efeitos principais sendo que, as misturas binárias e ternárias levam a estimar as interações destas cargas. Ou seja, é possível verificar o desempenho das três cargas isoladamente ou, de forma combinada.

Uma técnica também utilizada neste estudo foi a de Monte Carlo. Fez-se uso da mesma, buscando gerar uma distribuição de probabilidade dos parâmetros medidos nas tintas. Esta ferramenta, baseia-se essencialmente na geração intensiva de números aleatórios para a solução por simulação computacional de problemas estatísticos, podendo-se comparar melhor as superfícies entre elas. Neste estudo a simulação de Monte Carlo, foi utilizada para, com base nas equações das superfícies de resposta, gerar combinações dos elementos minerais, PCC, GCC e CAULIM. Estas combinações simulam pontos pertencentes à superfície de resposta que serviram para calcular o comportamento do poder de cobertura em função das combinações das cargas minerais. Esta técnica será abordada mais detalhadamente no Capítulo 4 – Resultados e Discussões, em seguida.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Numerosos minerais ou pigmentos inorgânicos sintéticos são classificados como cargas minerais ou minerais funcionais para a indústria de tintas. Como dito anteriormente, o conceito histórico de cargas minerais ou "fillers" está mais relacionado apenas com a função de enchimento, entretanto, sabe-se que as mesmas, por apresentarem características próprias (granulometria, densidade, resistência a ataques ácidos e básicos, etc) que exercem algum efeito, quer seja físico, quer seja químico, nas diversas propriedades do filme como, na cor, poder de cobertura, lavabilidade, porosidade, entre outras. Nesse sentido, neste capítulo, serão apresentados os resultados referentes aos ensaios de caracterização das diferentes cargas estudadas, bem como a avaliação de seu comportamento nas propriedades de uma tinta, dando maior ênfase ao poder de cobertura.

### **4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS CARGAS MINERAIS**

Na busca de tentar entender de que maneira as principais características físicas e químicas de uma carga mineral e, de suas misturas, podem influenciar no poder de cobertura de um substrato, partiu-se da caracterização das mesmas.

Uma análise segura do desempenho industrial do mineral torna-se somente possível a partir de testes laboratoriais que avaliem o desempenho do produto mineral no processo de aplicação e determinem seu impacto sobre as propriedades do material e parâmetros de processo aonde é incorporado. Apresentam-se, a seguir, os resultados referentes aos ensaios de caracterização das diferentes cargas minerais utilizadas neste estudo, visando uma melhor compreensão de suas peculiaridades para posterior entendimento de sua interação com os demais insumos da formulação de uma tinta em relação à cobertura do substrato.

#### **4.1.1 Resultados referentes à caracterização das cargas minerais estudadas:**

Na tabela 13 encontram-se os resultados expressos em relação aos experimentos efetuados para caracterização das cargas minerais estudadas.

Tabela 13: Resultados da caracterização de cargas minerais.

	<b>PCC</b>	<b>GCC</b>	<b>PA</b>	<b>C</b>	<b>SB</b>	<b>DR</b>	<b>DM</b>	<b>A</b>	<b>F</b>
<b>Cor</b>	10	9	6	6	7	9	9	6	4
<b>Alvura</b>	95.59	93.94	83.02	82.77	86.29	92.63	90	79.86	69
<b>Absorção em Óleo (AO - g/100g)</b>	68	20	41	40	41	16	14	36	34
<b>BET (m<sup>2</sup>/g)*</b>	10.37	0.12	11.11	11.7	9.92	0.94	2.48	6.91	4.55
<b>Poder de Cobertura</b>	89.73	70.67	93.49	95.06	94.75	13.39	30.76	75.06	71.1
<b>IR*</b>	1.56	1.56	1.56	1.56	1.56	1.62	1.62	-	-
<b>D<sub>10</sub> (µm)</b>	0.28	1.21	0.22	0.16	0.54	1.31	1.33	1.79	1.95
<b>D<sub>50</sub> (µm)*</b>	3.13	15.78	0.7	1.13	2.24	13.89	12.71	9.34	8.0
<b>D<sub>90</sub> (µm)</b>	5.4	31.39	1.1	5.3	5.58	30.68	16.48	30.75	19.1
<b>Dispersão Granulométrica</b>	1.64	1.91	1.26	4.55	2.25	2.11	1.19	3.10	2.15
<b>pH</b>	9.31	9.68	8.01	8.12	8.07	10	10	7.6	8.8

BET\* - área superficial; D<sub>50</sub>\* - diâmetro máximo das partículas onde está acumulada 50% da massa;

IR\* - índice de refração.

Conforme a tabela 13 acima, com respeito ao teste de cor, sabe-se que a comparação de cores sempre foi um dos maiores problemas tanto para os compradores como para os fabricantes de tintas (Fazenda, 1993). Ainda, a quantidade e a qualidade de cargas que se adiciona à tinta pode interferir em suas propriedades (opacidade, alvura, brilho) e inclusive modificando a qualidade de cores dos produtos.

Além disso, muitos produtos minerais, particularmente aqueles conhecidos como cargas minerais, o valor econômico do produto pode estar diretamente associado à sua aparência visual ou então a cor do minério está relacionada à sua constituição química.

Dentro do processo de globalização do mercado, todos os setores industriais são obrigados a se adequarem a especificações de produto crescentemente rigorosas, com a inserção de novos parâmetros de controle. A tendência mundial indica que cada vez mais a cor do produto passa a ser um parâmetro primordial para a colocação do mesmo no mercado.

Conforme Paul (1986), as cargas minerais brancas são principalmente utilizadas em formulações de tintas, com a finalidade de fornecer opacidade (espalhamento de luz)

para a tinta. Ao mesmo tempo, proporcionam uma maior uniformidade na cor, o que gera uma maior economia em relação à utilização de  $\text{TiO}_2$  na formulação, contribuindo significativamente para a redução do custo final da tinta.

Neste sentido, a partir da realização do teste de cor, percebe-se, conforme a tabela 13 e, também, a partir da visualização da figura 33 a seguir, que o PCC, apresenta o valor mais elevado de brancura seguido das cargas GCC, DR, DM e A. Desta forma, pode-se dizer que para a confecção de uma tinta, estas cargas seriam as mais indicadas, pois, por serem mais brancas apresentam uma maior flexibilidade na formulação de cores. Entretanto, os caulins C, PA, SB e a carga F, por apresentarem uma coloração mais amarelada, encontram certa restrição no seu uso, pois mais de 70 % das tintas produzidas, pela empresa na qual o estudo foi desenvolvido, são brancas.

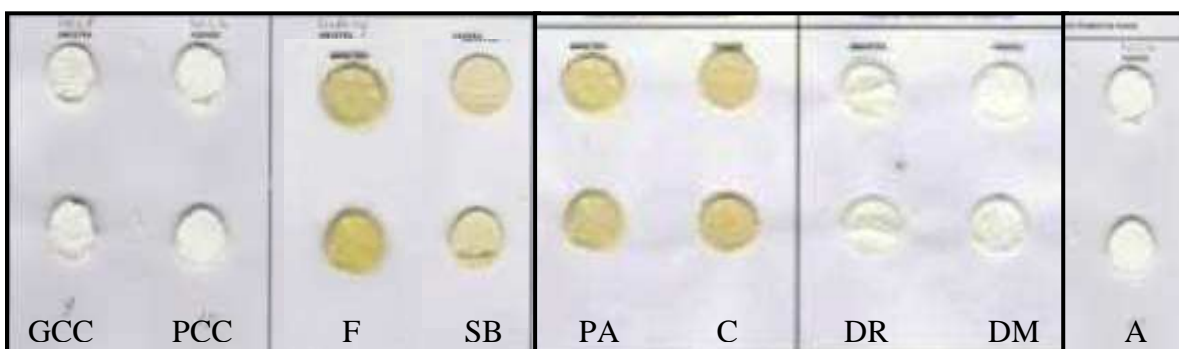


Figura 33: Resultados do teste de cor.

Na indústria de tintas, além da cor, outra propriedade que merece destaque é a alvura das cargas minerais. Esta é uma das características ópticas mais importantes a ser avaliadas, pois, o valor comercial das cargas minerais está diretamente relacionada ao índice de alvura alcançado.

Sendo determinada pela medida de reflectância difusa da luz de um determinado comprimento de onda e comparado-a com uma medida padrão de alvura 100%, fatores como a forma da partícula, impurezas, bem como a distribuição granulométrica do mineral, comprometem a alvura e, por conseguinte, o valor econômico do produto.

A figura 34 mostra os resultados referentes à alvura das diferentes cargas minerais utilizadas. Os valores de alvura de cada uma das cargas encontram-se em destaque no gráfico na coloração verde, sendo que, neste trabalho, foram obtidos através de medição a seco em pastilha, conforme descrito no procedimento experimental.



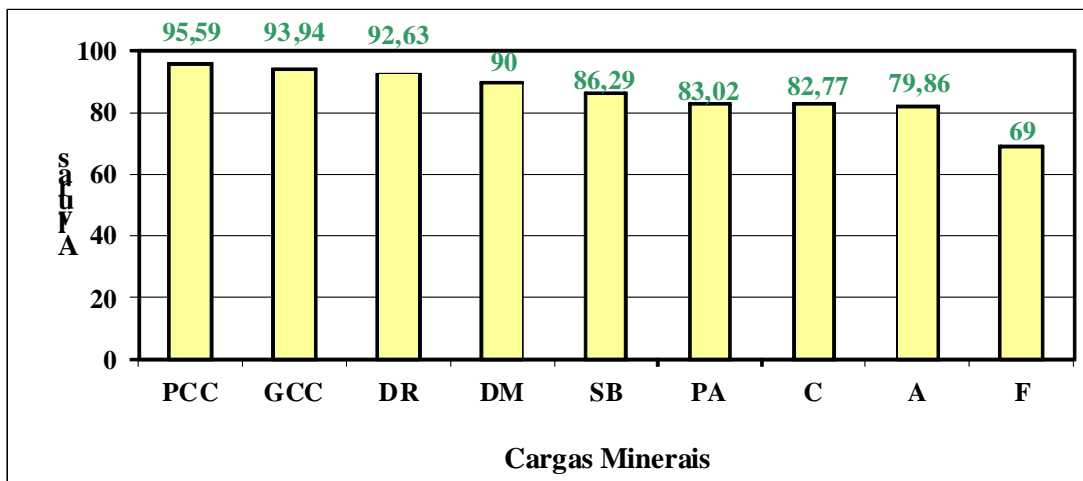


Figura 34: Alvura das cargas minerais estudadas.

A partir da análise da figura 34, salienta-se que o PCC apresentou maior alvura, seguido do GCC e dolomitas (DM e DR). Observa-se, também, que dentre os 3 tipos de caulim estudado (PA, C e SB) o caulim C *in natura*, foi o que proporcionou menor alvura. Segundo Price (1977), citado por Ferron et al. (1990), são três os aspectos que podem influenciar na reflexão da luz que incide sobre uma superfície e, portanto, na alvura do caulim: grau de contaminação pelas impurezas coloridas; tamanho e forma das partículas e distribuição granulométrica do mineral caulinita.

Nesse sentido, Bertolino (2000) sugere que os caulins devem passar por várias etapas de beneficiamento para eliminar as sujeiras mineralógicas e, desta forma, elevar o índice de alvura. É válido ressaltar que, qualquer acréscimo de alvura por menor que seja, pode ser considerado muito positivo, pois o valor agregado do caulim aumenta consideravelmente após essa simples modificação.

Dentre todas as cargas estudadas, nota-se que as cargas A e F, possuem o menor valor de alvura (figura 34). Possivelmente este fenômeno ocorreu devido a composição mineral das rochas de origem, apresentando em suas composições um grande teor de quartzo (figuras 35 e 36 a seguir), o que pode alterar a cor original dos mesmos.

Conforme Murray (1980), Prasada et al. (1991), Lima e Luz (1991) os usos potenciais de cargas minerais poderão ser apontados a partir de seus constituintes mineralógicos. Em caulins, por exemplo, a presença de minerais do tipo quartzo, cristobalita, alunita, esmectita, ilita, moscovita, biotita, clorita, gibbsita, feldspato, anatásio, pirita e haloisita poderão afetar o beneficiamento e as possíveis aplicabilidades do mesmo na indústria.

Desta forma, a técnica de difração de raios-x foi aplicada visando à identificação de substâncias inorgânicas e estruturas cristalinas, sendo bastante empregada na

caracterização de minérios, uma vez que verifica os constituintes mineralógicos da amostra. Nesse sentido, as figuras 35 e 36 abaixo, representam respectivamente, os difratogramas referentes às cargas A e F, com intuito de mostrar que ambos são formados por uma variação de minerais. Os outros difratogramas das demais cargas estudadas encontram-se no Anexo I.

Analisando-se os difratogramas de raios-x das figuras 35 e 36, representado as cargas A e F respectivamente, percebe-se que ambos são compostos predominantemente por quartzo. Como dito anteriormente, a presença do mineral de quartzo, provavelmente tenha influenciado no valor de alvura dos mesmos.

No difratograma do agalmatolito (A, figura 35) nota-se, ainda, a presença de pirofilita ((Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>)Al<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>), além de pequenas quantidades de minerais de ilita, rodocrosita e hematita. Neste sentido, como pode ser visto e, segundo Ciullo e Thompson (1994), o agalmatolito é uma rocha, constituída por uma mistura de minerais macios e duros (como, por exemplo, respectivamente, a pirofilita e o quartzo). A pirofilita, por ser mais mole, tende a se concentrar nas frações mais finas, sendo separadas em classificador pneumático. Além disso, no caso da pirofilita ocorrer associada a uma grande quantidade de quartzo, como é o caso neste estudo, tem-se usado a flotação como processo de separação (Harben e Kuzvart, 1996).

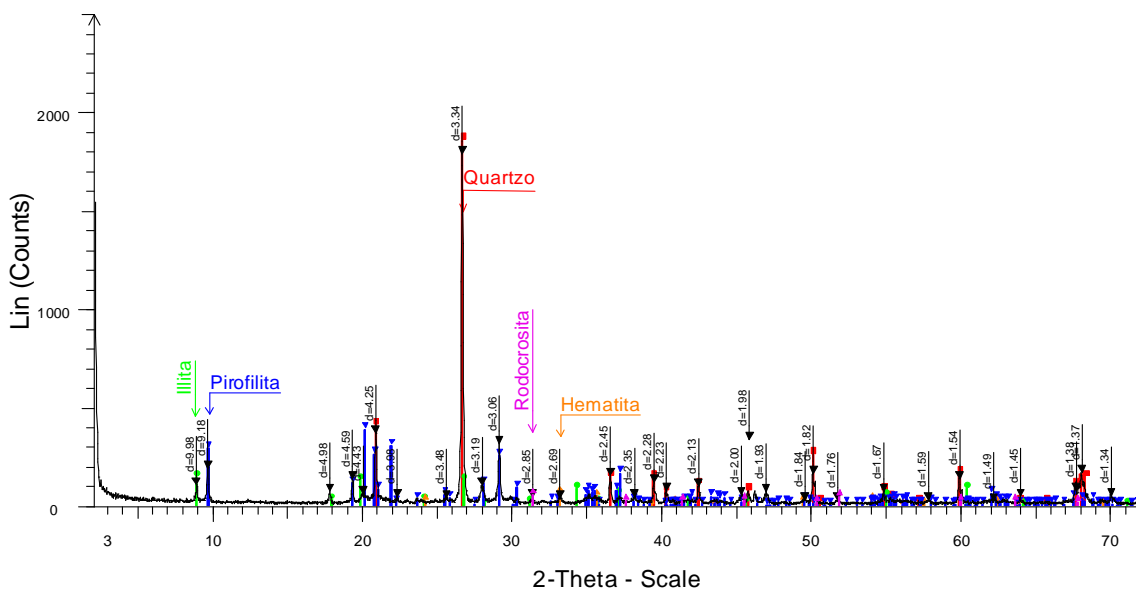


Figura 35: Difratograma da amostra A.

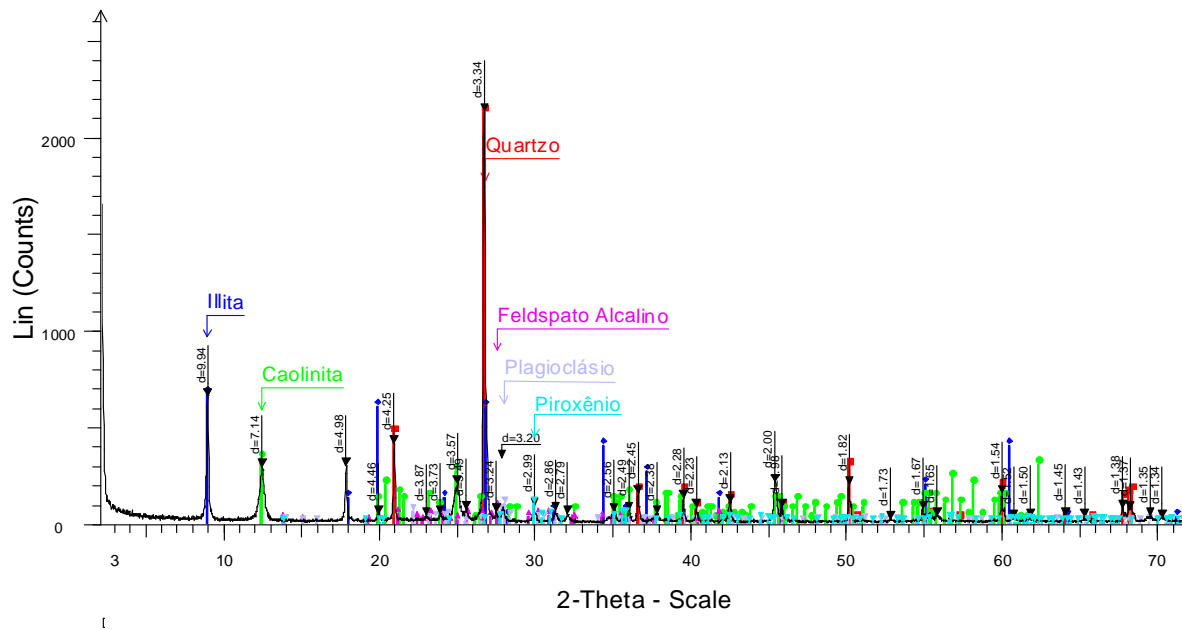


Figura 36: Difratoograma da amostra F.

Um outro parâmetro de caracterização de cargas minerais bastante empregado na indústria de tintas é o teste de absorção em óleo (AO). Com referência a este teste, é sabido que, o mesmo expressa a quantidade de óleo necessária para umectar completamente uma determinada massa de pigmentos, formando uma massa espessa e uniforme (Paul, 1986). As combinações que fornecem os mais baixos índices de AO são as que resultam em empacotamentos mais densos. Essa prática leva às formulações com menores teores de veículo e com excelente competitividade no custo (Assis e Costa, 2003).

Velho (2002) reporta que, geralmente, o valor da AO varia segundo o tamanho, natureza e estrutura das cargas minerais. Assim, segundo a tabela 13 nota-se que, comumente, quanto menor o tamanho da partícula, maior será sua área superficial (BET) por unidade de massa. Teoricamente, devido à área por unidade de massa ser maior, maior será a quantidade de óleo necessária para umectá-la. Entretanto, é importante mencionar que, o teste de AO é um método manual, bastante subjetivo, o que pode ocasionar pequenas variações no resultado final. Assim, a figura 37 a seguir, exhibe a relação entre AO com área superficial (BET) e tamanho de partícula (D50).

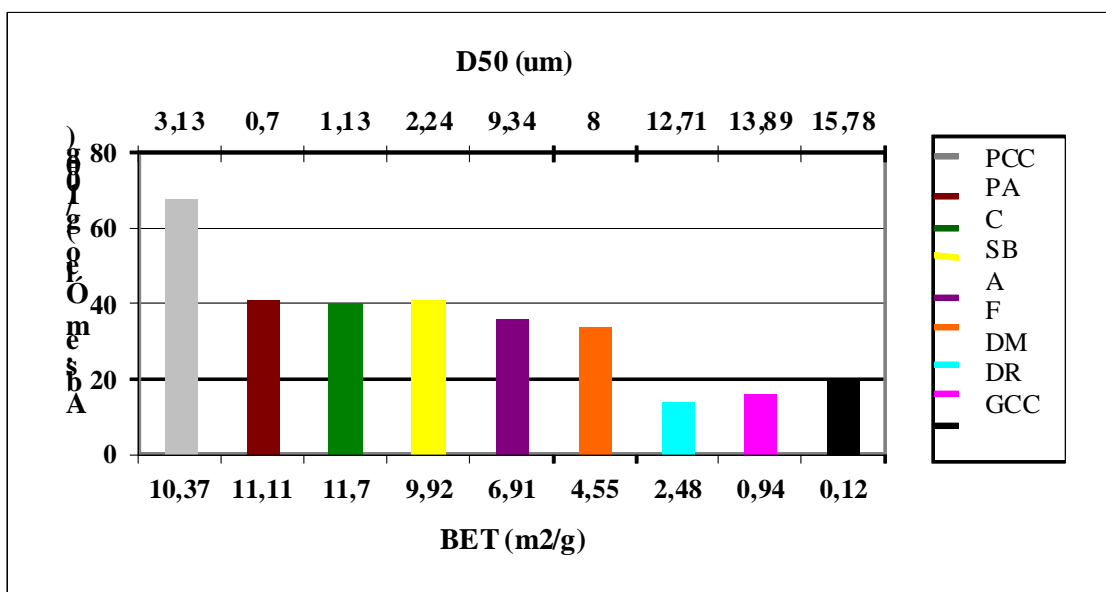


Figura 37: Gráfico representado a relação entre AO, BET e D50.

Observando-se a figura 37 acima, pode-se perceber que, de uma maneira geral, todas as cargas apresentam um comportamento adequado em relação à correlação existente entre AO, BET e D50. Porém, é notório que, o PCC, mesmo não possuindo a menor granulometria, tem um elevado valor de AO em comparação às demais cargas. É possível que este comportamento esteja relacionado com a sua estrutura recristalizada, pois, sendo um material recristalizado, pode apresentar um arranjo de partículas mais poroso, tendendo a absorver uma maior quantia de óleo.

Ainda, ao avaliar os resultados referentes aos parâmetros AO, BET e poder de cobertura (tabela 13 e/ou figura 45) constata-se que, estes fatores mostram na maioria das vezes, uma influência mútua entre eles. Segundo Velho (2002), as partículas de cargas minerais que apresentam um valor elevado para AO é devido, provavelmente, à existência de poros que absorvem a resina.

Debye (1957), em um de seus diversos estudos, cita que, a presença de interstícios preenchidos com ar, em filmes de tinta, agrega uma grande contribuição ao seu poder de cobertura, devido proporcionar variações locais de índice de refração. Assim, nota-se que, as cargas minerais que fornecem os mais altos índices de AO e BET, são as que possivelmente, alcançaram uma melhor cobertura. Para este estudo, como pode ser visto a partir da figura 38 abaixo, os 3 diferentes tipos de caulins (PA,SB e C), foram os minerais que melhor cobriram o substrato. Cabe dizer, que os valores referentes ao

poder de cobertura ilustrados na tabela 13 referem-se aos resultados obtidos no teste de razão de contraste, pois, este, expressa o valor do poder de cobertura na forma numérica.

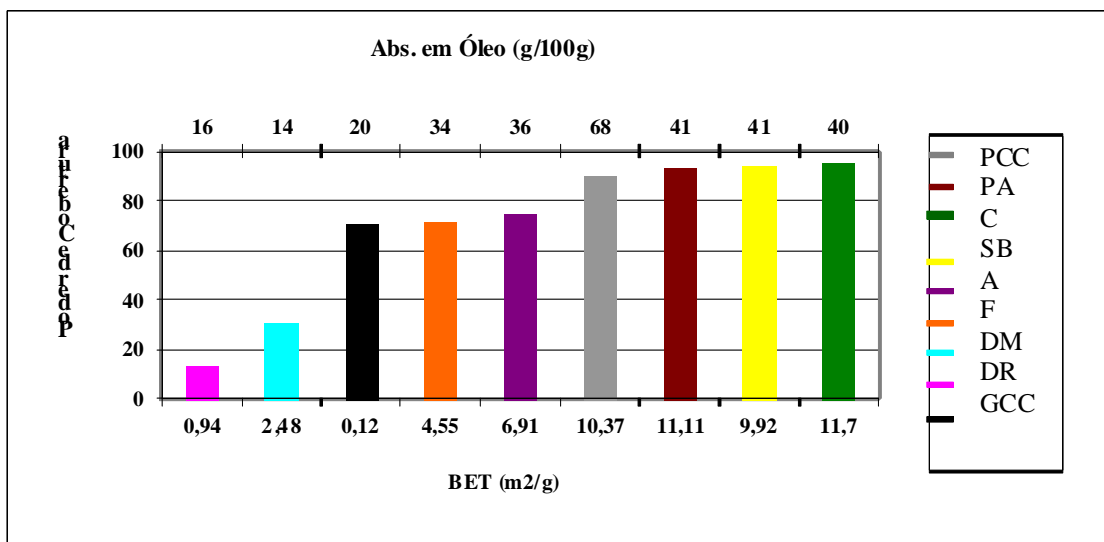


Figura 38: Gráfico representado a relação entre poder de cobertura, AO e BET.

