

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Otimização da quantidade de  $TiO_2$  e sua  
influência nas propriedades de uma tinta aquosa***

**Dissertação de Mestrado**

de

**André João Alves Rocha Pinto**

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizada em

**Barbot - Indústria de Tintas, S.A.**



Orientador na FEUP: Prof. José Miguel Loureiro

Orientador na Barbot - Indústria de Tintas, S.A.: Eng. Nuno Barbosa



**Departamento de Engenharia Química**

outubro de 2017



*“Not everything that can be counted counts,  
and not everything that counts can be counted.”*

*William Bruce Cameron*



## Agradecimentos

Gostaria de agradecer com muito agrado ao Prof. José Miguel Loureiro, que me apoiou nos momentos mais difíceis e se mostrou sempre disponível para me aconselhar ao longo do projeto.

Ao Eng.º Nuno Barbosa, agradeço também o apoio ao longo da dissertação, sendo que, mesmo com o seu horário ocupado, me teve sempre em consideração e me ajudou sempre que necessário, fazendo sempre sugestões oportunas ao projeto.

Agradeço aos Eng.ºs Pedro Vicente, João Braga, Ana Tavares e Cindy Carvalho por também demonstrarem interesse pelo projeto para além de transmitirem valiosos conhecimentos na área das tintas e de me apoiarem nos momentos mais difíceis do projeto.

Fico muito grato também pelos colaboradores da área técnica, nomeadamente Isabel Melo, Ricardo Dixo, Virgílio Sá, Bruna Coelho e Lucinda Rodrigues, e agradeço ainda à Eng.ª Filipa Oliveira, visto que me ajudaram a entender procedimentos laboratoriais, apoiaram na integração no departamento de I&D, e me fizeram melhorar a nível pessoal, para além do bom humor presente todos os dias em que trabalhei neste departamento.

À Catarina Primo, companheira de estágio com quem pude contar nos momentos mais difíceis de execução do projeto, e que considero um modelo a seguir, não só pela coragem que demonstrou, mas também pela solidariedade demonstrada para comigo. Também me transmitiu conhecimentos obtidos no seu projeto que se tornaram imprescindíveis para a execução de alguns dos testes de dispersantes realizados.

Ao Jorge Teixeira, também companheiro de estágio, agradeço todos os momentos de descontração proporcionados, e a análise crítica do meu projeto, que forneceu uma troca de ideias e conhecimentos indispensável para a execução do presente projeto.

Agradeço ainda ao Eng.º Luís Carlos Matos pelo apoio na realização dos ensaios de distribuição de tamanhos de partículas no Departamento de Engenharia Química da FEUP, e ao Eng.º Manuel Morgado pela ajuda indispensável na compreensão de polímeros opacificantes.

Por último agradeço aos meus pais, irmãs e amigos pelo acompanhamento e apoio ao longo deste trabalho, que de outra forma se tornaria impossível.

### Agradecimentos institucionais

Este trabalho foi financiado pela Barbot - Indústria de Tintas, S.A e pelos projetos:

- i. Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P.;
  - ii. Programa Operacional Regional do Norte (NORTE 2020), através do Portugal 2020 e do Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER).
-



## Resumo

Na formulação de uma tinta estão, na maioria das vezes, presentes pigmentos de dióxido de titânio,  $TiO_2$ , devido às suas excelentes propriedades óticas, sendo estes os mais utilizados na indústria de tintas. Estes pigmentos são, no entanto, caros e potencialmente cancerígenos por inalação, pelo que se justifica cada vez mais a procura de alternativas que permitam a sua redução nas formulações das tintas.

Neste projeto foram estudadas matérias-primas alternativas ao  $TiO_2$ , entre as quais se incluem um polímero opacificante, um carbonato de cálcio opacificante e um talco opacificante, bem como carbonato de cálcio e sulfato de bário precipitados, segundo o método do Design de experiências. Foram avaliadas propriedades como a opacidade, rendimento, brilho, força corante, parâmetros CIELab e incompatibilidades entre matérias-primas. Foram ainda utilizadas equações de previsão de algumas destas propriedades na formulação de uma tinta com propriedades físicas semelhantes às de um padrão e custo inferior ao mesmo padrão.

Verificou-se que, em termos de opacidade, as tintas seguiram um modelo de regressão linear múltipla, MLR, com erro reduzido, mas que o rendimento, apesar de também poder seguir um modelo desta natureza, se encontra demasiado afetado de erro. O polímero opacificante, com maior influência na opacidade a seguir ao  $TiO_2$ , não mostrou influência nesta última propriedade. Em relação ao brilho, verificou-se uma tendência quadrática nos resíduos do modelo MLR, que foi minimizada, mas não eliminada, com a introdução de um termo quadrático na equação correspondente. Em relação à força corante, propriedade das tintas coradas, no caso com corante azul, verificou-se que o modelo que melhor a representa é também um modelo MLR. Verificaram-se incompatibilidades entre o pigmento de  $TiO_2$  estudado e o talco opacificante, cujas aplicações apresentaram *rubout* e cuja contribuição foi verificada com os valores  $\Delta a^*$  das tintas coradas.