É interessante salientar também, que levando-se somente em consideração o ponto de vista ótico, em um sistema formado por partículas de pigmentos empacotadas, o sólido representa uma fase contínua na qual os interstícios de ar estão dispersos e agem como centros espalhadores de luz, acarretando, dessa forma, um acréscimo na cobertura (Lima, 2001).

Entretanto, como já mencionado, sabe-se que, o poder de cobertura, representado pela figura 39 a seguir, pode ser ainda influenciado por fatores como tamanho e forma das partículas, além do índice de refração (IR) do conjunto pigmento/veículo. Geralmente, os pigmentos possuem IR superiores a 2, enquanto que, em outros componentes adjuvantes numa formulação, como as cargas, este valor atinge cerca de 1.5, denotando substâncias sem caráter de recobrimento (Fazano, 1995).

Neste estudo, observa-se que todos os minerais utilizados apresentam valores de IR aproximados ao da resina utilizada (1.57), o que denotaria pouca contribuição deste parâmetro no poder opacificante. Cabe dizer que, estes valores foram retirados de bibliografias, sendo que para as cargas A e F não foram encontrados, isso provavelmente se justifique por serem compostas por vários tipos de minerais.

Assim, avaliando-se os resultados referentes à tabela 13 e/ou figura 39, nota-se que, mesmo os dois tipos de dolomita (DR e DM), apresentando valores superiores de IR, em comparação com as demais cargas estudadas, não proporcionam um resultado satisfatório em relação ao poder de cobertura, mostrando-se quase transparentes. Assim, pode-se dizer que, o tamanho das partículas (D50), é o fator contribuinte para se atingir um maior valor de cobertura.

No presente trabalho, percebe-se que, as cargas com granulometria mais fina, aqui representadas pelo grupo dos caulins, são as que fornecem melhor cobertura. Isto, provavelmente, devido às partículas mais finas ou de menores diâmetros serem capazes de preencher os espaços vazios entre as partículas mais grosseiras, fazendo com que ocorra uma maior compactação do filme, refletindo a luz e, conseqüentemente, proporcionando maior cobertura e razão de contraste.

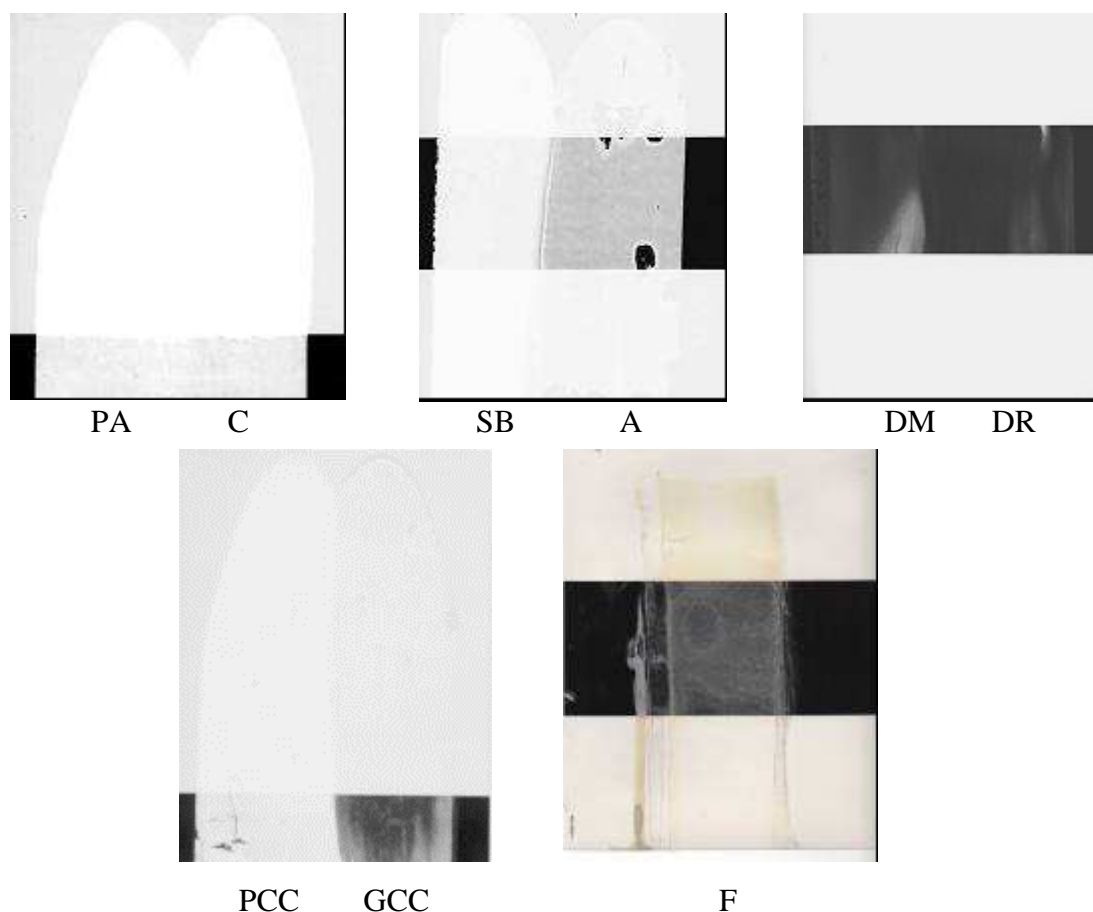


Figura 39: Representação do Poder de Cobertura das cargas estudadas.

Ainda, a forma, tamanho e distribuição das partículas de pigmentos são parâmetros importantes a serem analisados, pois, os mesmos possuem grande influência em algumas propriedades da tinta. Nesse sentido, as figuras 40 a 48 trazem imagens das

características morfológicas e texturais de cada uma das amostras analisadas mediante visualização de imagens de alta magnitude por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

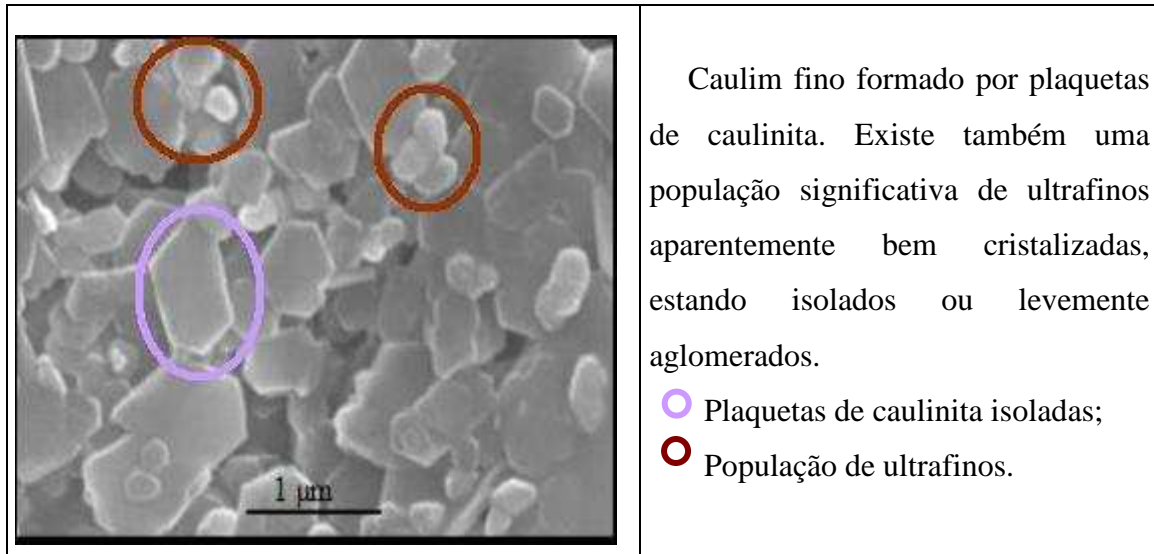


Figura 40: Fotomicrografia da amostra Caulim PA.

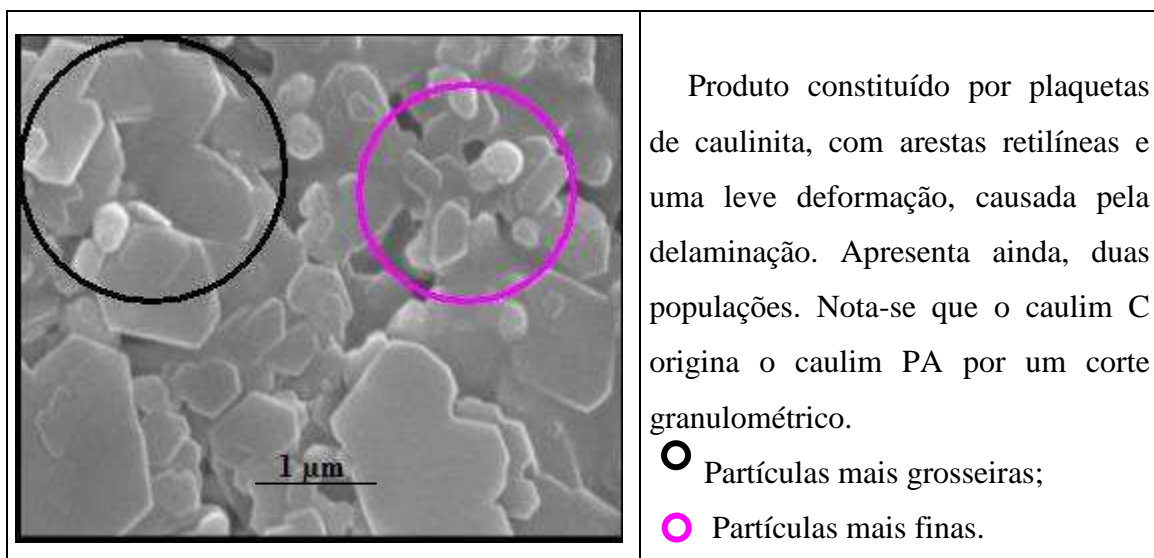
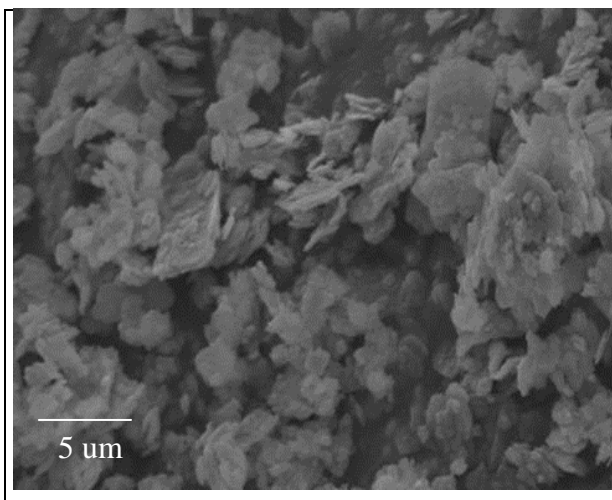
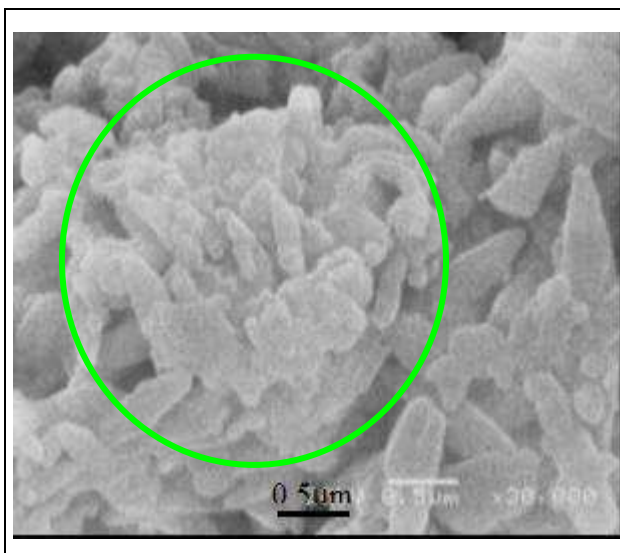


Figura 41: Fotomicrografia da amostra Caulim C.



Pela análise da fotomicrografia do caulim SB, percebe-se partículas na forma de lamelas, sendo umas paralelas e outras perpendicular ao plano.

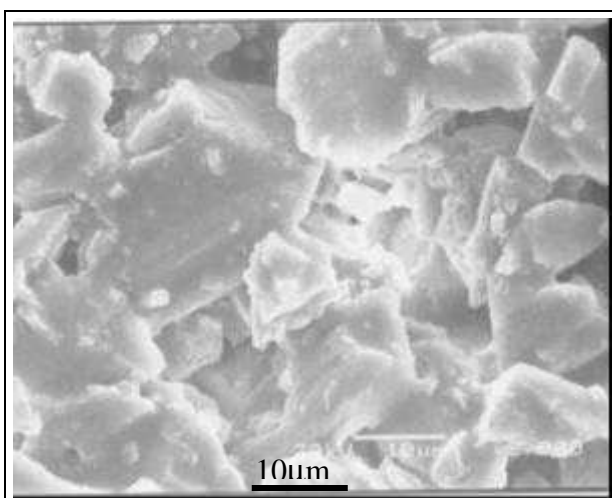
Figura 42: Fotomicrografia da amostra Caulim SB.



Constata-se uma acentuada concentração de aglomerados das partículas geradas, provavelmente, devido o pequeno tamanho das partículas do PCC e seu alto índice de absorção em óleo. Minerais de morfologia acicular.

○ Região de aglomerados de partículas de PCC.

Figura 43: Fotomicrografia da amostra PCC.



Analisando-se a fotomicrografia do GCC, percebe-se que a mesma é constituída por partículas bastante grosseiras, com estrutura tridimensional ou forma prismática.

Figura 44: Fotomicrografia da amostra GCC.



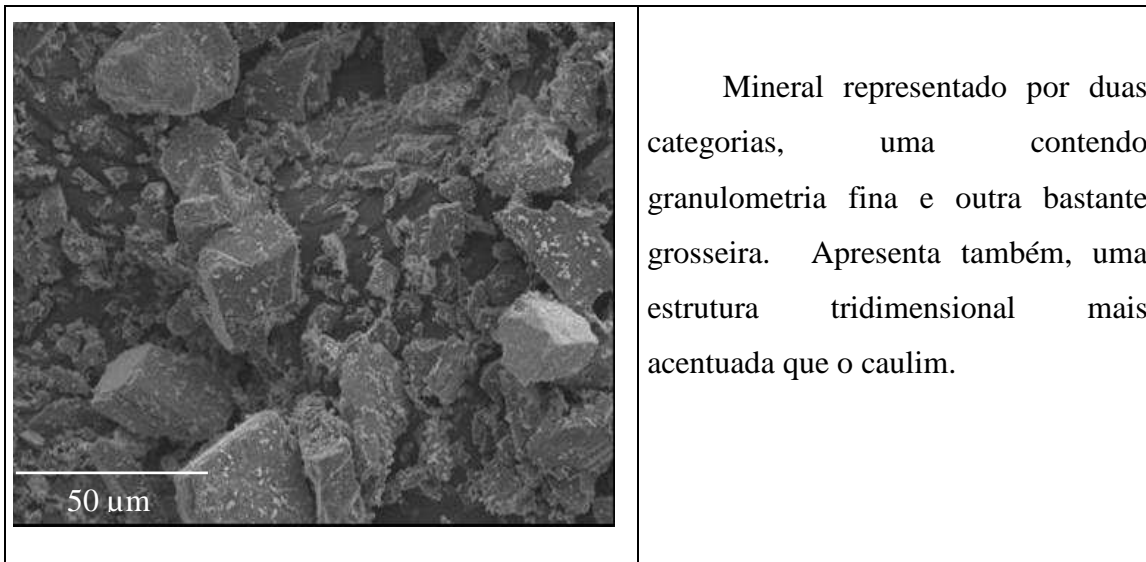


Figura 45: Fotomicrografia da amostra DM.

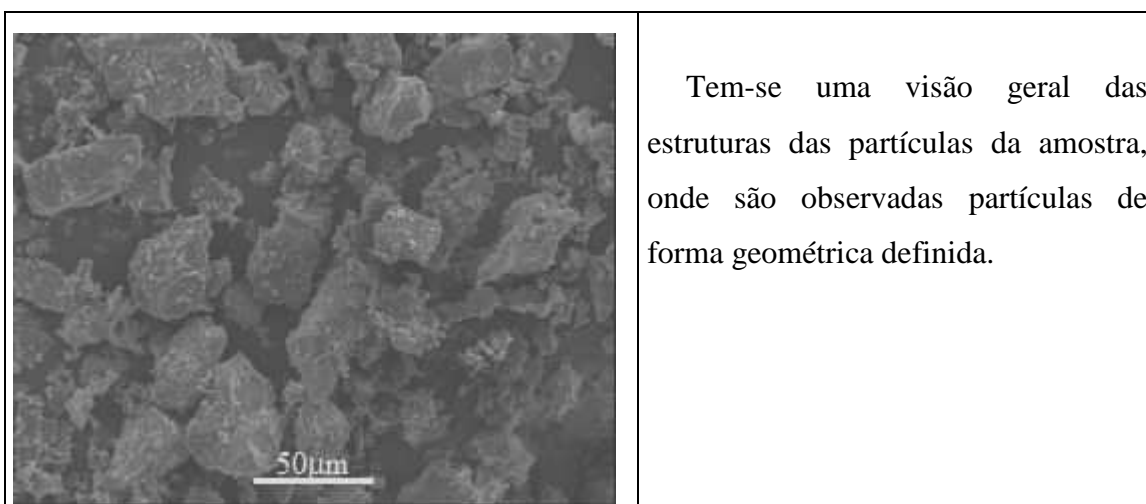


Figura 46: Fotomicrografia da amostra DR.

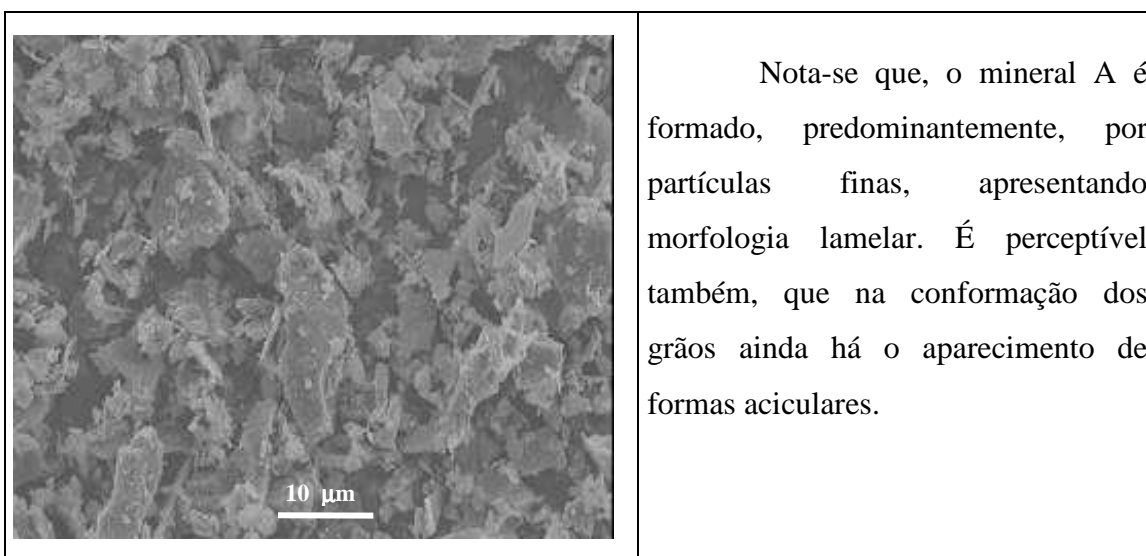


Figura 47: Fotomicrografia da amostra A.

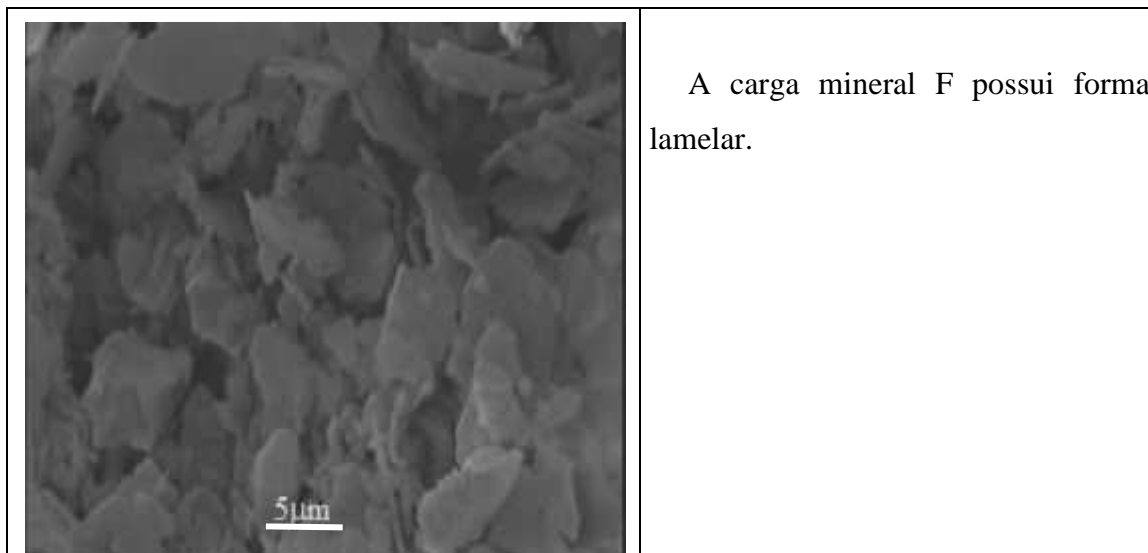


Figura 48: Fotomicrografia da amostra F.

A partir da análise visual por MEV observa-se, que cada uma das amostras estudadas apresenta características próprias de morfologia, tamanho e distribuição de tamanho de partículas. E, essas peculiaridades estão relacionadas, na maioria das vezes, à natureza mineralógica das cargas minerais e, além disso, devido às condições de processamento das mesmas. Dalpiaz (2006) reporta ainda, que algumas cargas minerais, talvez a grande maioria delas, são obtidas por moagem de rochas minerais. Entretanto, outras como, por exemplo, o caulim, já possuem granulometria adequada *in natura*.

Pode-se perceber ainda que, tanto os 3 tipos de caulins (P,C e SB) quanto as cargas A e F, apresentam-se na forma lamelar. Porém, o PCC caracteriza-se por ser pseudo-acicular, sendo que o GCC e os 2 tipos de dolomita (DR e DM), possuem a forma isométrica (3D).

Em relação ao tamanho de partículas, pode-se constatar, conforme a tabela 13, que dentre todas as cargas estudadas, o grupo dos caulins representa os minerais estudados com a menor granulometria. O caulim PA apresenta 100% das partículas abaixo de  $\cong 1,8 \mu\text{m}$  e, o  $D_{50}$  igual a  $0,70 \mu\text{m}$ , indicando que sua partícula é a mais fina em relação às demais cargas estudadas.

Ao mesmo tempo, é importante ressaltar, que o caulim C destaca-se por apresentar uma distribuição bimodal, conforme pôde ser visto na figura 41 e, também, na representação de sua curva granulométrica abaixo (figura 49). As curvas granulométricas das demais cargas encontram-se no Anexo II.

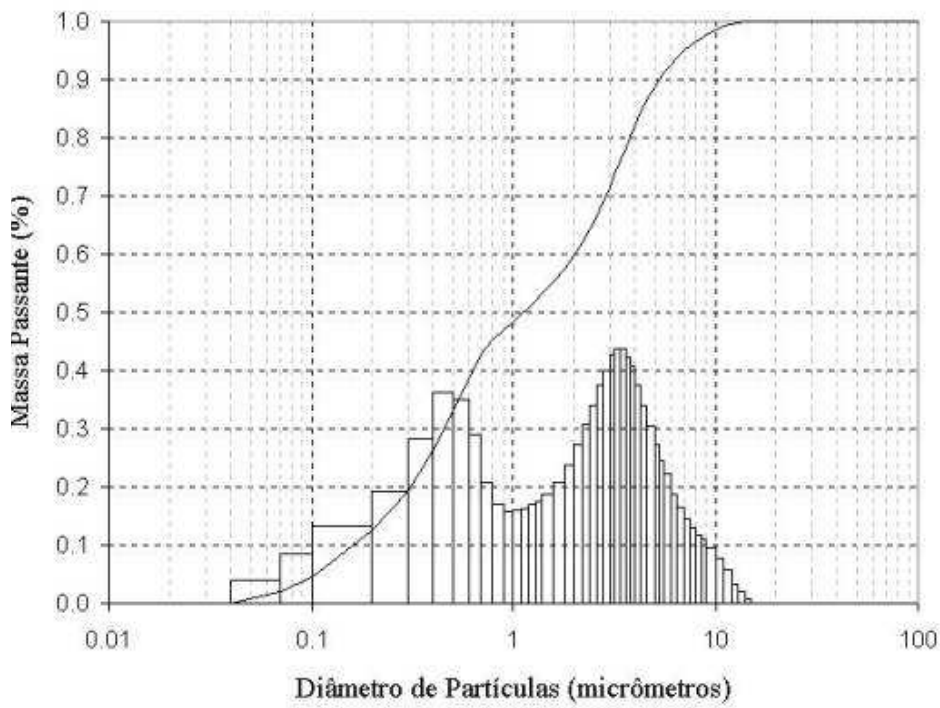


Figura 49: Distribuição granulométrica da amostra caulim C.

Com referência ao poder de cobertura, parâmetro foco deste estudo, cabe salientarmos novamente, que este fator está diretamente relacionado com as dimensões e formato das partículas, bem como a diferença entre os índices de refração do pigmento/meio disperso. Dalpiaz (2006) cita que o efeito da forma da partícula no comportamento óptico ainda não é perfeitamente compreendido. De um modo geral, para tamanhos de partícula maiores que o comprimento de onda da luz ( $0,4\mu\text{m}$ ), quanto menor o tamanho de partícula maior o espalhamento causado em um feixe de luz incidente, promovendo um *plus* de cobertura.

Nesse sentido, é válido reforçar que, a relação entre o tamanho de partícula e o espalhamento de luz foi estudada por Mie em 1908. Este estudo mostrou que o máximo espalhamento de luz ocorre para um diâmetro de partícula preferencialmente menor que o comprimento de onda da luz visível (Lambourne, 1999).

Ainda, tendo em vista a figura 49, salienta-se que o caulim C possui uma curva bimodal bastante característica. Segundo Cunha (2001), distribuições de tamanho de partícula em faixas mais largas, por exemplo, bimodais, fornecem empacotamentos melhores das partículas, gerando a formação de interstícios (poros) existentes entre as partículas. A presença de ar ocluso no interior do filme provocará melhor espalhamento da luz, devido às diferenças de índice de refração dos componentes ar, resina e carga mineral, conferindo um maior grau de cobertura. Além disso, em relação à dispersão

granulométrica, conforme a tabela 13, os resultados deste teste variaram entre 1.26 para o caulim PA e, 4.55 para o caulim C.

Outro teste realizado foi à medição do valor de pH para as cargas minerais estudadas. Em uma tinta base d'água, este parâmetro mostra-se como um dos fundamentais a ser analisado. Segundo Paul (1985), para uma mesma carga, uma característica levemente alcalina, com um pH em torno de 8, é necessária para uma maior estabilidade do material. Assim, através da tabela 13, nota-se que, os valores do pH medido, variaram, dependendo da amostra, entre 7.6 a 10, sendo todas as cargas classificadas como básicas ( $\text{pH} \geq 7$ ), onde os carbonatos são mais alcalinos que os caulins.

Nesse sentido, a partir do que foi mencionado acima em relação à análise do parâmetro poder de cobertura, pode-se dizer que as cargas minerais mais indicadas para a utilização em formulações de tintas, visando atingir bons resultados de cobertura e, levando-se em consideração as propriedades mineralógicas, físicas e químicas de cada carga avaliadas neste estudo, seriam os caulins, dando-se maior destaque ao caulim C.

#### **4.2 Teste com a Tinta Padrão Formulada**

A seguir, apresentam-se os resultados em relação aos ensaios efetuados com a tinta padrão formulada. Conforme exposto no item 3.1.2 do capítulo 3- Materiais e Métodos, as interações entre os insumos da formulação foram estudadas utilizando-se o delineamento experimental do tipo centróide simplex para modelamento de misturas.

Investigou-se, primeiramente, os resultados referentes aos vértices do triângulo equilátero (tabela 14). Estes pontos equivalem à formação de uma tinta monocarga, ou seja, tintas constituídas por somente uma carga mineral. Este passo foi dado com intuito de avaliar as características particulares de cada uma das cargas minerais, bem como, o efeito de cada uma delas na formulação, principalmente, no poder de cobertura do substrato.

Os valores de PVC, CPVC e a relação entre eles  $A$  foram obtidos seguindo as equações 5, 6 e 8 respectivamente, do Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica. Em relação ao D50 (tabela 14), para as formulações o mesmo foi calculado utilizando-se a média ponderada em volume, conforme a fórmula abaixo:

$$D50 = \left( \frac{Vol.c}{Vol.totalc} * D50c \right) = \sum \left( \frac{\%massa}{\rho c} * D50c \right) \quad (13)$$

Onde:

D50c = diâmetro médio de cada partícula estudada (µm);

ρc = densidade de cada carga estudada.

Tabela 14: Resultados referentes à tinta monocarga.

	<b>PCC</b>	<b>GCC</b>	<b>PA</b>	<b>C</b>	<b>SB</b>	<b>DR</b>	<b>DM</b>	<b>A</b>	<b>F</b>
<b>PVC (%)</b>	69.66	71.29	71.29	71.29	71.29	64.45	69.97	70.62	72.19
<b>CPVC (%)</b>	34.45	62.87	48.14	47.58	47.04	64.45	67.86	50.97	57.10
<b>Λ</b>	2.02	1.13	1.48	1.5	1.52	1.00	1.03	1.39	1.26
<b>AO(g/100g)</b>	216.8	72.8	132.8	135.8	138.8	63.8	54.8	114.8	96.8
<b>D<sub>50</sub> (µm)</b>	2.72	13.61	0.65	1.02	1.98	11.89	10.89	8.05	6.99
<b>Poder de Cobertura</b>	94.81	72.41	93.03	94.1	93.95	70.71	69.18	86.86	88.02
<b>Rugos.*(µm)</b>	1.20	7.84	0.66	0.75	1.11	5.12	1.62	2.83	2.21

**Rugos\*= rugosidade da película seca**

Um dos fatores mais significativo a ser analisado na formulação é a influência do teor de pigmento nas características das tintas. Neste aspecto, define-se uma relação muito importante denominada PVC. Como citado anteriormente, o PVC significa a concentração volumétrica de pigmentos sobre o volume total de sólidos seco. É uma comparação dos volumes relativos do total de pigmentos/cargas e resina (Nunes, 1998; Fazenda, 1993; Leite 2004).

Na indústria de tinta o PVC é usado para definir o aspecto final da pintura, conferindo a película seca as propriedades de brilho, semi-brilho ou fosco, sendo esta a informação utilizada pelo projetista para a seleção do tipo de acabamento. As tintas foscas caracterizam-se por apresentar um elevado valor de PVC entre 45-80%, enquanto que as tintas semi-brilho, possuem valores de PVC entre 30-35%.

Nesse sentido, avaliando-se os resultados encontrados na tabela 14, referentes ao PVC, percebe-se que todas as cargas apresentaram formulações com valores elevados, variando entre 64.45% a 72.19%. Pode-se dizer que este comportamento era o esperado, pois, esta faixa de valores representa uma tinta fosca, sendo esta confeccionada para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, quanto maior for o PVC, menor será a

quantidade de ligante da tinta, comum ocorrerem aglomerados nos quais a resina não consegue penetrar. Sendo a resina responsável pela impermeabilidade da tinta, quanto maior o teor de pigmento (PVC), mais porosa e opaca torna-se a película.

Percebe-se ainda que, para as tintas monocargas, os resultados de PVC apresentam pouca variação, uma vez que, em todas as formulações das tintas, a mesma razão em massa de pigmento/carga e, também, de resina foi utilizada. Além disso, as cargas em uso, apresentam peso específico similar (tabela 15), sendo este, outro fator que reforça estas pequenas diferenças de valores de PVC. Portanto, pode-se dizer que a principal contribuição para o poder de cobertura das tintas é devido às propriedades intrínsecas das cargas, sendo as diferenças de PVC entre as tintas de pouca colaboração neste caso.

Tabela 15: Peso específico das cargas minerais estudadas.

<b>Cargas</b>	<b>Peso Específico (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Caulim (P,C, SB)	2.6
Carbonato de Cálcio Natural (GCC)	2.6
Carbonato de Cálcio Precipitado (PCC)	2.85
Dolomita (DR, DM)	2.8
Agalmatolito (A)	2.7
Filito (F)	2.7
TiO <sub>2</sub>	4.1

Em relação ao CPVC, conceitualmente durante o processo de adição de resina na tinta, será atingido um ponto no qual a resina preenche todos os vazios dos materiais sólidos, ocorrendo uma mudança nas propriedades do filme da tinta. Assim, assim, um ponto conhecido como ponto crítico ou CPVC. Este consiste na concentração máxima em volume de pigmentos que a resina da tinta consegue molhar preenchendo todos os interstícios e formando um filme contínuo.

A posição do CPVC é determinada, por um lado, pela natureza química e pelo tamanho das partículas de resina, e por outro, pelos pigmentos e cargas usados na formulação da tinta. Nesse sentido, quando valores de PVC são menores que os de CPVC, tem-se uma grande quantidade de resina, onde as partículas estão imersas em uma matriz contínua de polímero, verifica-se um aumento no brilho, na resistência à água, na resistência e estabilidade aos agentes de degradação climáticos e na dureza e flexibilidade. Entretanto, quando o PVC está acima do CPVC, o revestimento

desenvolve poros e a resina apenas assegura ligação entre alguns pigmentos e cargas (Shwartz, M. e Baumstark, R. 2001).

Ainda, o método mais utilizado para a determinação do CPVC é a medida de absorção em óleo de linhaça (AO). Dessa forma, conforme a equação 7, descrita no item 2.1.7.4 do Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica, considera que, a AO está inversamente associada ao CPVC. Portanto, maiores valores de AO, significam proporcionalmente um baixo teor de resina livre para preencher completamente os espaços vazios entre as partículas de pigmento (tabela 14), o que, conforme Ciullo (1996), corresponde a um aumento significativo na porosidade do filme.

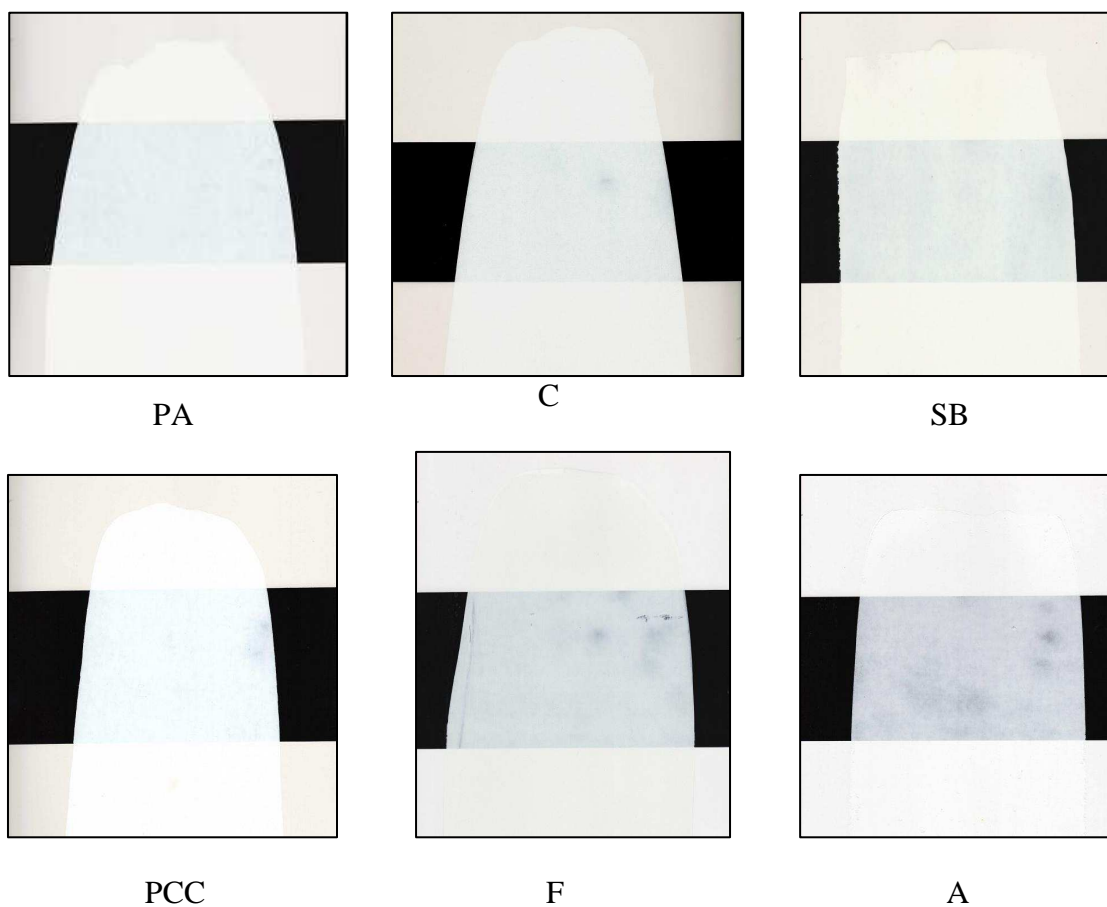
Entretanto, como visto anteriormente, quanto maior o sucesso em impedir que a luz atravesse totalmente a película de um polímero fazendo com que seus raios sejam absorvidos ou refletidos pela mesma, maior será sua opacidade ou capacidade de ocultação do substrato. Nesse sentido, a formação de interstícios no filme de tintas atua como meios espalhadores de luz, podendo proporcionar uma maior cobertura.

Deste modo, sendo a AO uma propriedade particular de cada carga mineral, nota-se que, quando avaliadas fazendo parte da formulação, ou seja, inseridas juntamente com os demais insumos, apresentam o mesmo comportamento de que quando analisadas individualmente (material pulverulento). Assim, conforme a tabela 14, observa-se que as formulações monocargas que possuem os valores mais elevados de AO são aquelas constituídas por PCC, seguidas pelos caulins (PA,C e SB), sendo, as mesmas, a apresentarem um melhor poder de cobertura.

Além disso, cabe lembrar que o sistema constituído por monocargas foi desenvolvido buscando-se alcançar os efeitos particulares que cada uma das cargas em estudo incidem em algumas propriedades da tinta. Assim, levando-se em consideração o parâmetro poder de cobertura, constatou-se que os caulins promovem excelentes resultados de cobertura, juntamente com o PCC (tabela 14).

Verifica-se, também, que este mesmo conjunto de minerais representa as formulações contendo as partículas com menores granulometrias. Isto, provavelmente, possa ter contribuído para o alcance de uma melhor cobertura, pois, como citado anteriormente, a opacidade está intimamente relacionada à habilidade de espalhamento de luz. Ou seja, quanto menor o tamanho da partícula, maior será a dispersão da luz, gerando, assim, um acréscimo na cobertura.

Nesse sentido, a figura 50 representa o poder de cobertura de cada uma das formulações monocargas desenvolvidas neste trabalho. Cabe dizer que, as imagens estão dispostas na ordem crescente de granulometria (D50), onde pode-se constatar visualmente que as partículas de tamanhos menores contidas nas formulações monocargas, foram as que melhor cobriram o substrato. Porém, analisando-se os resultados encontrados na tabela 14, nota-se que o PCC mesmo não apresentado uma menor granulometria, é o mineral que faz parte da formulação com melhor valor de cobertura, podendo-se dizer que, provavelmente, sua alta AO e seu tamanho de partícula possam ter contribuído para este acréscimo.





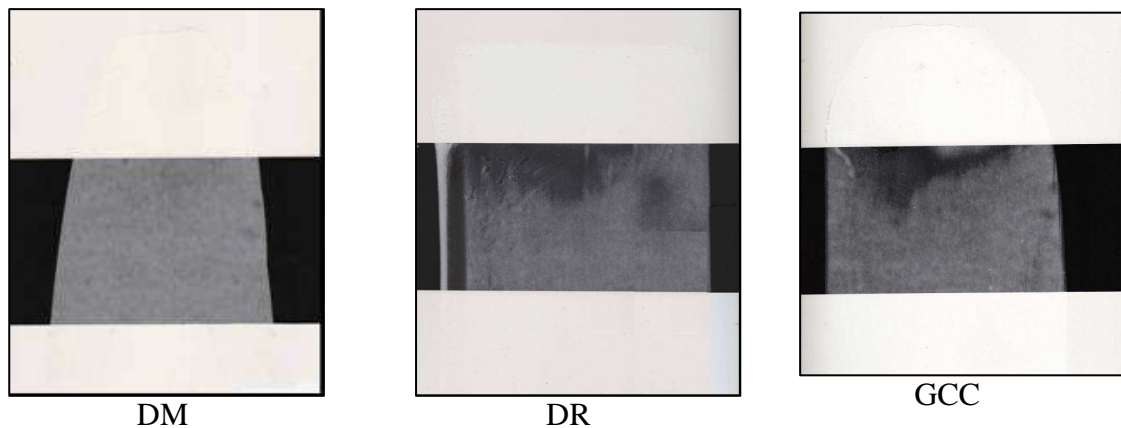


Figura 50: Representação do Poder de Cobertura do filme seco em tintas monocargas.

Além disso, na busca de um melhor entendimento em relação ao comportamento de tintas formuladas com somente uma carga, principalmente na opacidade do filme, mediu-se, ainda, à rugosidade da película seca. Em relação ao estudo deste parâmetro, sabe-se, que o mesmo, está relacionado com o conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície. Onde, segundo Keslerek (2004), as irregularidades no filme estão ligadas principalmente, à formação de estruturas de adensamento de partículas ainda na fase dispersa.

Para este trabalho, estes desníveis foram avaliados com o auxílio do microscópio óptico interferométrico que é baseado, a partir, das diferenças de caminho óptico entre a luz incidente, a luz refletida e a superfície da amostra. Como resultado desta técnica, obtem-se a imagem tridimensional da superfície da amostra e o valor de rugosidade média.

Assim, as figuras 51a a 59a representam os perfis topográficos tridimensionais das formulações monocargas de cada uma das amostras utilizadas neste estudo. Ao mesmo tempo, as figuras 51b a 59b, equivalem a fotomicrografias do filme de tinta seco. Estas imagens foram obtidas a partir da análise do filme em Microscópio Eletrônico de Varredura, utilizando-se a técnica de criofratura, na Universidade Politécnica de Catalunya (UPC).

Os ensaios de criofratura foram realizados com a amostra em perfil e em planta, pretendendo-se obter as características morfológicas da superfície, permitindo, por exemplo, observar a aderência da tinta aplicada na leneta, bem como as características de homogeneidade da película seca. As fotos foram feitas com aumentos a partir de

850x para imagens em perfil e de 1100x para imagens em planta. Todas as fotos estão marcados os pontos A, B e C os quais significam:

- Ponto A: expressa a camada de pintura sobre o substrato, ou seja, representa a espessura da camada de tinta seca;

- Ponto B: mostra a interface entre o filme de tinta e a leneta (material onde foram aplicadas às tintas para a realização do teste);

- Ponto C: representa a leneta, ou melhor, as cargas que constituem a leneta, sendo formada principalmente por caulim e carbonato. Em algumas imagens as fibras do papel também podem ser percebidas, sendo, por exemplo, representadas pelo ponto D da figura 54b.

Cabe dizer ainda, que a técnica de criofratura, é bastante utilizada nas áreas de biologia, agricultura, entre outras, sendo que sua aplicação em filme de tintas seco, não é uma prática muito usual. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho, mostraram-se bastante interessantes, possibilitando ao leitor uma melhor visualização das características de aparência, forma e acomodação das cargas minerais na camada de tinta seca.

Dessa forma, para se alcançar uma melhor percepção em relação às irregularidades formadas na película, as imagens estão dispostas na ordem de valores crescentes de rugosidade (tabela 14).

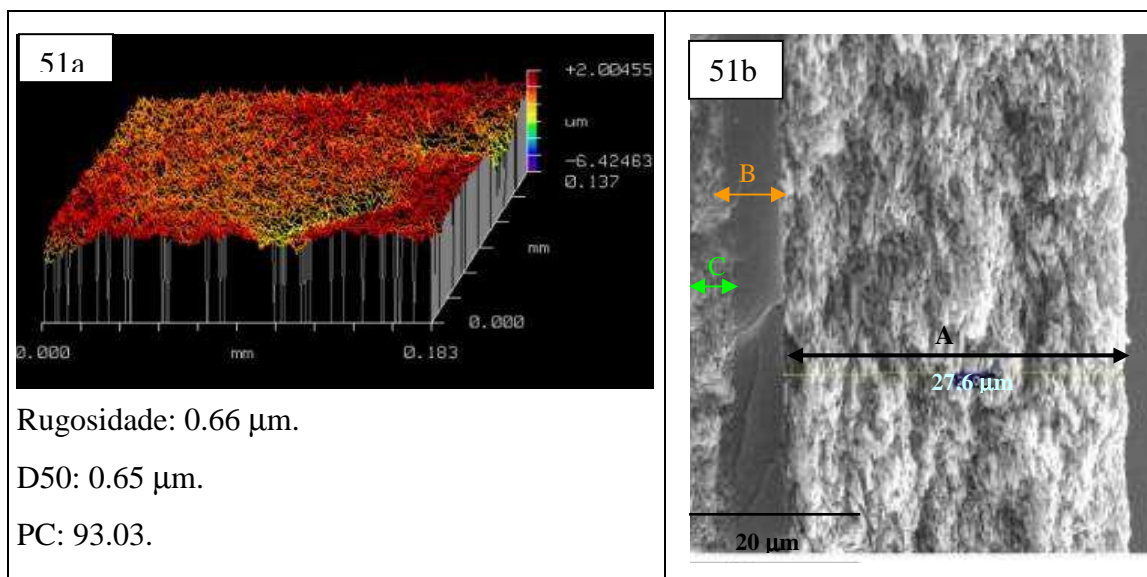


Figura 51a: Imagem tridimensional da amostra PA por Interferometria;

Figura 51b: Amostra PA em perfil pelo método de Criofratura.

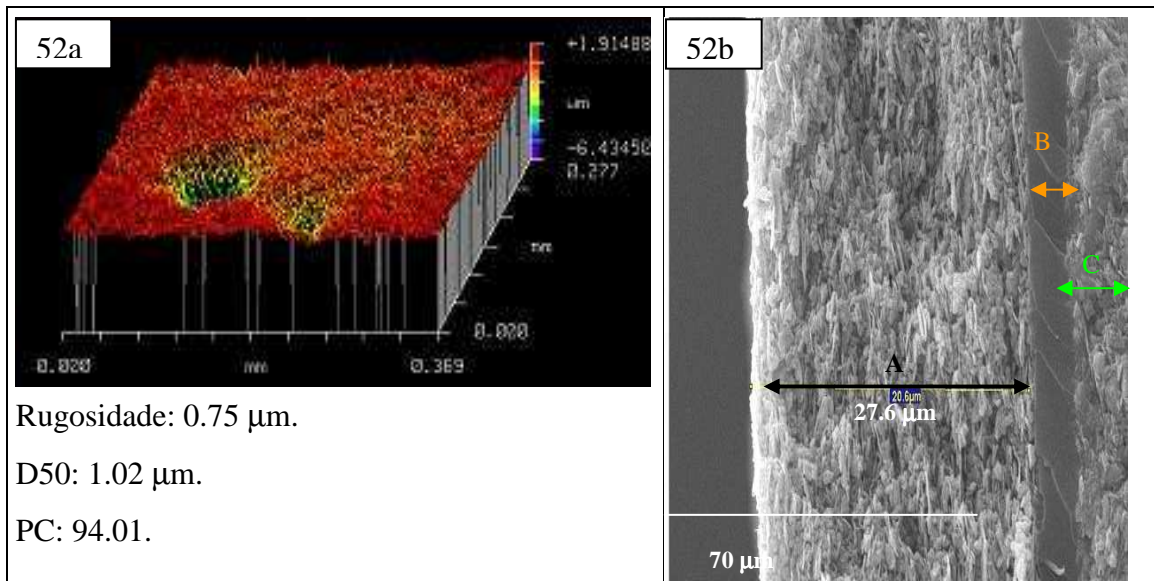


Figura 52a: Imagem tridimensional da amostra C por Interferometria;  
Figura 52b: Amostra C em perfil pelo método de Crifatura.

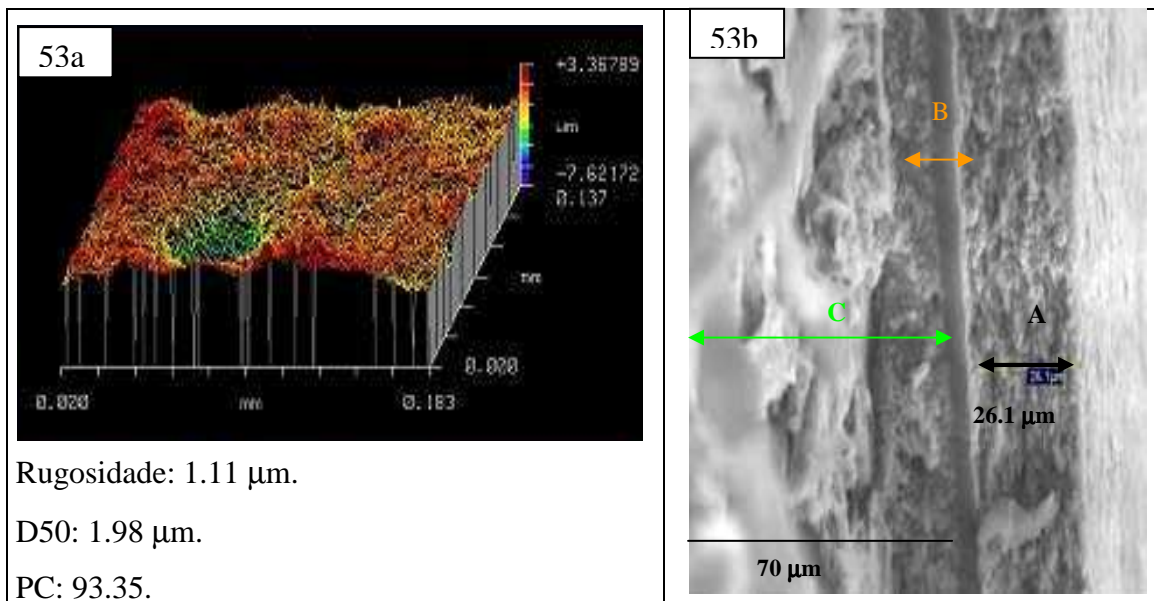


Figura 53a: Imagem tridimensional da amostra SB por Interferometria;  
Figura 53b: Amostra SB em perfil pelo método de Crifatura.

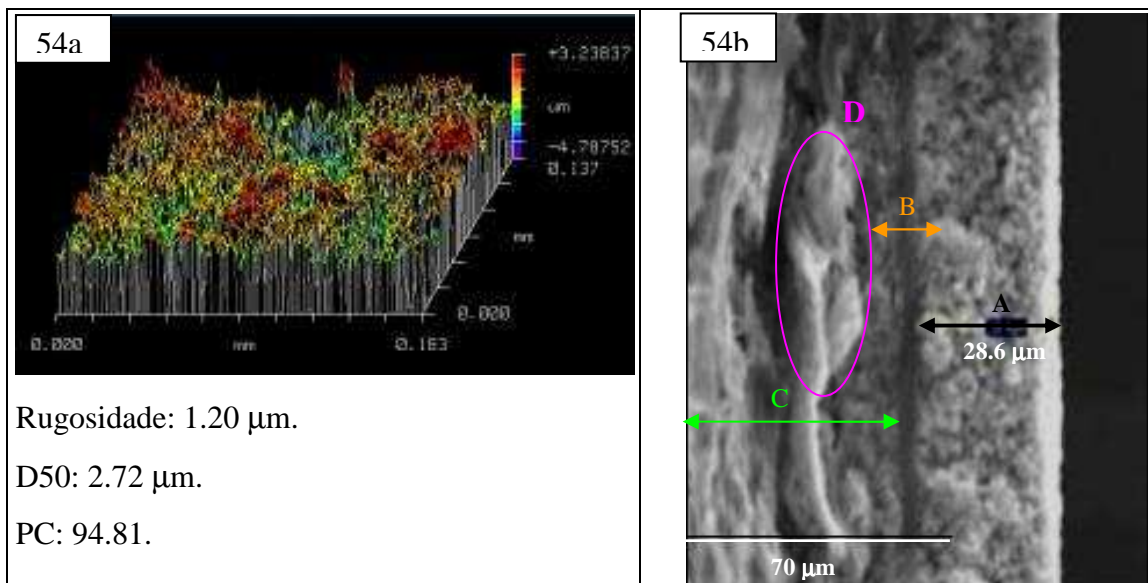


Figura 54a: Imagem tridimensional da amostra PCC por Interferometria;  
Figura 54b: Amostra PCC em perfil pelo método de Crifatura.

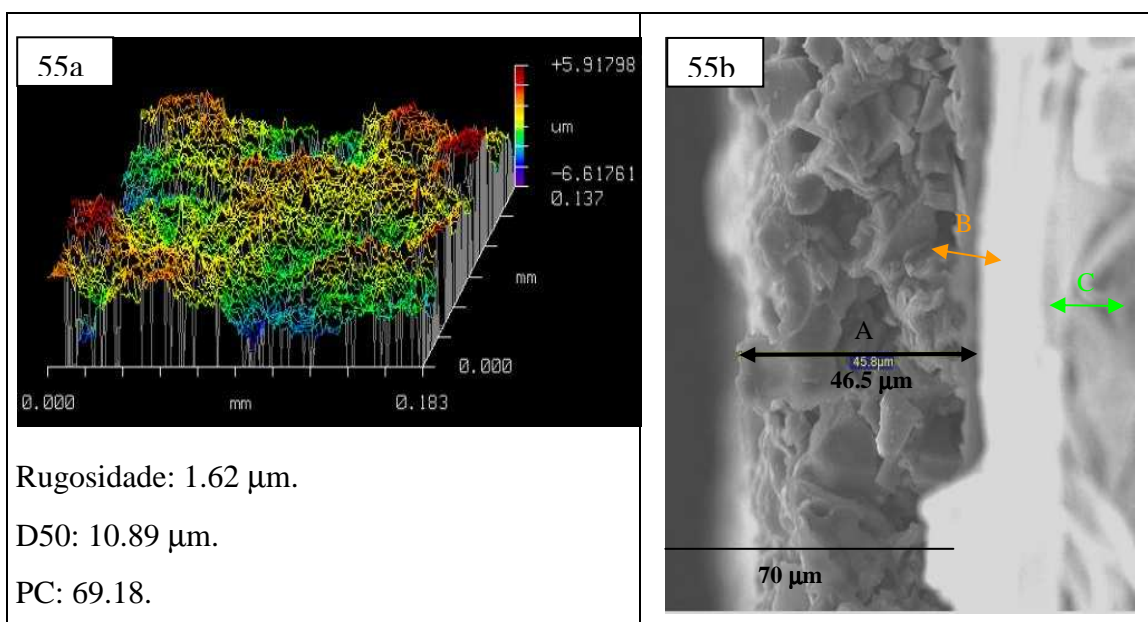


Figura 55a: Imagem tridimensional da amostra DM por Interferometria;  
Figura 55b: Amostra DM em perfil pelo método de Crifatura.

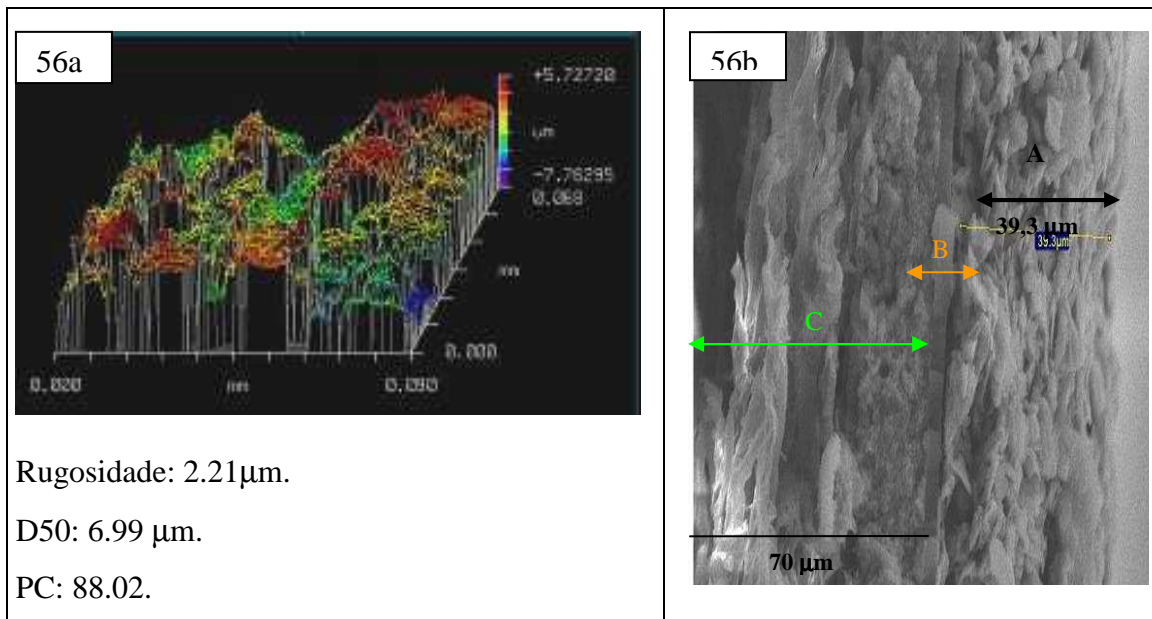


Figura 56a: Imagem tridimensional da amostra F por Interferometria;

Figura 56b: Amostra F em perfil pelo método de Crifatura.

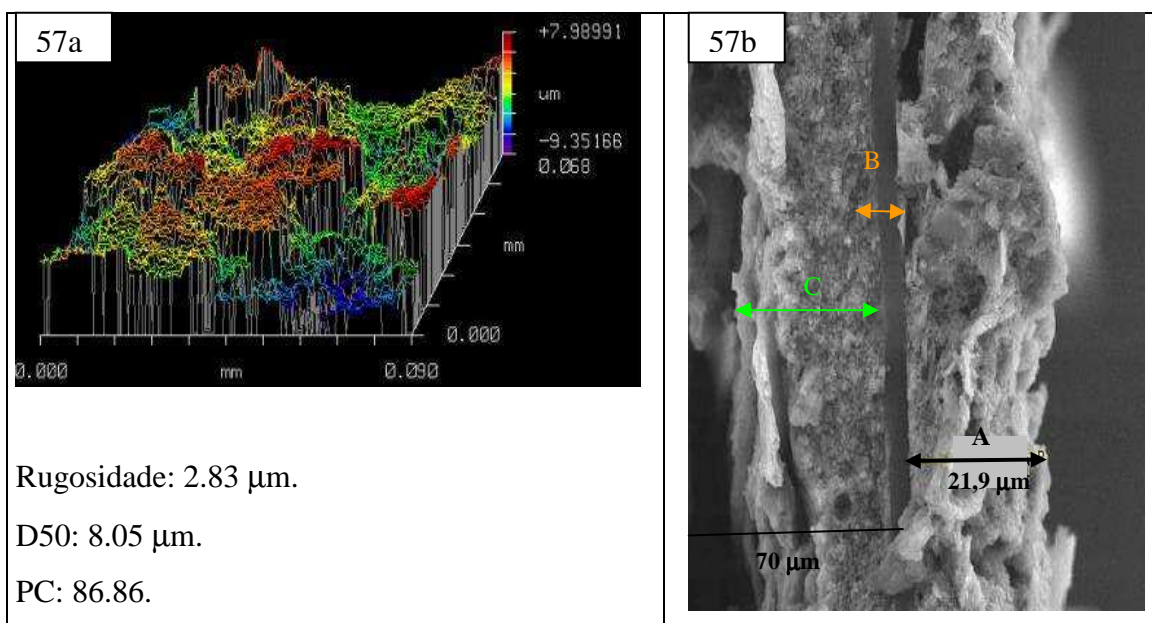


Figura 57a: Imagem tridimensional da amostra A por Interferometria;

Figura 57b: Amostra A em perfil pelo método de Crifatura.

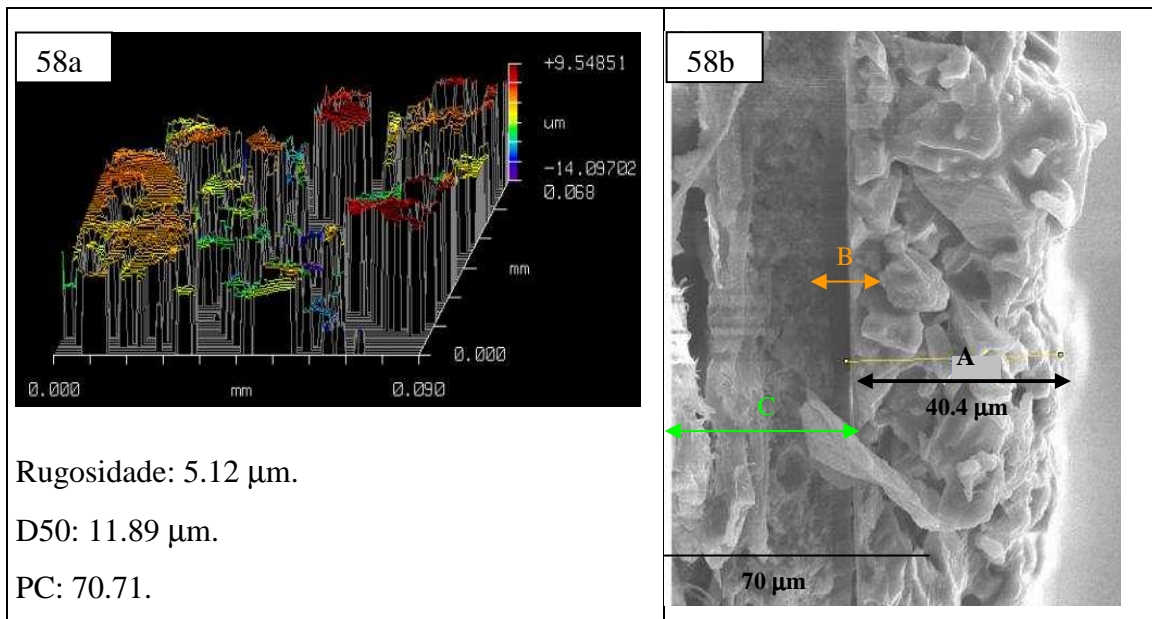


Figura 58a: Imagem tridimensional da amostra DR por Interferometria;

Figura 58b: Amostra DR em perfil pelo método de Crifatura.

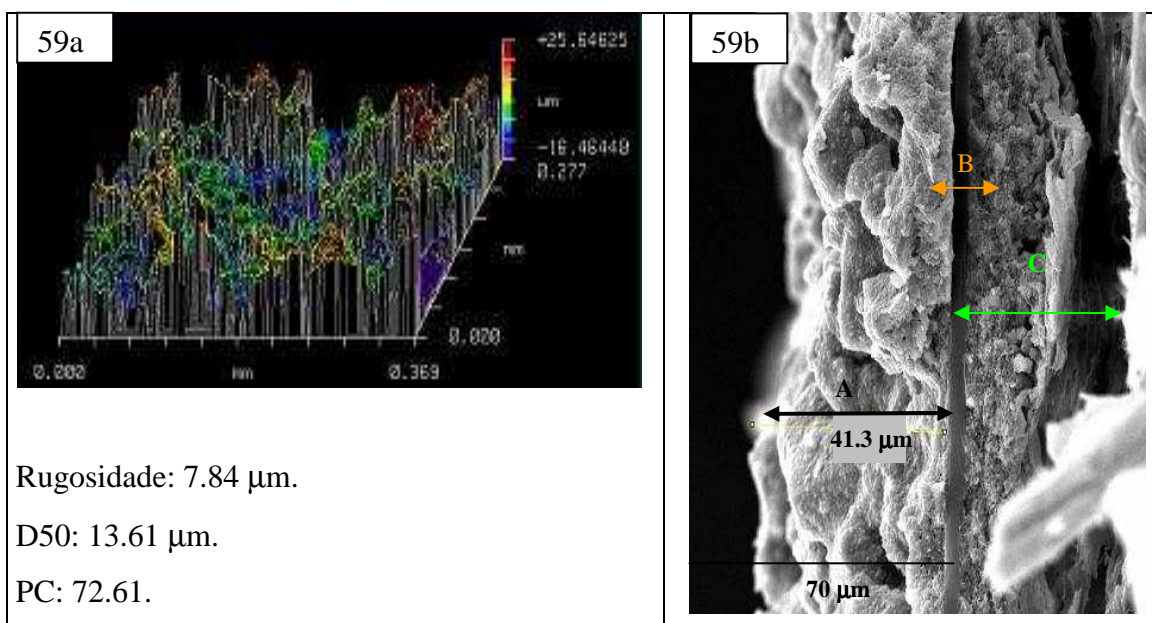


Figura 59a: Imagem tridimensional da amostra GCC por Interferometria;

Figura 59b: Amostra GCC em perfil pelo método de Crifatura.

Como dito anteriormente, as figuras 51a a 59a representam as imagens tridimensionais do filme de tinta monocarga, capturadas a partir dos testes realizados com interferômetro óptico. Entretanto, as figuras 51b a 59b, mostram o filme de tinta seco em perfil, avaliado pelo método de crifatura.

Em relação à espessura da camada (ponto A), percebe-se que a mesma apresenta uma variação de 26.1  $\mu\text{m}$  a 46.5  $\mu\text{m}$ . Nesse sentido, conforme Fazenda (1995), a diferença de espessura de uma camada de tinta, pode estar ligada ao perfil reológico das mesmas.

A reologia é o ramo da física que estuda a viscosidade, plasticidade, elasticidade e o escoamento da matéria, ou seja, um estudo das mudanças na forma e no fluxo de um material, englobando todas estas variantes, permitindo avaliar o desempenho da formulação do revestimento durante a aplicação.

Para este estudo, a variável reologia não foi abordada a fundo, uma vez que em tintas, as propriedades reológicas são especialmente complexas em virtude da variedade de materiais utilizados na sua composição.

Em relação à caracterização da película seca de tinta, para este estudo, como foi dito anteriormente, fez-se uso de duas técnicas a criofratura e a interferometria. Nesse sentido, fazendo-se uma análise conjunta destas duas técnicas aplicadas, nota-se, a partir das figuras 51a/b a 54a/b que, as imagens tridimensionais das amostras representadas por formulações constituídas por caulins e PCC, mostraram-se bastante uniformes, apresentando uma melhor dispersão de picos e vales, caracterizando dessa forma, um filme de tinta mais uniforme e homogêneo.

Além disso, sendo a rugosidade uma das propriedades de aparência da superfície do substrato, verifica-se que a granulometria das partículas possuem uma certa influência nas características de formação do filme de tinta seco.

Neste sentido, observar-se que, as formulações compostas por cargas minerais mais finas, novamente representadas pelo conjunto de caulins e PCC, caracterizam-se por apresentar uma película bastante regular, com boa aderência ao substrato, além de uma maior uniformidade na distribuição dos grãos. Portanto, quanto menor o tamanho das partículas, percebe-se um melhoramento no aspecto da película seca, ou seja, tem-se a formação de uma camada de tinta menos rugosa.

Ao mesmo tempo, analisando-se os filmes de tinta, formados por partículas de cargas minerais mais grosseiras, nota-se um aumento significativo no valor de rugosidade, resultando em um pior acabamento superficial. Constata-se ao mesmo tempo, a ocorrência de grandes ondulações e espaços vazios na camada polimérica

devido a acomodação dessas partículas. Estes efeitos podem ser percebidos observando-se as figuras 56a/b a 59a/b acima.

Entretanto, verifica-se que a película de tinta monocarga formada com a utilização da carga DM (figura 55a/b), apresentou um baixo valor na medição da rugosidade, mesmo possuindo um tamanho de partícula grossa. Dessa forma, apesar da rugosidade deste ponto ter sido determinada muito baixa, pode-se visualizar, pela análise da foto 552b, uma camada apresentando saliências e reentrâncias, composta por partículas grosseiras. Provavelmente, pode ter ocorrido um erro na medição desta amostra.

É possível observar ainda que, na medida em que o tamanho de partículas na formulação começa a ser maior, aumentando proporcionalmente a rugosidade do filme, tem-se um decréscimo no poder de cobertura da tinta (figura 60). Além das características intrínsecas das cargas minerais o processo de preparação da tinta, especificamente a fase de dispersão, tem influencia no poder de cobertura.

Conforme Tiarks (1996), durante a produção de uma tinta, a dispersão dos pigmentos na resina, é uma das operações fundamentais para se alcançar um produto de alta qualidade. Nesse sentido, uma dispersão ineficiente, pode ocasionar a formação de aglomerados na tinta, havendo uma redução no poder de cobertura da mesma. Isto acontece, devido à diminuição na eficiência do espalhamento da luz, pois cada cluster dispersa-se aproximadamente como uma única partícula grande.

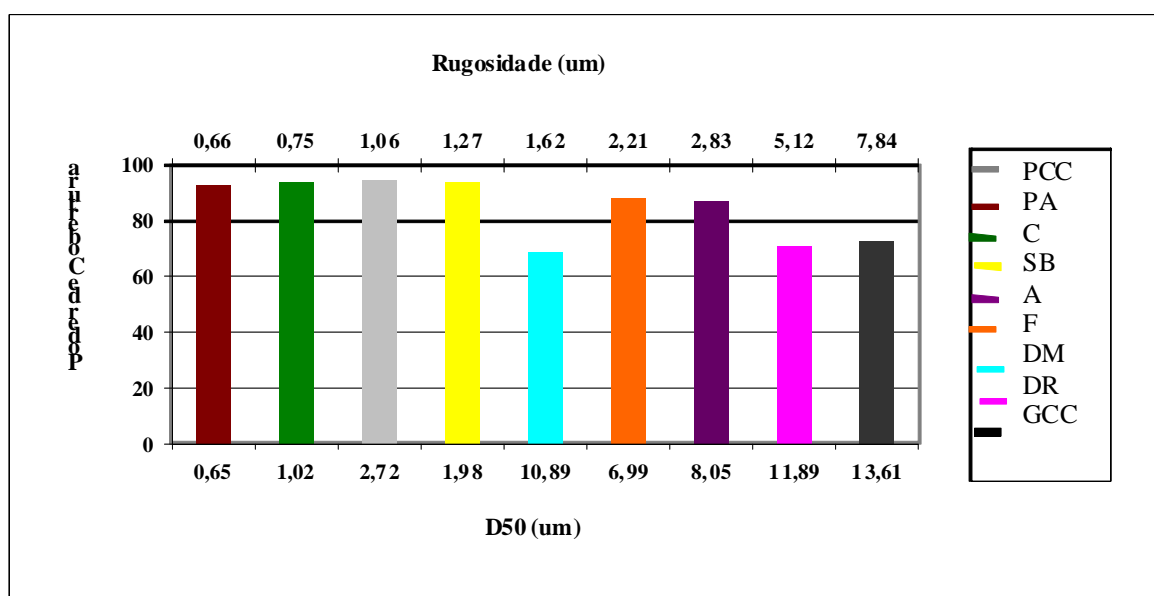


Figura 60: Relação Poder de Cobertura, Rugosidade e D50.



Conforme a figura 60 acima, fica clara a relação existente entre os parâmetros poder de cobertura, rugosidade e D50. Pode-se dizer que para se ter uma camada mais uniforme, a mesma deve apresentar uma maior quantidade de finos em sua formulação o que, possivelmente, alcançará melhores resultados de opacidade. Neste estudo, a formulação indicada seria as que contêm uma mistura com caulim.

Vale lembrar que, tintas monocargas são praticamente inexistentes, pois, sabe-se, que um único produto mineral não é normalmente capaz de conferir todas as propriedades requeridas por um determinado sistema de tintas. Neste sentido, a próxima etapa do trabalho consistiu na realização de uma mistura entre as cargas minerais estudadas. Este passo foi dado, buscando-se avaliar a sinergia entre as cargas e quais modificações possam vir a ocorrer em relação ao poder de cobertura.

#### **4.2.1 Análise das formulações com misturas de cargas com ênfase ao Poder de Cobertura:**

Esta etapa visa avaliar as interações entre as cargas minerais estudadas e quais as possíveis mudanças que possam vir a ocorrer em relação ao poder de cobertura, quando se tem uma formulação composta por uma mistura de cargas minerais. Realizou-se a combinação entre três cargas minerais, sendo duas tradicionalmente utilizadas na indústria de tintas (PCC e GCC), as quais foram mantidas fixas durante o processamento dos ensaios e, uma terceira carga variando entre as restantes empregadas neste trabalho. Para tanto, o percentual de carga em relação à formulação foi mantido constante.

O procedimento adotado para a realização das formulações com misturas foi o mesmo empregado para as tintas monocargas, ou seja, utilizou-se o delineamento experimental do tipo centróide simplex onde, agora, fez-se a análise para os demais pontos do triângulo equilátero, equivalentes a misturas binárias e ternárias. Dessa forma, os experimentos para cada uma das cargas minerais estudadas foram realizados da seguinte maneira (figura 61):

- Três experimentos com cargas puras, ou seja, tintas monocargas, cujo comportamento foi explicado no item anterior;
- Três formulações correspondentes a misturas binárias (Lateral 1, 2 e 3);
- Quatro formulações correspondentes a misturas ternárias (Eixos 1, 2,3 e centro).

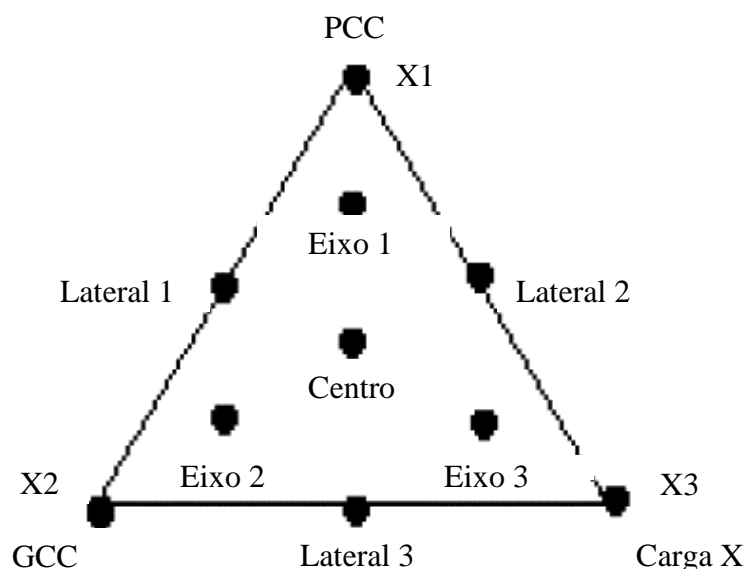


Figura 61: Centróide simplex indicando os pontos aonde foram realizados os testes.

Os eixos 1, 2 e 3 no interior do triângulo correspondem às misturas ternárias adicionais ou axiais. Ainda, cabe lembrar que, neste estudo, o planejamento simplex foi utilizado com o intuito de otimizar a propriedade poder de cobertura de uma tinta.

Para tanto, fez-se a análise da melhor ou melhores combinações de uma mistura ternária de cargas minerais comumente utilizadas na indústria de tintas. Além disso, a avaliação foi realizada também, com cargas minerais que, geralmente, não são aplicadas em formulações mais tradicionais, como por exemplo, o filito e o agalmatolito. Estes ensaios foram feitos, visando a possível substituição, parcial e/ou total, das cargas mais convencionais pelas mesmas, sem perda das características finais. Como resultado destas análises, obtém-se uma superfície de resposta para cada variável resposta da tinta, sendo neste estudo o poder de cobertura do substrato.

As superfícies de resposta são em função das proporções das cargas minerais e representam uma ferramenta de grande alcance, que visam auxiliar o pesquisador, de forma rápida e eficiente, a encontrar a região de ótimo. Isto é, determinar a melhor região de estudo na qual as especificações (requisitos) de operação são satisfeitas.

Vale lembrar que, para a obtenção dos valores de cobertura, fez-se uso da equação simplificada para a razão de contraste (CR), onde, valores de cobertura completa são aquelas consideradas acima de 0.94 ou 94%, representando dessa maneira, tintas de alta qualidade e aceitação no mercado.

Desta forma, após o estudo de caracterização das cargas ao natural (tabela 14) e, ainda quando introduzidas individualmente em uma formulação de tintas (tintas monocargas/tabela 14), pode-se perceber que os melhores resultados obtidos, em relação ao parâmetro poder de cobertura, foram conseguidos através da utilização de caulins e PCC, onde atingiram-se valores de cobertura acima de 90%.

Entretanto, nota-se também, que com o uso de dolomitas, os valores alcançados foram inferiores a 75%, sendo consideradas, em relação a sua aplicabilidade na indústria de tintas e levando-se em conta a sua capacidade de cobrir o substrato, tintas de baixa qualidade.

Assim, na seqüência apresentam-se os resultados obtidos pela utilização de formulações contendo a mistura de 2 e/ou 3 cargas em sua composição (tintas binárias e ternárias), referentes aos demais pontos do *simplex centroid*. Desta forma, as tabelas 18 e 19 a seguir, fazem referência aos resultados das formulações monocargas, binárias e ternárias que alcançaram os melhores e piores resultados de cobertura dentre as cargas estudadas, sendo representadas pelo caulim C e pela carga DM respectivamente. Os resultados obtidos com as demais cargas encontram-se no Anexo III.

Cabe dizer que, os resultados encontrados para os três tipos de caulins (PA,C e SB) nas formulações binárias e ternárias para o parâmetro poder de cobertura, foram bastante semelhantes, sendo que o caulim C, ao longo deste estudo, se destacou por suas características particulares (distribuição bimodal, dispersão granulométrica) o que provavelmente tenha contribuído para alcançar, em alguns pontos do simplex, valores um pouco superiores de cobertura em relação aos outros 2 tipos de caulins estudados.

Tabela 16: Resultados referentes aos ensaios com formulações binárias e ternárias com a utilização do caulim C.

Ensaio	X1 PCC	X2 GCC	X3 Caulim C	PVC (%)	CPVC (%)	AO (g/100g)	D50 (µm)	PC*	Rugos* (µm)
Vértice A	1	0	0	69.66	34.45	216.8	2.72	94.81	1.20
Vértice B	0	1	0	71.29	62.87	72.8	13.61	72.41	7.84
Vertice C	0	0	1	71.29	47.58	135.8	1.02	94.1	0.75
Lateral 1	0.50	0.50	0	70.49	45	144.8	8.4	92	3.2
Lateral 2	0.50	0	0.50	70.49	40.22	176.30	1.85	96.32	0.6
Lateral 3	0	0.50	0.50	71.29	54.17	104.3	7.33	87	2.72
Eixo1	0.667	0.167	0.167	70.21	40.44	180	4.32	94.12	1.48
Eixo2	0.167	0.667	0.167	71	53.3	106.9	9.84	85	3.65
Eixo3	0.167	0.167	0.667	71	46.73	139	3.4	95.2	1.8
Centro	0.333	0.333	0.333	70.76	45.47	141.80	5.90	93.73	1.04

PC\*= Poder de Cobertura;

Rugos\*= Rugosidade.

Tabela 17: Resultados referentes aos ensaios com formulações binárias e ternárias com a utilização da dolomita DM.

Ensaio	X1 PCC	X2 GCC	X3 DM	PVC (%)	CPVC (%)	AO (g/100g)	D50 ( $\mu\text{m}$ )	PC*	Rugos* ( $\mu\text{m}$ )
Vértice A	1	0	0	69.66	34.45	216.8	2.72	94.81	1.20
Vértice B	0	1	0	71.29	62.87	72.8	13.64	72.41	7.84
Vertice C	0	0	1	69.97	67.86	54.8	10.9	69.18	1.62
Lateral 1	0.50	0.50	0	70.49	45	145	8.4	92	3.2
Lateral 2	0.50	0	0.50	70	45	140.30	6.83	89.64	3
Lateral 3	0	0.50	0.50	70.65	63.63	68.3	12.8	63.8	5.1
Eixo1	0.667	0.167	0.167	70	41	167.8	6	94	2
Eixo2	0.167	0.667	0.167	71	56	95	11.6	72	6.5
Eixo3	0.167	0.167	0.667	70	55	90.53	10.7	78	4.5
Centro	0.333	0.333	0.333	70.32	50	117.8	9.21	85	4.4

PC\*= Poder de Cobertura;

Rugos\*= Rugosidade.

Como dito anteriormente, o PVC é o índice que mede a concentração de pigmentos em volume na película seca. Diversas propriedades de uma tinta, como, por exemplo, brilho, cobertura, resistência abrasão, sofrem influencia da quantidade de PVC na formulação. Além disso, em relação ao custo de uma tinta, existem casos, em que quanto maior o PVC, mais barata é a tinta. Nesses casos, os veículos (resina) são mais caros que os pigmentos/cargas (Oliveira, 2005).

Entretanto, para este estudo, verifica-se pela análise das tabelas 16 e 17, que tanto para as combinações binárias quanto para as combinações terciárias com diferentes cargas, os valores de PVC encontram-se na faixa de 70%, sendo praticamente iguais em cada um dos pontos medidos.

Novamente este comportamento se justifica pelo fato de que em todas as formulações, não houve variação em relação à quantidade utilizada de pigmento/carga e resina e, além disso, o fato das cargas apresentarem peso específico aproximados, colaborou para que se tenha pouca diferença nos resultados de PVC. Logo, percebe-se que, assim como ocorreu nas tintas monocargas, a principal contribuição para o poder de cobertura das tintas está relacionada às características peculiares de cada uma das cargas, sendo as diferenças de PVC entre as tintas de pouco peso neste caso.

Ainda, como já citado, o parâmetro absorção em óleo (AO), é uma das propriedades intrínsecas de cada carga mineral, sendo que seu valor pode ser influenciado por fatores como, por exemplo, tamanho e forma das cargas minerais. Dessa forma, cabe lembrar que, dentre todas as cargas minerais avaliadas neste estudo,

o GCC, seguido dos dois tipos de dolomitas (DR e DM), representam o grupo de minerais que possuem granulometria (D50) mais grosseira. Em contrapartida, os caulins e a carga PCC, mostram-se mais finos. Neste sentido, nota-se, a partir da avaliação das formulações binárias e ternárias, contendo como carga variante o caulim C (tabela 16) e a DM (tabela 17), que na medida em que o GCC esta sendo introduzido nas combinações (lateral 2, eixo 3) tem-se um decréscimo em relação à AO e, conseqüentemente, baixo valor de cobertura para estes pontos.

A perda de cobertura, provavelmente está associada à inclusão do GCC nas formulações que, pelo maior D50 e menor absorção em óleo desta carga, resulta em filmes com menor porosidade e, por conseqüência, menor número de interfaces entre ar, resina, cargas e pigmentos que os poros propiciam e, que resultam, na dispersão da luz e no poder de cobertura do filme de tinta.

Neste sentido, pela análise da figura 62, que representa a relação existente entre o PC da tinta e o D50, para as formulações com o caulim C, percebe-se, como citado anteriormente, que os pontos que apresentam somente e/ou maior quantidade de GCC na formulação (pontos G, I e J), são os que possuem a mais baixa cobertura. Observa-se este mesmo comportamento quando a formulação é constituída pela mistura com a carga DM (figura 63, pontos A, G, I e J).

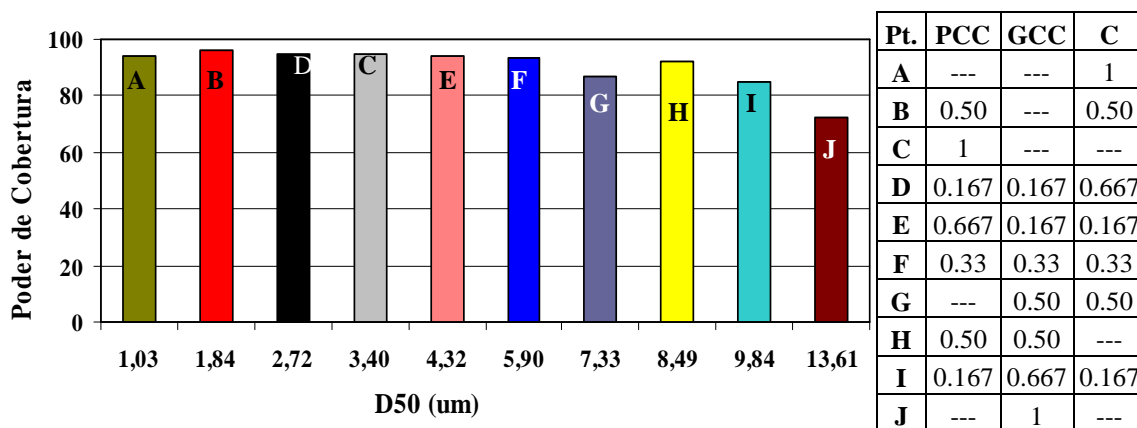


Figura 62: Relação entre PC e D50 caulim C.

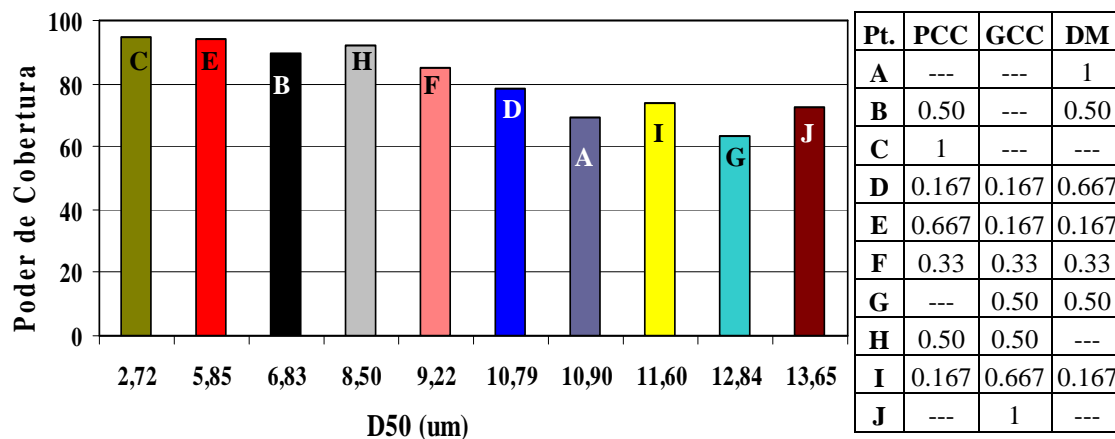


Figura 63: Relação entre Poder de Cobertura e D50 Dolomita M (DM).

Entretanto, verifica-se tanto pela análise das tabelas 16/17 quanto das figuras 62/63, que os melhores resultados obtidos em relação ao parâmetro PC, estão relacionados às formulações binárias e ternárias que apresentam em sua constituição caulins e dolomitas associadas à carga PCC. Sendo que, as misturas contendo caulim C e PCC (tabela 16), obtiveram valores superiores de cobertura em relação às combinações possuindo DM e PCC (tabela 17).

Provavelmente, este fato esteja relacionado, novamente, ao tamanho de partículas das cargas minerais estudadas, além da absorção em óleo. O PCC, além de possuir granulometria que pode ser considerada fina ( $D_{50} = 3.13$ ), absorve uma grande quantidade de óleo o que contribui para o aumento de cobertura do substrato. Pois, como citado anteriormente, maiores valores de AO denotam proporcionalmente um baixo teor de resina livre para preencher completamente os espaços vazios entre as partículas de pigmento, acarretando nem um aumento significativo na porosidade do filme, o que contribui para alcançar um maior espalhamento de luz e conseqüentemente, maior cobertura.

Além disso, a vantagem do uso de PCC é a forma do cristal agregado que não é possível com o GCC, na qual proporciona características particulares como alta opacidade e volume. Ainda, o PCC possui tamanho de partículas mais uniformes, com menor quantidade de grosseiras e finas, dando aos consumidores uma maior flexibilidade em termos de escolha de morfologia e grau de agregação (Brink, 2002).

Analisando-se o ponto central, que representa uma mistura ternária em partes iguais, pode-se perceber que a formulação formada pela mistura de PCC+GCC+C

(tabela 16), ao se avaliar o parâmetro poder de cobertura, apresentou um valor bastante superior em relação à combinação contendo PCC+GCC+DM (tabela 17), o que leva a crer que, novamente, o tamanho de partícula seja o fator contribuinte para tal resultado. Nesse sentido, pode-se dizer que na indústria de tinta, a formulação mais indicada para se obter valores considerados bons de cobertura, seriam a partir da utilização de cargas com granulometrias finas em sua composição, neste estudo representadas pelos caulins.

Assim, para que se possa obter um melhor entendimento e visualização do que foi exposto acima, a figura 64 a seguir, representa a comparação entre as superfícies de resposta para o poder de cobertura, constituído pelos valores obtidos pelas formulações contendo o caulim C e DM, sendo que as demais superfícies de resposta, representado as outras cargas estudadas, encontram-se no Anexo IV.

Pela análise da figura 64 abaixo percebe-se que, tanto para as formulações contendo C quanto DM, as interações com PCC são bastante fortes, onde os maiores valores de cobertura são obtidos na medida em que se tem esta combinação. Além disso, torna-se fácil visualizar também que, na medida em que as interações passam a ter uma maior quantidade de GCC em suas misturas, tem-se uma diminuição da capacidade de ocultar o substratos, comprovando o que foi exposto anteriormente.

Dessa forma, pode-se observar que os parâmetros que apresentam maior influência na cobertura de uma tinta, neste estudo, foram o tamanho de partícula, juntamente com a AO. Sendo que para melhores coberturas, quanto mais fina a carga melhor.

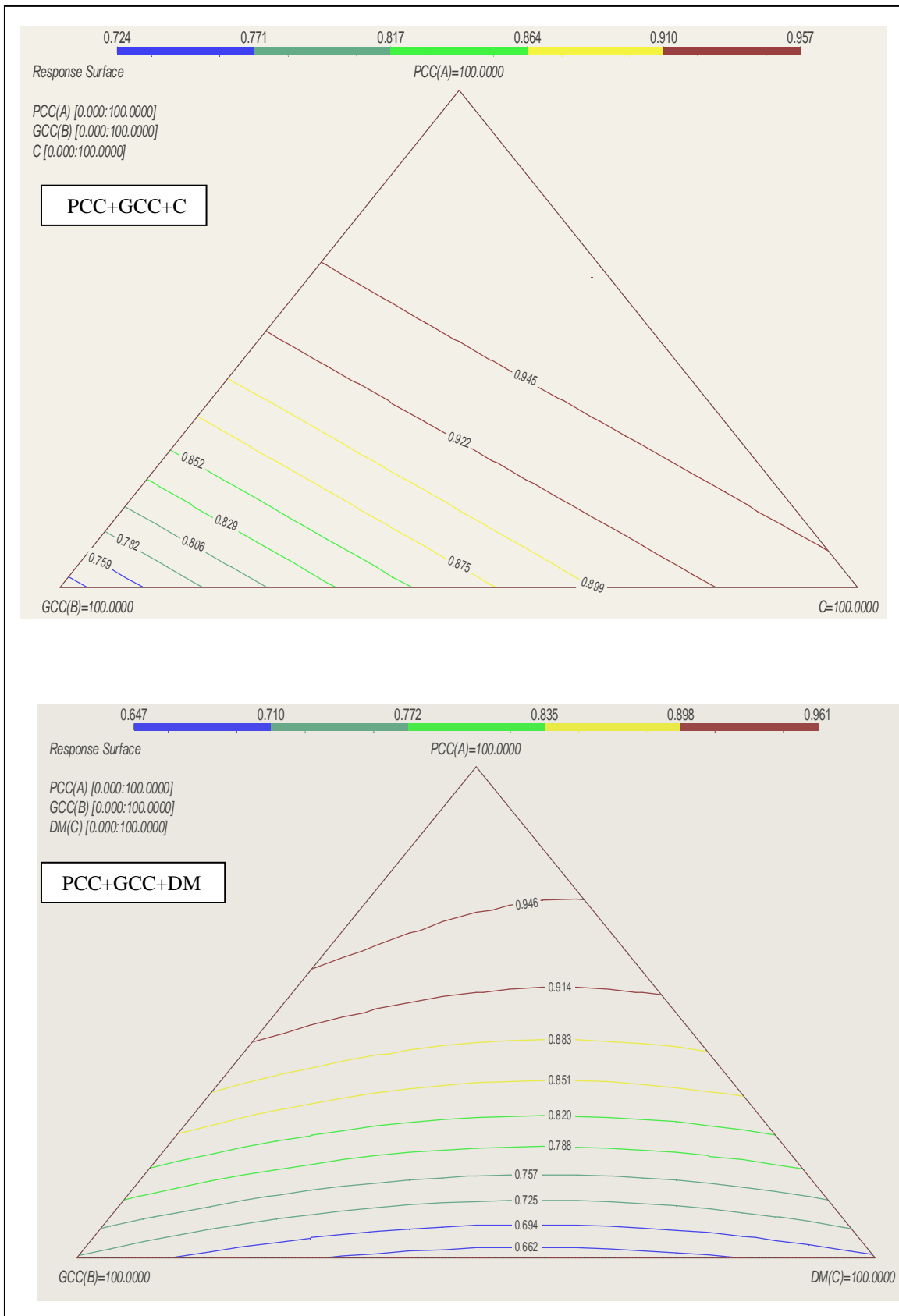


Figura 64: Comparação entre o poder de cobertura da película seca para caulim C e DM.



A análise por criofraturamento foi aplicada para avaliar a cobertura de tinta seca, em perfil (figuras 65a/b) e planta (figuras 66a/b) das formulações. O teste de interferometria foi realizado para se obter os valores de rugosidade (figura 67a/b).

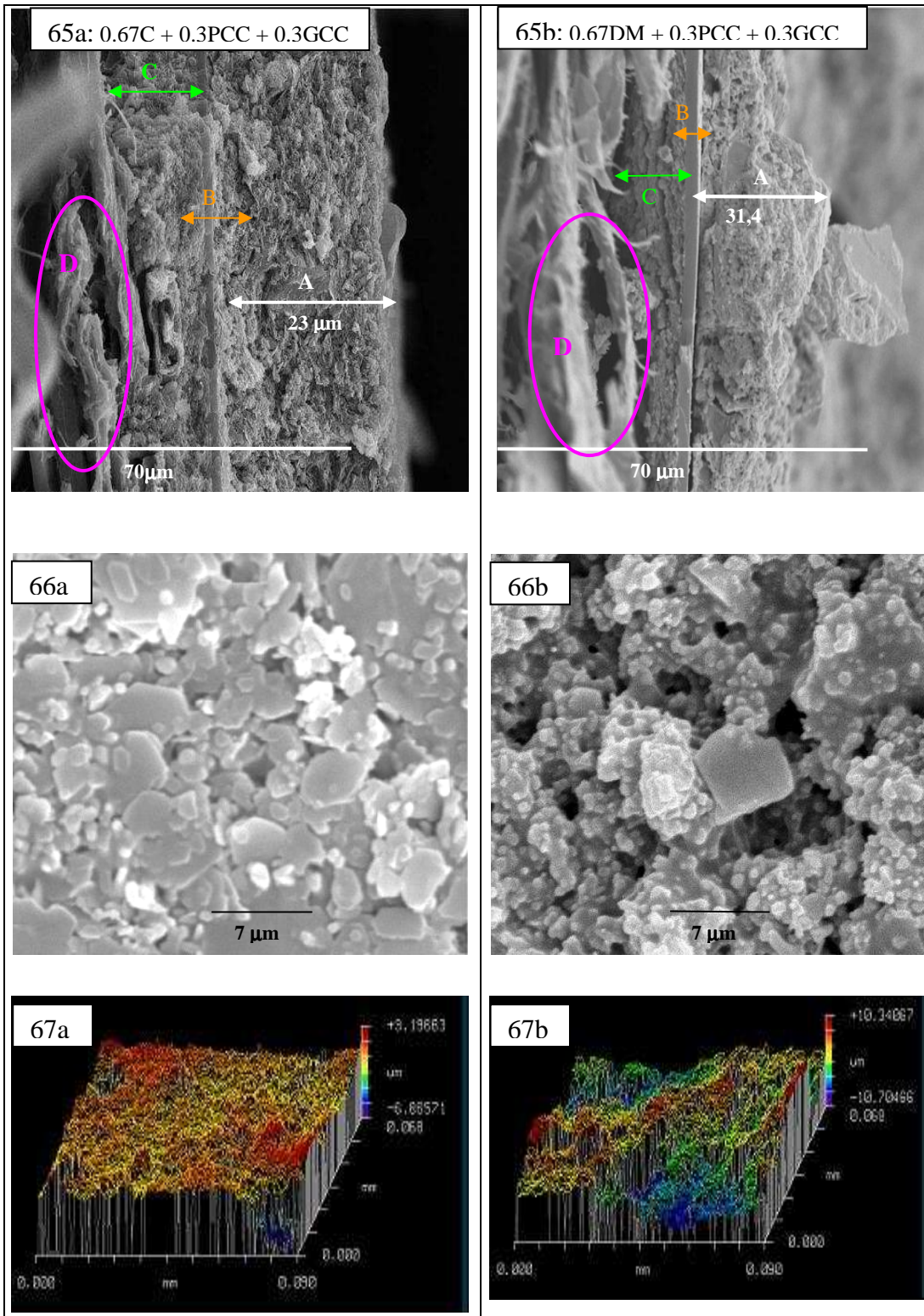


Figura 65/66: Análise de criofraturamento em perfil/planta.

Figura 67: Análise por interferometria.

As figuras situadas ao lado esquerdo, acima, representam a formulação constituída por  $0.67C+0.33PCC+0.33GCC$ . Entretanto, no lado direito encontram-se as fotos compostas pela formulação  $0.67DM+0.33PCC+0.33GCC$ . Para ambos os lados têm-se, primeiramente, as imagens em perfil, em seguida em planta e após a imagem tridimensional das formulações.

Ao se analisar a figura 65a, em comparação a 65b, percebe-se que a formulação composta por maior quantidade de caulim C apresenta-se mais homogeneia e com tamanho de partículas bem menores. Além disso, quando vista em planta (66a) pode-se ver que a formulação é constituída por uma mescla de partículas finas e grosseiras, com plaquetas de caulinita apresentado arestas retilíneas.

Porém, a formulação contendo maior quantidade de DM, representada pelas figuras do lado direito, apresenta-se com uma camada de tinta bastante heterogeneia, constituída por partículas, na sua grande maioria, mais grosseiras recobertas por partículas mais finas. Possui, desta forma, valores de rugosidade bastante elevados.

#### **4.1.3 Simulação de Monte Carlo :**

Para melhor comparação dos resultados entre cargas, se fez uso do método de Monte Carlo. É uma técnica que usa geração de números aleatórios para simular a realidade.

A simulação de Monte Carlo é basicamente um experimento amostral cujo objetivo é estimar a distribuição de resultados possíveis da variável de interesse, neste trabalho poder de cobertura (variável de saída), com base em uma ou mais variáveis de entrada, que se comportam de forma probabilística de acordo com alguma distribuição estipulada.

Assim, para este estudo, foram gerados 24.574 pontos dentro do espaço simplex, permitindo assim uma comparação mais objetiva entre as cargas utilizadas. Essa quantidade de combinações foi realizada para garantir a representatividade do fenômeno. Assim, a simulação de Monte Carlo foi empregada com a intenção de explorar as condições de misturas possíveis dentro do espaço interno da superfície de resposta que correspondem aos números de formulações que atingem um valor de cobertura acima de 94%.

Como resultado da simulação de Monte Carlo, obteve-se, para cada superfície de resposta das diferentes cargas estudadas, um histograma contendo a distribuição percentual das possíveis combinações entre as 3 cargas. Nesse sentido, na tabela 20,

encontram-se, valores do percentual de combinações prováveis, dentro do total de pontos gerados para cada uma das misturas que alcançaram um valor de poder de cobertura acima de 94%.

Tabela 18: Percentual de combinações possíveis que alcançaram valores de cobertura superiores a 94%.

Cargas	Percentual de combinações com valores de cobertura acima de 96%
PA	21%
C	38%
SB	39%
A	14%
F	18%
DR	12%
DM	12%

Analisando-se a tabela 18 acima, percebe-se que dentre todas as cargas utilizadas, os caulins correspondem ao maior percentual de combinações que alcançaram valores de cobertura considerados bons, ou seja, atingindo resultados superiores a 94%. Entretanto, das combinações constituídas por dolomitas (DR e DM), apenas 12% das mesmas, obtiveram um valor de poder de cobertura satisfatório.

Além disso, vale lembrar que na indústria de tintas, entre os caulins estudados, a carga SB é a mais comumente utilizada nas formulações. Assim, realizando-se um comparativo entre os resultados encontrados na tabela 18, observa-se que o percentual de interações possíveis realizadas com o uso do caulim C, para se ter resultados de poder de cobertura superiores a 94% é, praticamente, o mesmo quando comparado ao uso do caulim SB. Isto significa que, o caulim C poderia atuar como um substitutivo da carga SB, ao avaliar o parâmetro poder de cobertura.

Esta constatação também é observada, ao se analisar as misturas com os diferentes tipos de dolomitas. Percebe-se que tanto a DM quanto DR, o mesmo percentual de combinações (12%) atingiriam um valor de cobertura acima de 94%, sendo que a DM, poderia ser considerada como uma carga substitutiva da carga DR.

Por fim, a utilização da simulação de Monte Carlo permitiu, novamente, constatar que, a partir da utilização de caulins nas formulações, é possível alcançar dentro do espaço simplex uma maior quantidade de combinações possíveis, que possam atingir

um valor da cobertura acima de 94%, denotando assim tintas de alta qualidade e aceitação no mercado.

## 5. CONCLUSÕES

Este estudo permitiu uma melhor compreensão do efeito das principais características físicas e químicas de uma carga mineral ao natural e, de suas misturas quando introduzidas em formulações de tintas, sobre o poder de cobertura de um substrato. Sendo assim, após os ensaios realizados e análise dos dados, pôde-se chegar as seguintes conclusões:

1. O mercado de tintas é muito amplo. Normalmente quando se pensa em tinta, se têm à imagem da pintura de paredes, veículos ou industrial. Entretanto, sabe-se que a tecnologia do setor vai muito além desse universo. Nesse sentido, pode-se dizer que, não existe uma tinta perfeita, todas representam o resultado ou equilíbrio de propriedades desejadas, estando aí o grande desafio do trabalho de formulação. Além disso, sabe-se que a indústria de tintas utiliza uma variedade de cargas minerais em sua formulação, nesse sentido, uma boa caracterização de suas propriedades físicas e químicas, torna-se extremamente importante para se obter um satisfatório desempenho industrial, além de auxiliar o formulador na escolha das características particulares de cada carga mineral apresenta, que trariam importantes benefícios de performance e qualidade da tinta;

2. Levando-se em consideração as propriedades mineralógicas, físicas e químicas de cada carga avaliada neste estudo, pode-se perceber que, os caulins seriam as cargas minerais mais indicadas para fazer parte de uma formulação onde deseja-se obter maiores valores de cobertura, sendo, dentre as cargas avaliadas o caulim C o de maior destaque;

3. Em relação ao estudo de tintas tanto monocargas, pode-se notar que para se atingir uma melhor ocultação do substrato, as formulações deveriam ser compostas por cargas minerais com tamanho de partícula fina e conseqüentemente, alta absorção a óleo, sendo representadas pelo grupo de caulins e PCC;

4. Em relação a aparência do filme de tinta, para formulações monocargas, tem-se uma melhor distribuição dos grãos e, dessa forma, representando uma película bastante regular e homogenia, com maiores valores de cobertura, aquela, novamente compostas por somente caulim e PCC (partículas mais finas);

5. O parâmetro PVC, tanto para tintas monocargas quanto para formulações contendo misturas binárias e terciárias, não atingiu diferenças significativas de seus valores que possam vir a ter influência na cobertura de uma tinta;

6. Para formulações contendo misturas binárias e terciárias onde obtem-se uma maior concentração parcial ou predominante da carga de GCC tem-se a perda de cobertura;

7. A simulação de Monte Carlo, mostrou-se uma ferramenta eficaz para a quantificar a probabilidade de obtenção demisturas, dentro da região do simplex, que alcancem valor de cobertura acima de 94%.

8. Mesmo considerando que a função das dolomitas é a de aumentar a resistência do filme, nos resultados fica claro a possibilidade de usar tanto a dolomita DR como a DM. Esta última é uma dolomita regional, o que cria um diferencial em termos de custo de transporte que lhe preferência de uso.

## **6. TRABALHOS FUTUROS**

- Definição de outros parâmetros para controle das cargas minerais que poderiam afetar as propriedades da tinta. Estes parâmetros poderiam ser, por exemplo: razão de aspecto da carga, distribuição granulométrica, potencial zeta entre outros;

- Avaliação da influência das propriedades das cargas minerais em e outros parâmetros da tinta como por exemplo, alvura;

- Testar em tintas anti-corrosivas, automobilísticas, ou seja, em veículos diferentes não somente base água.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, A.G. **Pigments for paint: Paint and Surface Coatings – Theory and Practice**. 2 ed., Woodhead Publishing Ltd, 1999. 1-75p.

ABRAFATI. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes – Série P + L**. Federação das Industrias do Estado de São Paulo- FIESP. 2006. 70p.

ALBERICI, L. S. **Caracterização tecnológica e beneficiamento de caulins da região de Pântano Grande – RS**. Porto Alegre, 2000. 94p. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós - Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da UFRGS.

ASBECK, W.K; VAN LOO, M. **Critical pigment volume relationships**. Chem 41. 1949. 1470p.

ASSIS, S.L.; COSTA, I. **Estudo comparativo de ensaios acelerados para simulação da corrosão atmosférica**. In: 7º COTEQ Conferência sobre tecnologia de Equipamentos. Florianópolis. Setembro. 2003.

AZEVEDO, M. **Cargas: Produtores apostam na diferenciação**. Revista química e derivados. www.quimica.com. Março. 2006.

BARTOTHOLI, J. C. **Guia prático sobre cargas minerais e suas aplicações em tintas**. Tintas e vernizes, Agosto/Setembro.1998. 52-55p.

BISQUOLO, P.A. **Refração da luz**. Disponível na internet via <http://educacao.uol.com.br/fisica/ult1700u37.jhtm>. Arquivo capturado em Maio de 2009.

BRASILMINAS. **Produtos**. Disponível na internet via [http://www.brasilminas.net/i\\_produtos\\_det.asp?home=true](http://www.brasilminas.net/i_produtos_det.asp?home=true). Arquivo capturado em Setembro de 2005.

CARVALHO, G.A. **Tintas e vernizes: Materiais Poliméricos**. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade de Caxias do Sul – UCS.2002, 33.p.

CHARMEAU, J.Y.; BERTHET, R.; KIENTZ, E. **Effects of film structure on mechanical and adhesion properties of latex films**. Int. J. Adhesion and Adhesives 17. 1997. 169-176P.

CIMINELLI, R. **Estudo de mercado dos minerais industriais**. São Paulo, 1990. 3p. Relatório Técnico.



CIMINELLI, R. **Parâmetros para a seleção e formulação de cargas minerais na indústria de tintas.** São Paulo, 1989. Anais do 1º Congresso Internacional de Tintas.

CIULLO, P.A. **Industrial minerals and their uses: A handbook and formulary.** 2006. 632p.

CIULLO, P.A. **Kaolin Clay: Functional optical additives.** Paint & Coating Industry. 2003. 42-47p.

CONCEIÇÃO, P. N. **Utilização de análise multivariada de dados na otimização de misturas de minerais industriais para a formulação de tintas.** Porto Alegre, 2006. 166p. Tese (Doutor em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós - Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da UFRGS.

CORNELL, J. J. Experiments with Mixtures. 3rd Edition. John Wiley & Sons. 2002.

CUNHA, G; BUSS, C. Desenvolvimento de produto – Apostila de Curso. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Porto Alegre. 2001.

CURSO BÁSICO DE TINTAS. **Relatório interno – Tintas Renner.** 2003. 42p.

DALPIAZ, G. **Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno.** Porto Alegre, 2006. 236p. Tese (Doutor em Engenharia de Minas) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalurgia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.

DEBYE, P.; ANDERSON, P; BRUMBERGER, R. **Scattering by an Inhomogeneous Solid.** II. The Correlation Function and Its Application. J. Appl. Phys. 28 (6). 1957. 679p.

DOROSZKOWSKI, A. **Paint and Surface Coatings – Theory and Practice.** 2 ed., Woodhead Publishing Ltd, 1999. 243-283p.

DUPONT. **Titanium Dioxide for Coatings.** 2000. 26p.

DRAGNEVSKI, K.I.; DONALD, A.M. **Microstructural evolution of a novel acrylic látex.** Prog. in Organic Coatings 61. 2008. 63–67p.

ENGQVIST, A.; FORSBERG S.; NORNGREN, M.; EDLUND H.; ANDREASSON B.; KARLSSON O. **Interactions between single latex particles and sílica surfaces studied with AFM.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 302. 2007. 197–203p.

FATEMI, S.; VARKANI, M.K.; RANJBAR, Z; BASTANI, S. **Otimization of the water-based road-marking paint by experimental design, mixture method.** Prog. in Organic Coatings 55. 2006. 337–344p.

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

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia.** São Paulo – SP: Editora: ABRAFATI, 1v. v.1, 1993. 615p.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: ciência e tecnologia.** São Paulo – SP: Editora: ABRAFATI, 2v. v.2, 1993. 916p.

FERRIAL, A. **Aditivos Dispersantes.** Disponível na internet via <http://www.sater.org.ar/aditivos%20art%20Tecni.htm>. Arquivo capturado em Junho de 2009.

FINGER,R.L.;KARAS,P.A.;WIEHETECK,K.G. **Plano de gestão de resíduos em uma fábrica de tintas.** 2005. 13p.

FORJADO, W.L. **Kaolins as effective titanium extenders.** Procedente do 1º Congresso Brasileiro de Tintas. São Paulo. 1989.

GASTAL, F. **Relatório técnico interno.** Porto Alegre: Tintas Renner S/A, fevereiro, 1998.

GHOSH, S. **Treated kaolin as na extender pigment.**Journal of Materials Science Letters 9. 1990. 1046-1040p.

GNECCO, C.; MARIANO, M.; FERNANDES, F. **Tratamento de Superfície e pintura.** Instituto Brasileiro de Siderurgia. 2003. 1-93p.

HAGEMEYER, R. **Pigments for paper.**Tappa, Atlant. 1997.254p.

HARE, C. **Extender. Paint and Coatind Industry.** www.paintandcoating.com.

KERKER, M. **The scattering of light.** Academic Press. Nova York. 1969. Caps. 3 e 4.

LAMBOURNE, R. **Paint and Surface Coating: Theory and Practice.** 2ºeng. 1999.

LATINA, I. **Industrias de Pinturas y Recubrimientos.** Disponível na internet via <http://www.inpralatina.com/Noticias/Pinturas-y-Recubrimientos>. Arquivo capturado em Janeiro de 2009.

LIMA, A.O.S. **Desenvolvimento e estudos de tintas epóxis anticorrosivas economicamente corretas**. Ceará, 2004. 168p. Tese (Doutor em Química Inorgânica) – Curso de Graduação em Química Inorgânica – Universidade Federal do Ceará-UFC.

KESLAREK, A.J., GALEMBECK, F. **Acompanhamento de filmes de látex por ultramicroscopia**. Departamento de Físico-química - Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP

KINGERY, W.D.; BROWEN, H.K.; UHLMANN D.R. **Introduction to ceramics**. New York. Wiley. 1976.

KORTÜM, G. **Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications**. Springer-Verlag, Germany, 1969.

LARROYD, F. **Desenvolvimento dos produtos PPSA em tintas**. Elatório interno – LAPROM. Porto Alegre. 2004.

LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. **Paint and Surface Coatings – Theory and Practice**. 2 ed., Woodhead Publishing Ltd, 1999. p. 767.

LIMA, C.O. **Obtenção e caracterização de metafosfatos de alumínio: um novo pigmento branco**. Campinas, 1991. 105p. Dissertação. Universidade Estadual de Campinas.

LUFT, P.F.; ALBA S. A.; **Determination of Hiding and Contrast-Obliterating Power of Paints**. Industrial and Engineering Chemistry 18. 1946. 484 -493p.

LUZ, A. B.; CHAVES, A. P. **Tecnologia do caulim: ênfase na indústria de papel**. SÉRIE ESTUDOS E DOCUMENTOS, CETEM/CNPq, 2000. 72p.

MACCRONE, C.W. **Microscope Methods – Characterization and Physical Relationships**. Vol 3. 1983. 63-77p.

MÉNDEZ, L.F.F. **Evaluación de la opacidad de pinturas condiferentes concentraciones de bioxido de titanio**. Madrid. 2001. 47p. Univerdidad Rafael Landivar, Facultad de Ingeniería Química Industrial.

MILANEZ, K.M. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. Florianópolis. 2003. 89p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

MOORE JR., EDWARD P. **Polypropylene handbook : polymerization, characterization, properties, processing, applications**. Munich: Hanser Publishers, 1996.

MURRAY, H.H. **Clay**. Chapter 6, 95 – 142p.

MURPHY, J. **Additives for Plastics Handbook**. Elsevier Science. Second Edition. 2001.

NUNES, D. Rotinas para otimização experimental de misturas. Porto Alegre.1998. 162p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.

OLIVEIRA, F.V. **Processamento de Carbonato de Cálcio para aplicação nas indústrias de papel e de plástico**. Minas Gerais, 2005. 63p. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

PATTON, T. C. **Pigment handbook: Properties and economics**. 5 ed. John Wiley & Sons, Inc., V.1, 1973. p. 651.

PAULY, J. J. **Mineral forms of talc extend opacity, develop rheology and improve adhesion properties**. PPCJ, Fevereiro de 2000. p. 9 – 14.

PATTON, T. C. **Pigment handbook: Applications and markets**. 5 ed. John Wiley & Sons, Inc., V.2, 1973. p. 1020.

PATTON, T. C. **Pigment handbook: Characterization and physical relationships**. 5 ed. John Wiley & Sons, Inc., V.3, 1973. p. 538.

PERERA, D.Y. **Effect of pigmentation on organic coating characteristics**. Prog. Org. Coat. 50. 2004. 247-262p.

PUKANSZKY, B.; BELINA, K.; ROCKENBAUER, A.; MAURER, F. H. G. **Effect of nucleation, filler anisotropy and orientation on the properties filler of PP composites**. In: Composites, Vol. 25, N° 3. 1994. 205-214p.

PUKANSZKY, B. **Particulate filled Polypropylene: structure and properties**. In. Polypropylene: Structure, Blends and Composites Vol. 3: Composites. Edited by J. Karger-Kocsis, Germany. 1994. 392 p.

RABELLO, M. **Aditivção de Polímeros**. Ed. Artliber, SP, 2000.

RIBEIRO, F.A.L. **Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. Campinas, 2001. 196p. Dissertação (Mestre em Química).

RIO, G.; RUDIN, A. **Látex particle size and CPVC**. Prog. Org. Coat. 28. 1996. 1-12p.

RHODES, F.H.; FONDA, J.S. **Factors Determining the Brightness and Opacity of White Paints**. Industrial and Engineering Chemistry 18. 1950. 130-136p.

SABEDOT, S. **Avaliação espectro-colorimétrica de caulins da Jazida Morro Felipe-AP.** Porto Alegre, 1997. 150p. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós - Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da UFRGS.

SANDRE, W. **Refração.** Disponível na internet via [http://www.salesiano.com.br/media/refracao\\_2005.ppt](http://www.salesiano.com.br/media/refracao_2005.ppt). Arquivo capturado em Maio de 2009.

SAINT-CLAIR, D.O.S. **Formulação e ensaios de tinta com base na tecnologia de ferrugem protetora para emprego em ambiente antártico.** Rio de Janeiro, 2005. 180p. Dissertação (Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ.

SAMPAIO, A. J.; ALMEIDA, S.L.M. **Calcário e Dolomita. Capítulo 15.** CETEM. Rio de Janeiro. 2005. 1-26p.

SARTORI, M. **Procedimento para mensuração e redução das perdas em processos de fabricação de tintas.** Florianópolis, 2003. 142p. Dissertação (Mestre em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção da Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC.

SHWARTZ, M.; BAUMSTARK, R. **Waterbased Acrylates for Decorative Coatings.** Ulrich Zorll. 2001;

SILVA, A.P. **Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina.** Cerâmica 50. 2004. 345-354p.

SOUSA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras.** 1a ed. vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo. 1975. 340 p.

SOUSA SANTOS, P. **Tecnologia de argilas, aplicada às argilas brasileiras.** 2a ed. vol. 1. São Paulo: Edgard Blücher, Universidade de São Paulo. 1992. 340 p.

SCIGLIANO, S. **A explosão das cargas minerais.** Tintas e vernizes. Agosto/Setembro 1998, p.10-18.

STIEG, F.B. **Air as Dispersion Medium.** N.L. Industries. Inc. Titanium Pigment Division. South Amboy. 1974. 41-44p.

STOFFER, J. **Extender pigments.** American Paint & Coatings Journal, p.19 – 23, Tech plus, 1997.

TIARKS, F.; FRECHEN, T. **Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints.** Prog. Org. Coat. 48. 2003. 140–152p.

TOPÇUOĞLU, Ö.; SACIDE A.A.; DEVRIM B. **Characterization waterbone acrylic paint films and measurement of their water vapor permeabilities.** , Prog. Org. Coat. 56. 2006. 269-278p.

VARELA, J. J. **Caracterização de polpas de minerais industriais através do equipamento Colorcell visando o controle de qualidade do produto.** Porto Alegre, 2002. 160p. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Escola de Engenharia, Programa de Pós - Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM da UFRGS.

VELHO, J.L. **Mineral Fillers for Paper Why, What, How.** Second ed., Tecnicelpa Publishers. 2002. 7-225p.

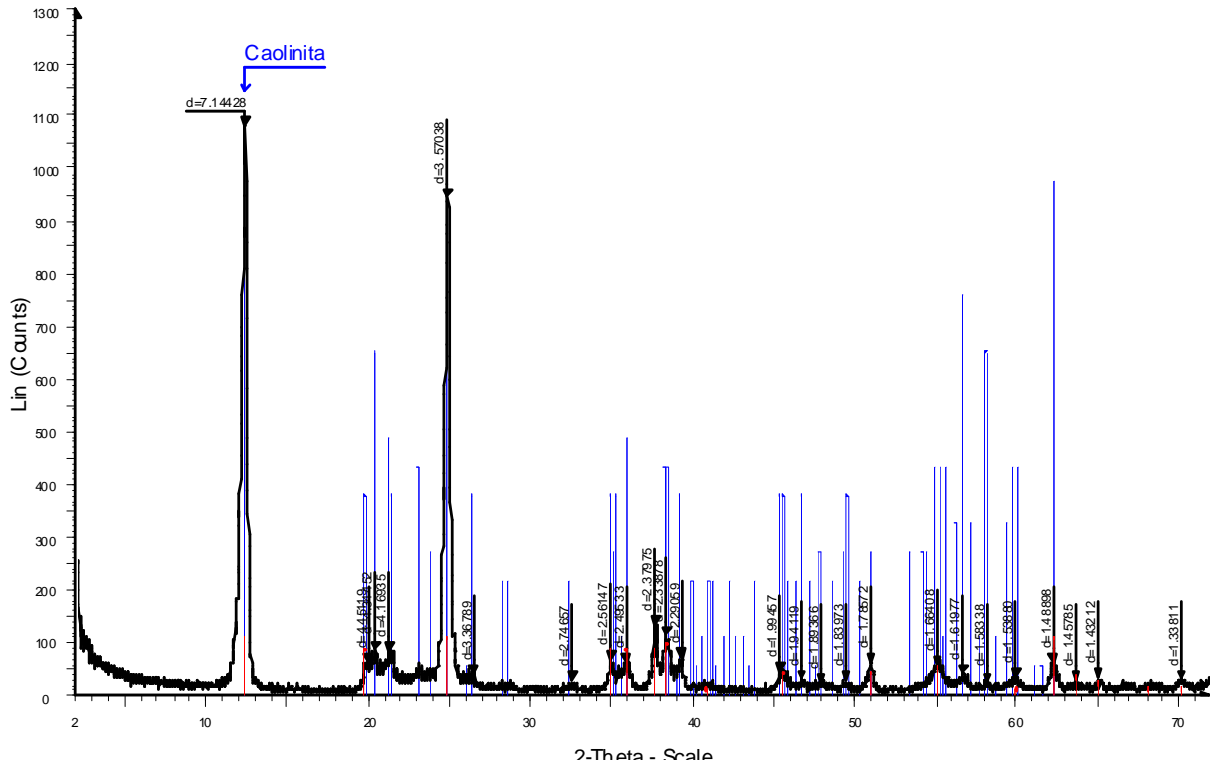
VERONA, C.C. **Estudo do impacto da variabilidade de resinas alquídicas nas propriedades de tintas.** Porto Alegre, 2004. 124p. Dissertação de Mestrado Profissionalizante da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS.

# ANEXOS

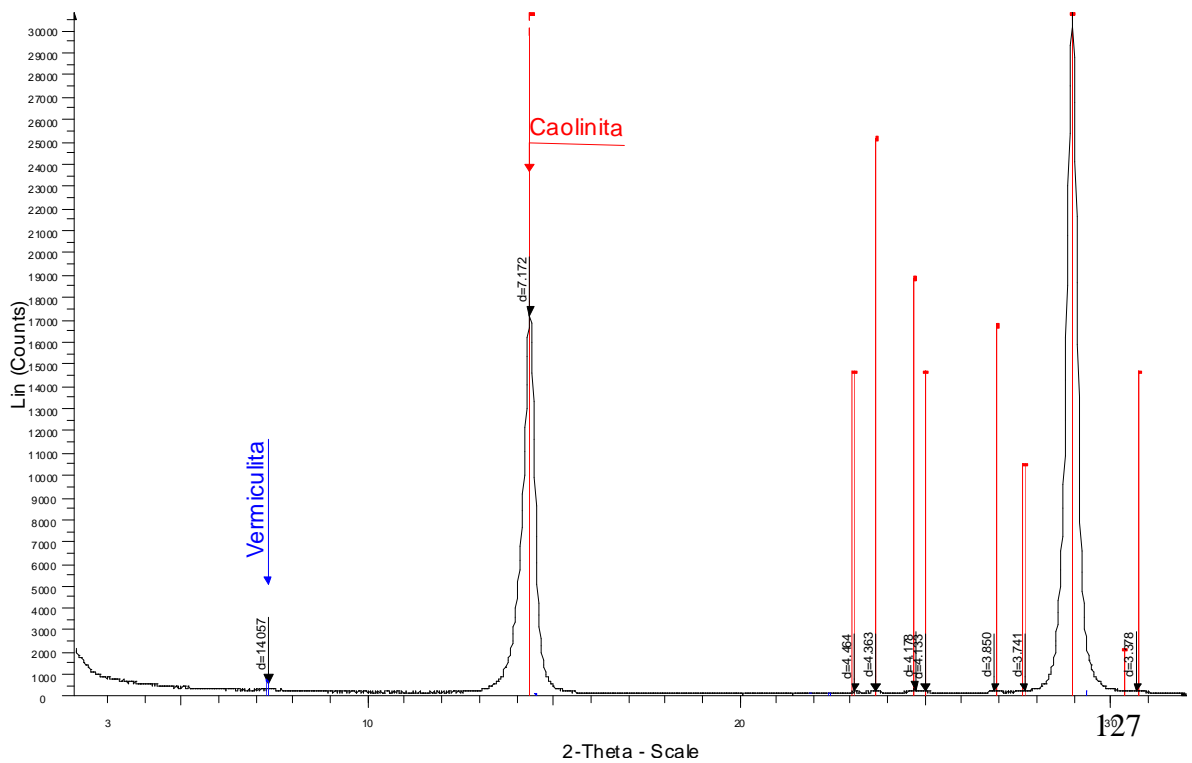
# ANEXO I

## DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DAS CARGAS MINERAIS

### 1) Caulim PA:

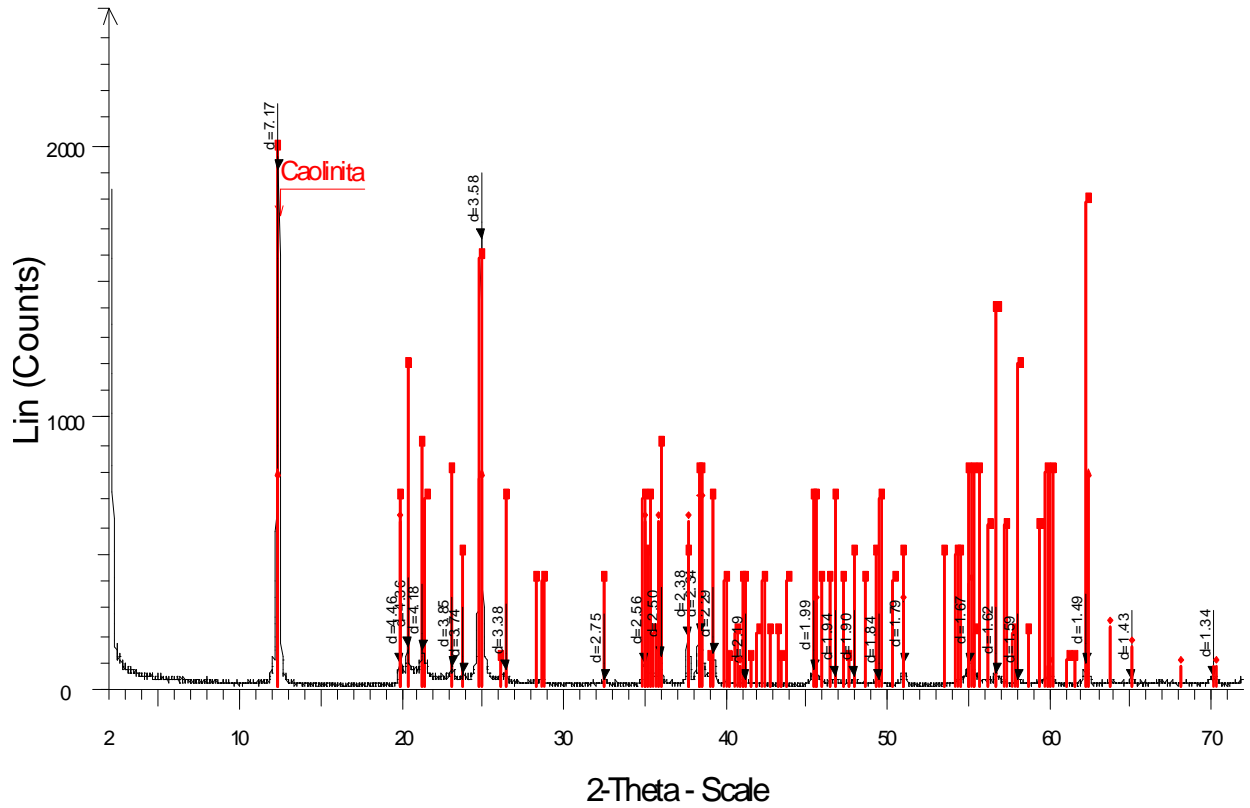


### 2) Caulim C:

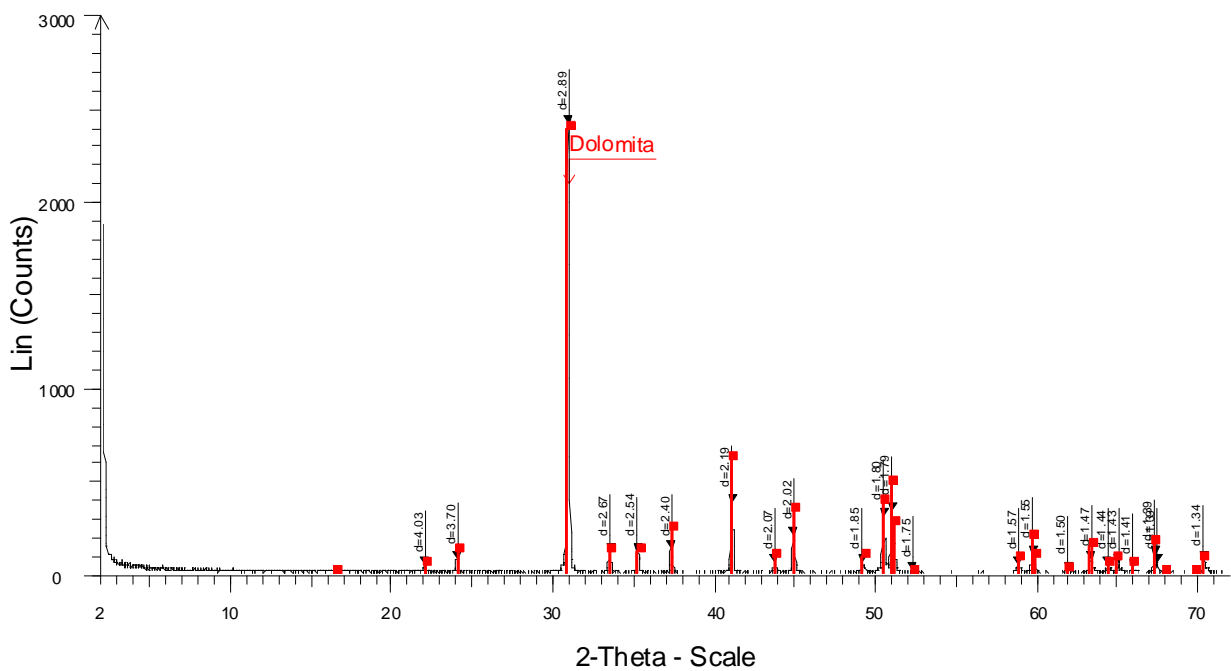




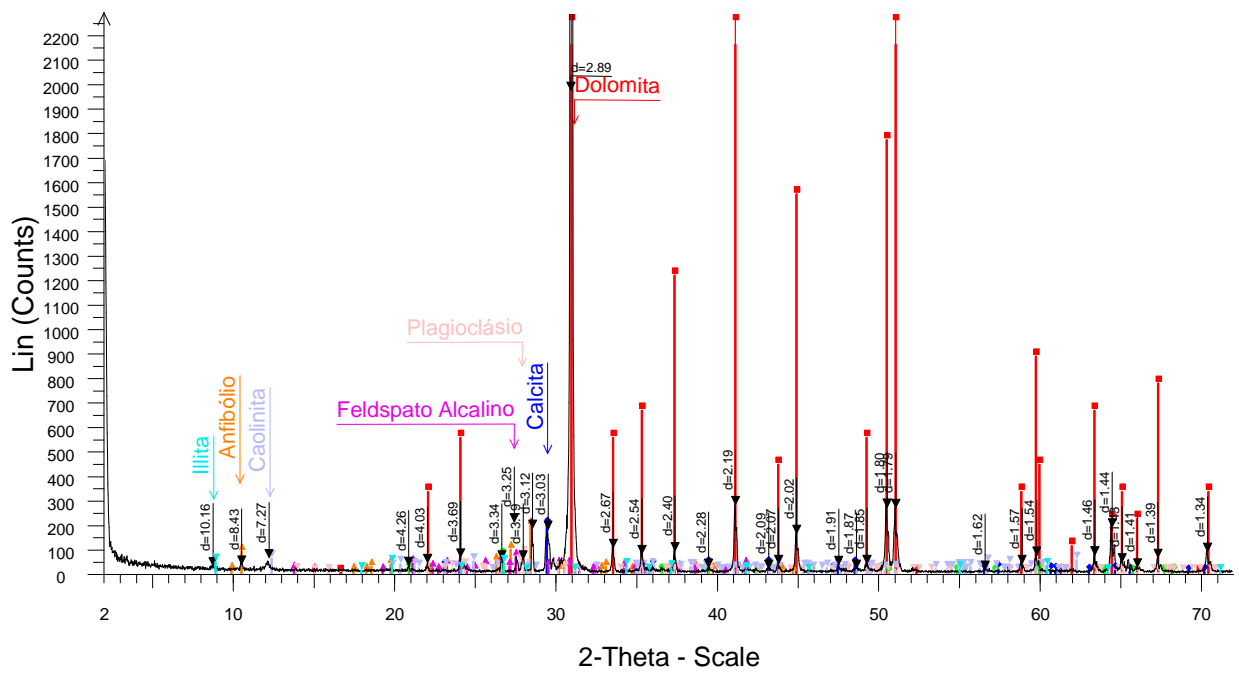
### 3) Caulim SB:



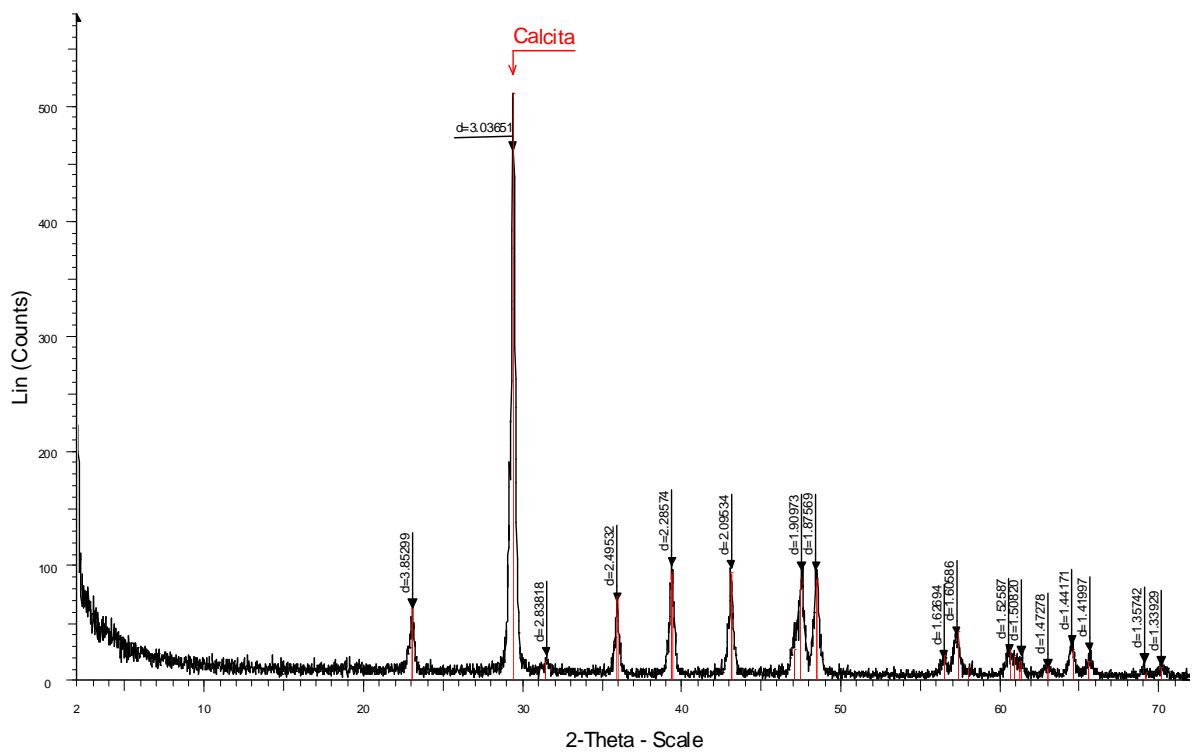
### 4) Dolomita R (DR):



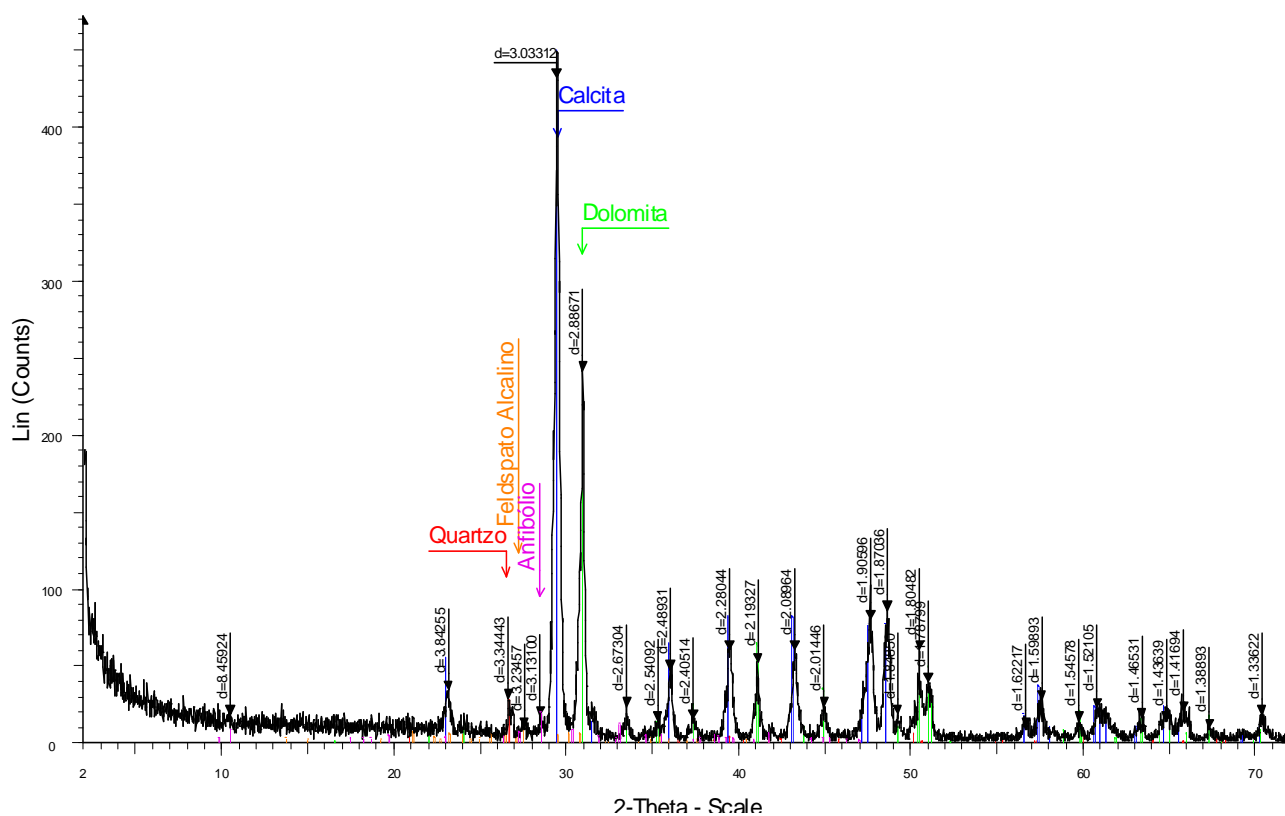
### 5) Dolomita M (DM):



### 6) PCC:



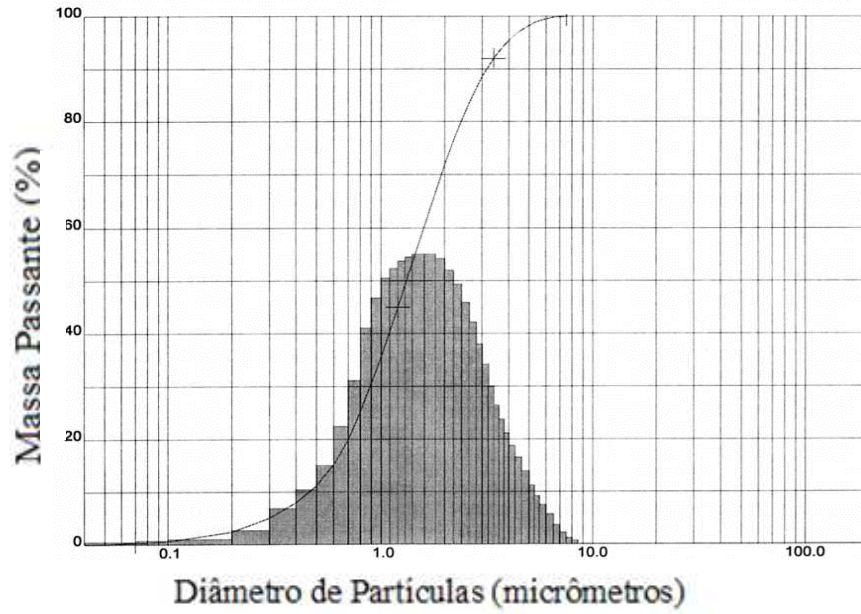
### 7) GCC:



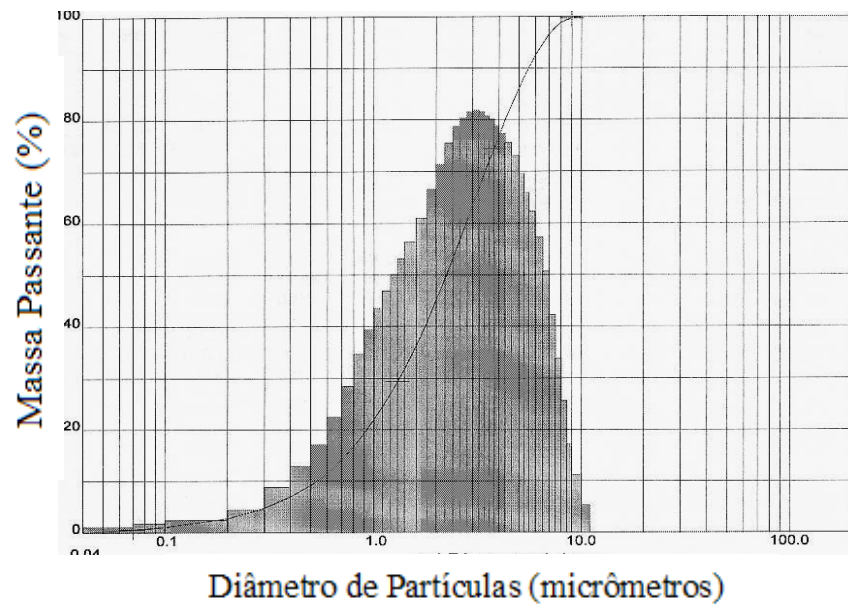
## ANEXO II

### CURVA GRANULOMÉTRICA DAS CARGAS MINERAIS

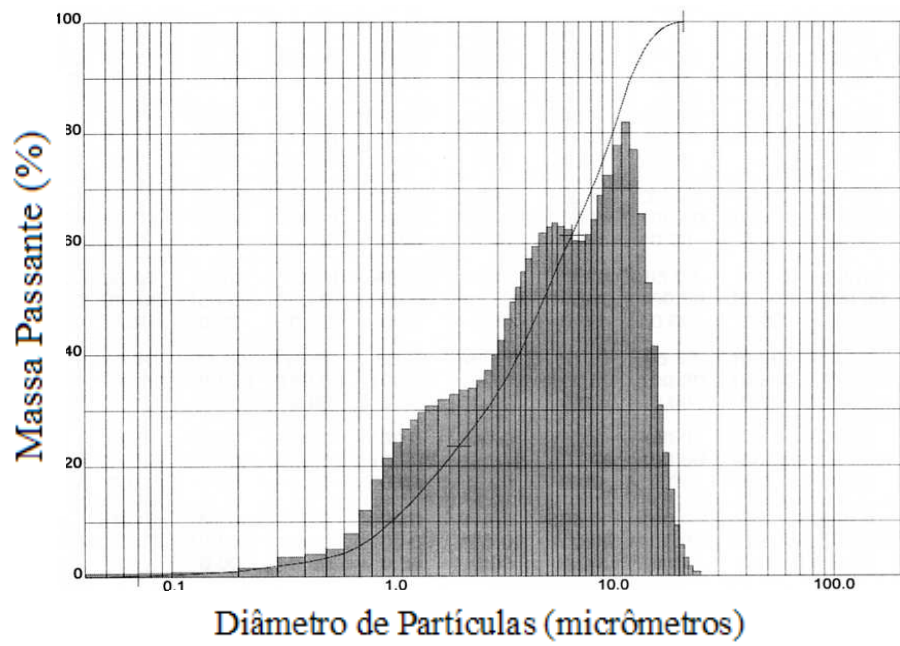
#### 1) Caulim PA:



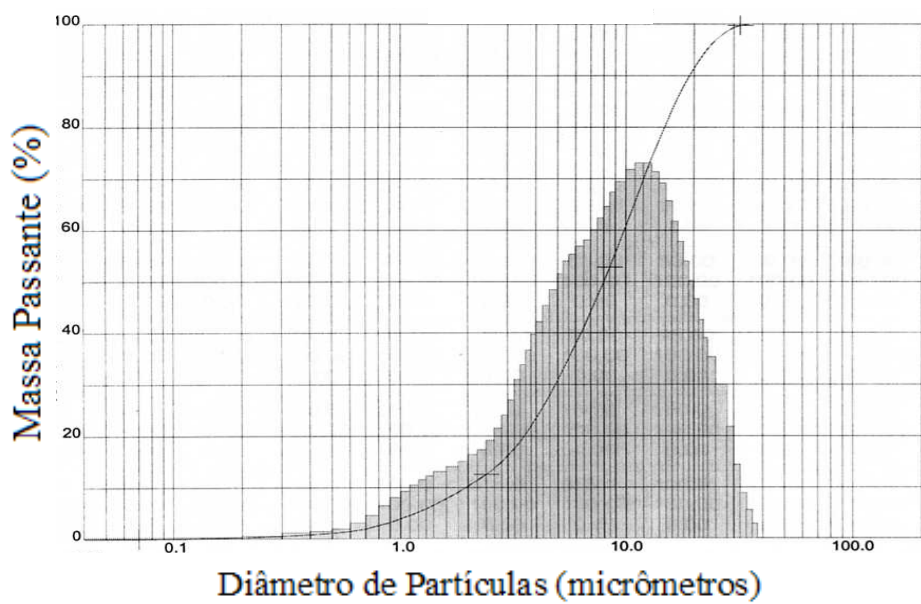
#### 2) Caulim SB:



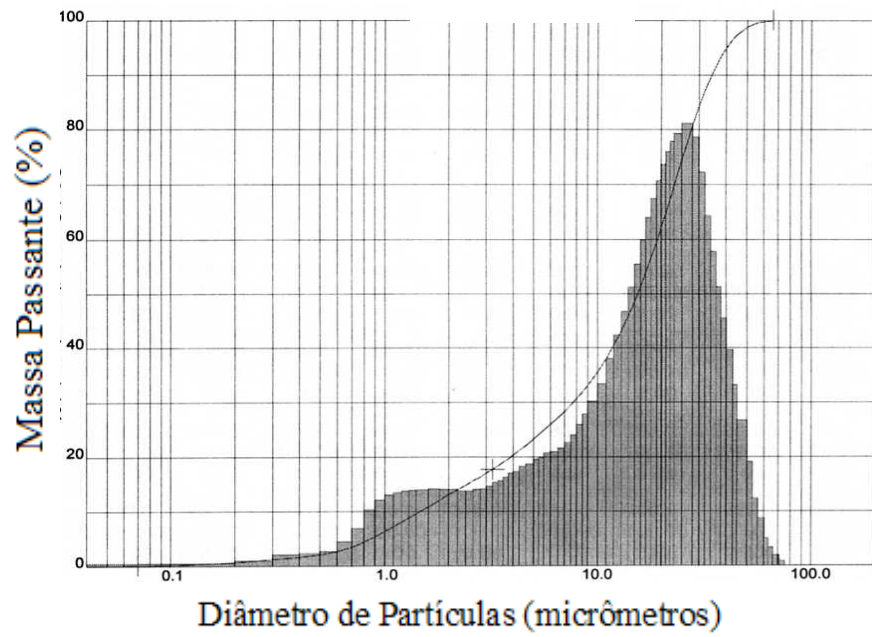
**3) Agalmatolito (A):**



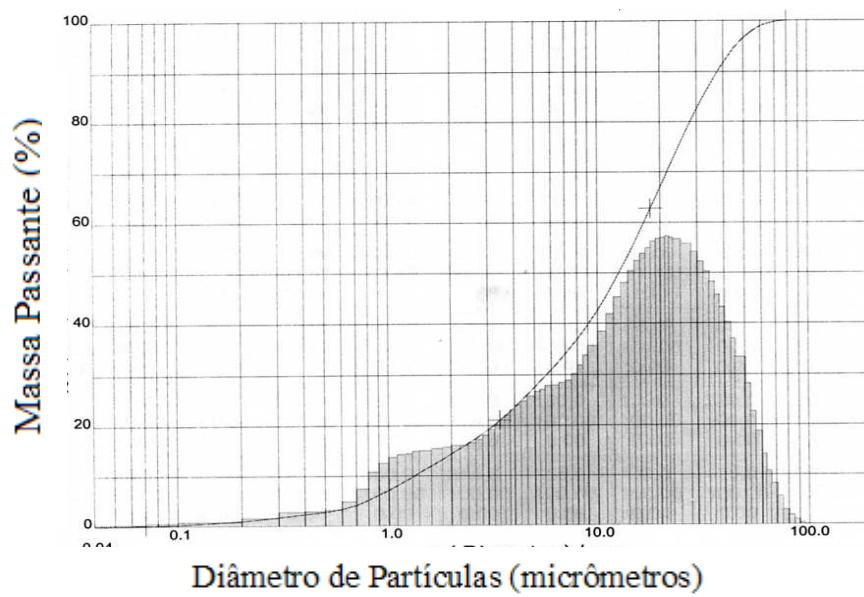
**4) Filito (F):**



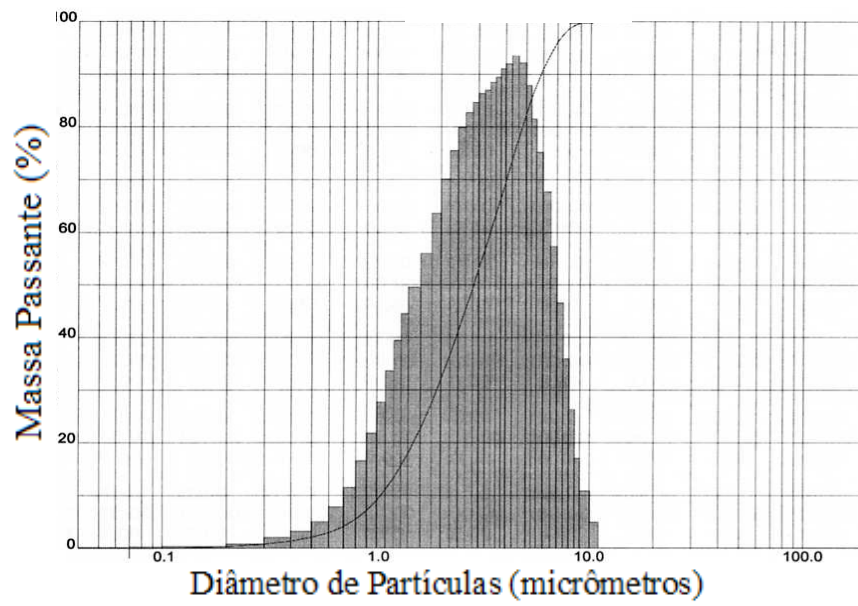
**5) Dolomita R (DR):**



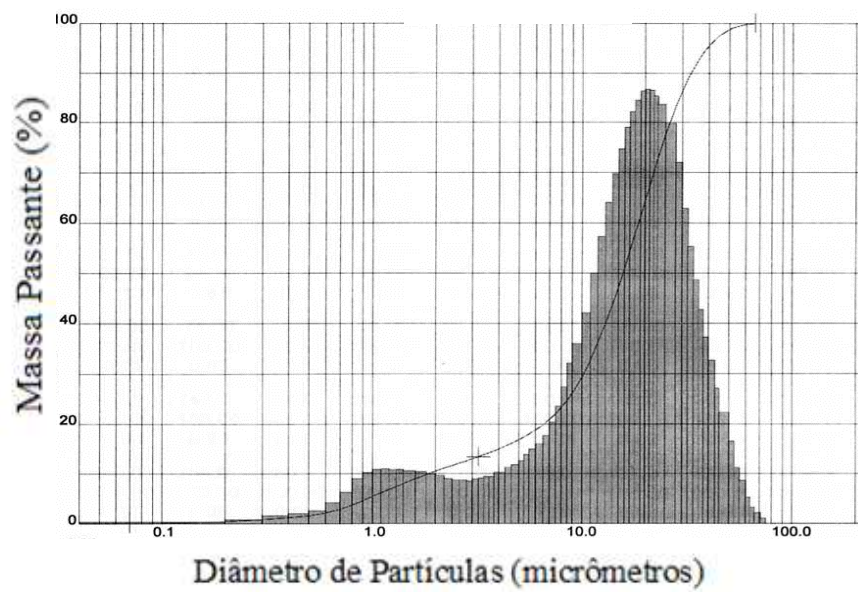
**6) Dolomita M (DM):**



7) PCC:



8) GCC:



### ANEXO III

#### RESULTADOS REFERENTES AOS ENSAIOS COM FORMULAÇÕES BINÁRIAS E TERNÁRIAS

##### 1) Caulim PA:

Ensaio	X1 PCC	X2 GCC	X3 Caulim PA	PVC (%)	CPVC (%)	AO (g/100g)	D50 (µm)	PC*	Rugos* (µm)
Vértice A	300	0	0	69.66	34.45	216.8	2.72	94.81	1.20
Vértice B	0	300	0	71.29	62.87	72.80	13.64	72.41	7.84
Vértice C	0	0	300	71.29	48.14	132.80	0.65	93	0.66
Lateral 1	0,50	0,50	0	70.49	45	144.8	8.4	92	3.2
Lateral 2	0,50	0	0,50	70.49	40.43	174.8	1.64	94.26	0.67
Lateral 3	0	0,50	0,50	71.29	54.53	102.8	7.15	89.36	Não
Eixo1	0,667	0,167	0,167	70.21	39.51	179.18	4.26	94.64	2.1
Eixo2	0,167	0,667	0,167	71	53.35	106.46	9.78	86.25	4.96
Eixo3	0,167	0,167	0,667	71	47.09	136.76	3.14	92.18	2.4
Centro	0,333	0,333	0,333	70.76	46.05	140.80	5.75	92.53	2.9

##### 2) Caulim SB:

Ensaio	X1 PCC	X2 GCC	X3 Caulim SB	PVC (%)	CPVC (%)	AO (g/100g)	D50 (µm)	PC*	Rugos* (µm)
Vértice A	300	0	0	69.66	34.45	216.8	2.72	94.81	1.20
Vértice B	0	300	0	71.29	62.87	72.80	13.64	72.41	7.84
Vértice C	0	0	300	71.29	47.04	138.80	1.98	93.95	1.11
Lateral 1	0,50	0,50	0	70.49	45	144.8	8.4	92	3.2
Lateral 2	0,50	0	0,50	70.49	40	177.8	2.33	95.75	0.6
Lateral 3	0	0,50	0,50	71.29	53.81	105.8	7.80	85.54	4.4
Eixo1	0,667	0,167	0,167	70.21	39.38	180.17	4.48	94.55	1.12
Eixo2	0,167	0,667	0,167	71	53.12	107.45	9.99	83	2.25
Eixo3	0,167	0,167	0,667	71	46.37	140.78	4.04	92.46	2
Centro	0,333	0,333	0,333	70.76	45.70	142.80	6.20	92.11	3.49



### 3) Agalmatolito (A):

Ensaio	X1 PCC	X2 GCC	X3 Caulim A	PVC (%)	CPVC (%)	AO (g/100g)	D50 (µm)	PC*	Rugos* (µm)
Vértice A	300	0	0	69.66	34.45	216.8	2.72	94.81	1.20
Vértice B	0	300	0	71.29	62.87	72.80	13.64	72.41	7.84
Vértice C	0	0	300	70.62	50.97	114.80	8.05	86.86	2.83
Lateral 1	0,50	0,50	0	70.49	45	144.8	8.4	92	3.2
Lateral 2	0,50	0	0,50	70.15	41.30	165.8	5.45	92.88	4.1
Lateral 3	0	0,50	0,50	70.96	56.39	93.8	10.9	79.36	4.7
Eixo1	0,667	0,167	0,167	70.1	39.78	176.21	5.53	92.65	1.67
Eixo2	0,167	0,667	0,167	71	53.92	103.49	11.04	78	5.1
Eixo3	0,167	0,167	0,667	70.58	48.85	124.7	8.17	84	4.2
Centro	0,333	0,333	0,333	70.54	46.86	134.80	8.28	89.25	2.9

### 4) Filito (F):

Ensaio	X1 PCC	X2 GCC	X3 Caulim F	PVC (%)	CPVC (%)	AO (g/100g)	D50 (µm)	PC*	Rugos* (µm)
Vértice A	300	0	0	69.66	34.45	216.8	2.72	94.81	1.20
Vértice B	0	300	0	71.29	62.87	72.80	13.64	72.41	7.84
Vértice C	0	0	300	72.19	57.10	96.80	7	88	2.21
Lateral 1	0,50	0,50	0	70.49	45	144.8	8.4	92	3.2
Lateral 2	0,50	0	0,50	70.98	43.64	156.8	4.98	95.3	1.45
Lateral 3	0	0,50	0,50	71.75	59.78	84.8	10.24	81.82	4.23
Eixo1	0,667	0,167	0,167	70.38	40.51	173.24	5.37	91.29	1.58
Eixo2	0,167	0,667	0,167	71.19	54.96	100.52	10.81	78.38	4.89
Eixo3	0,167	0,167	0,667	71.65	52.70	112.64	7.42	88.28	2.25
Centro	0,333	0,333	0,333	71.08	48.65	128.80	7.9	90.36	2.5

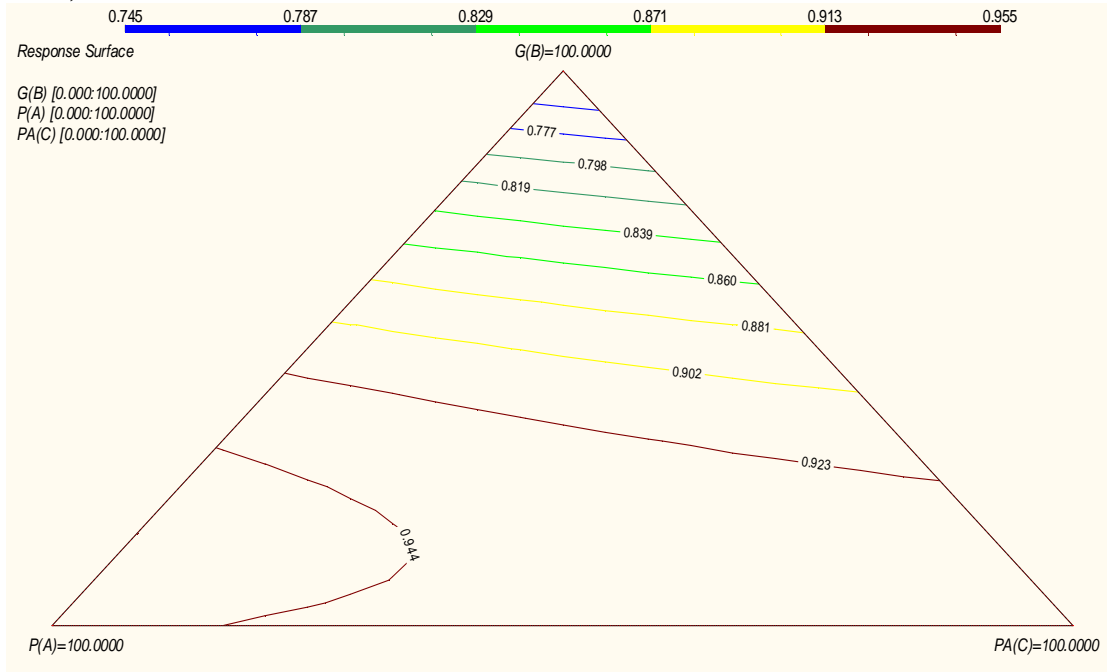
### 5) Dolomita R (DR):

Ensaio	X1 PCC	X2 GCC	X3 Caulim DR	PVC (%)	CPVC (%)	AO (g/100g)	D50 (µm)	PC*	Rugos* (µm)
Vértice A	300	0	0	69.66	34.45	216.8	2.72	94.81	1.20
Vértice B	0	300	0	71.29	62.87	72.80	13.64	72.41	7.84
Vértice C	0	0	300	69.97	64.45	63.80	11.9	70.71	5.12
Lateral 1	0,50	0,50	0	70.49	45	144.8	8.4	92	3.2
Lateral 2	0,50	0	0,50	69.81	45.01	140.3	7.34	90.28	2.73
Lateral 3	0	0,50	0,50	70.65	63.63	68.30	12.8	69.93	5
Eixo1	0,667	0,167	0,167	69.99	40.83	167.80	6.15	92.62	2.03
Eixo2	0,167	0,667	0,167	70.82	55.89	95.08	11.66	71.25	7.28
Eixo3	0,167	0,167	0,667	70.15	56.30	90.59	10.72	75.52	5.12
Centro	0,333	0,333	0,333	70.32	49.97	117.80	9.54	85.19	4.7

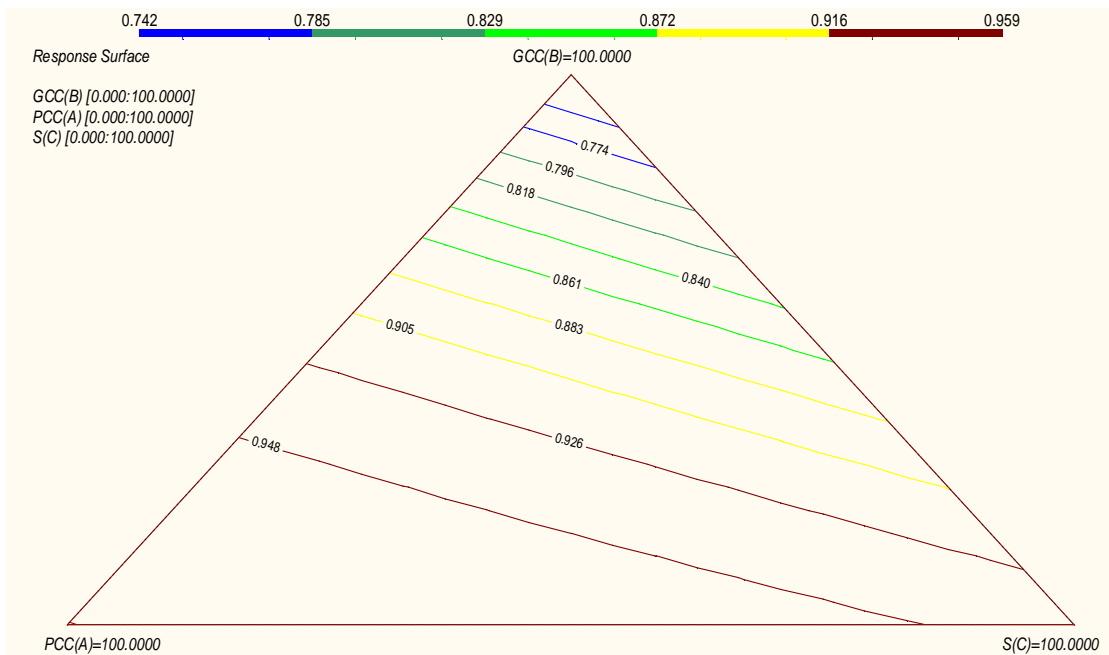
## ANEXO IV

### SUPERFÍCIE DE RESPOSTA DAS CARGAS MINERAIS

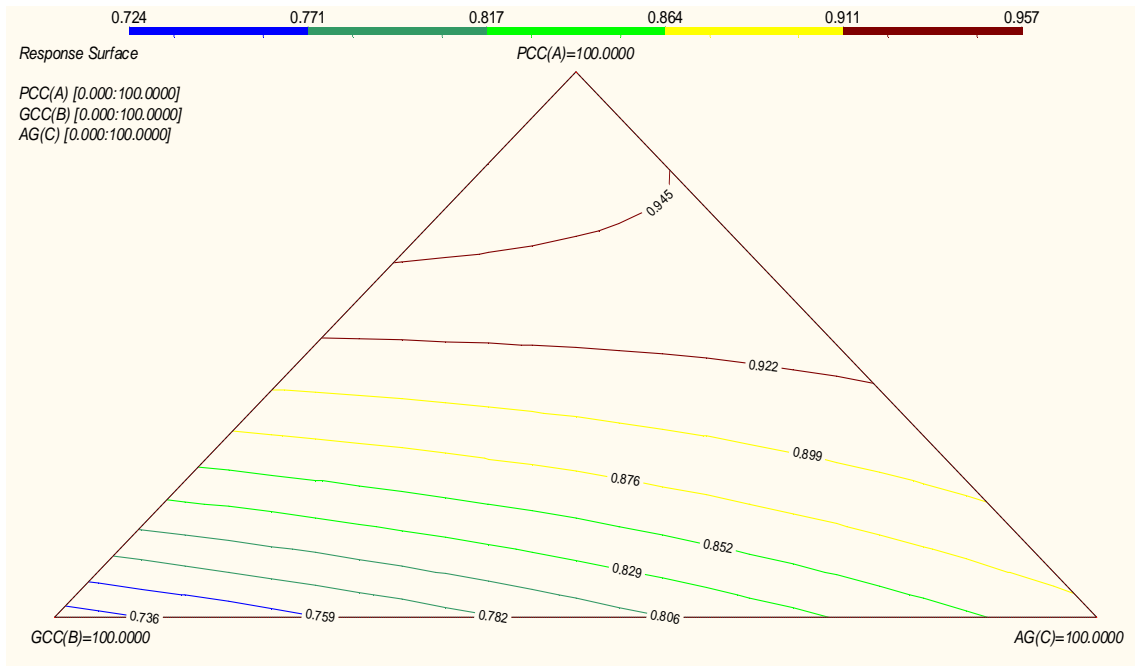
#### 1) Caulim PA:



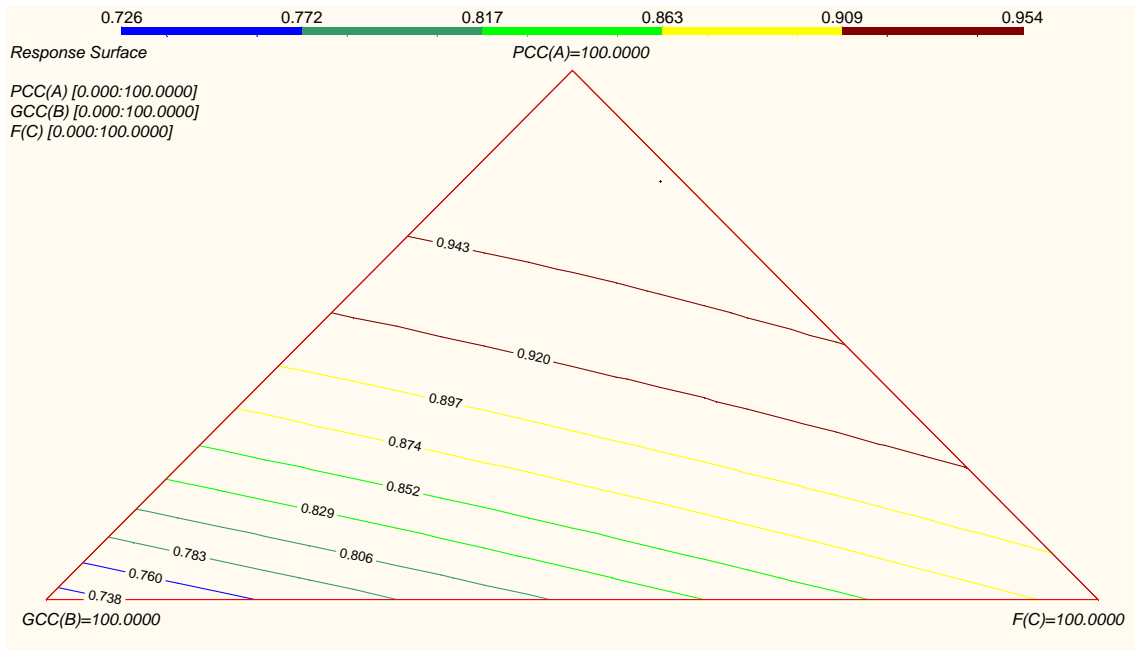
#### 2) Caulim SB:



### 3) Agalmatolito (A):



### 4) Filito (F):



## 5) Dolomita R (DR):