No passo de otimização criou-se com sucesso uma formulação ótima utilizando as matérias-primas de estudo. Esta apresentou custo e rendimento inferior ao da tinta padrão e opacidade, brilho e força corante igual à da tinta padrão, reduzindo a quantidade de  $TiO_2$  em massa na formulação em 16%.

Concluiu-se com este projeto que o método do Design de experiências é eficaz para otimização de tintas e revestimentos, e que é possível até certo ponto fazer a substituição de  $TiO_2$  por outros pigmentos e cargas.

**Palavras Chave (Tema):** Dióxido de titânio; Design de experiências; Otimização; Polímero opacificante; Cargas opacificantes

---





## Abstract

In a paint formulation there are, most of the time, titanium dioxide pigments present in solution due to their excellent optical properties, with them being the most used in the industries of paints and inks. They, however, are expensive and potentially cancerous by inhalation, so their reduction in formulations of paints already in existence is justified.

In this project several alternative raw materials to the  $TiO_2$  were studied according to a method called Design of Experiments, among which there were an opacifying polymer, an opacifying calcium carbonate, an opacifying talc, as well as precipitated calcium carbonate and barium sulphate. Properties such as opacity, spreading rate, gloss, tinting strength, CIELab parameters and incompatibilities between raw materials were evaluated for paints containing the aforementioned raw materials. Finally, to make a paint with similar physical properties and inferior cost of another standard paint, equations predicting some of these properties in the formulation of a paint were used.

It was confirmed that, in terms of opacity, the paints followed a multiple linear regression model, MLR, with reduced error, but that the spreading rate, although also able to be described by a model of this nature, is greatly affected by error. The opacifying polymer, which had the greatest influence on the opacity after  $TiO_2$ , did not show any influence on this last property. In terms of gloss, a quadratic trend in the residues of the MLR model was verified, which was minimized, but not eliminated, by the introduction of a quadratic term in the corresponding equation. In terms of tinting strength, a property of coloured paints, which were in this case tinted with a blue colouring material, it was verified that the model that better represents this property is also an MLR model. During this analysis, incompatibilities between the  $TiO_2$  pigment studied and the opacifying talc were verified by the presence of *rubout* on the applications, whose contributions were verified and studied through the  $\Delta a^*$  values of the coloured paints.

In the optimization step an optimized formulation was successfully created using the studied raw materials. This new formula showed reduced cost and spreading rate, and same opacity, gloss and tinting strength when compared to the standard. The total  $TiO_2$  pigment quantity by mass in the standard was reduced by 16% in the new formula.

One concluded with this project that the method of the Design of Experiments is efficient for the optimization of paints and coatings, and that it is possible up to a certain point to make the substitution of  $TiO_2$  by other pigments and extenders.

**Key Words (Theme):**

Titanium dioxide; Design of experiments; Optimization; Opacifying polymer; Opacifying extenders

---



## Declaração

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

André João Alves Rocha Pinto

Porto, 2 de outubro de 2017

---



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	2
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese .....	3
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>5</b>
2.1	História e Contexto global do uso de dióxido de titânio.....	5
2.2	Processos de fabrico de pigmentos de $TiO_2$ .....	5
2.3	Tintas.....	8
2.3.1	Definição de tinta .....	8
2.3.2	Constituintes das tintas .....	8
2.4	Luz.....	11
2.4.1	Fenómenos luminosos: dispersão, absorção, reflexão, refração e difração .....	11
2.4.2	PVC e dispersão luminosa dependente .....	14
2.4.3	Fundamentos de colorimetria .....	15
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>17</b>
3.1	Listagem de Matérias-primas .....	17
3.2	Preparação das tintas .....	19
3.3	Formulações das tintas com PVC e teor de sólidos em volume constante .....	19
3.4	Design de experiências .....	21
3.5	Propriedades do produto .....	21
3.5.1	Grau de Dispersão .....	21
3.5.2	Teor de sólidos em massa.....	22
3.5.3	Densidade .....	23
3.5.4	pH .....	23
3.5.5	Opacidade .....	23
3.5.6	Rendimento.....	24
3.5.7	Brilho .....	26

3.5.8	Força corante .....	26
3.5.9	Rubout.....	27
<b>4</b>	<b>Resultados.....</b>	<b>29</b>
<b>4.1</b>	<b>Design de experiências para a tinta acrílica .....</b>	<b>29</b>
<b>4.2</b>	<b>Propriedades do produto acabado .....</b>	<b>30</b>
4.2.1	Opacidade e Rendimento .....	30
4.2.2	Brilho .....	35
4.2.3	Força Corante, Valores CIELab e <i>rubout</i> .....	38
<b>4.3</b>	<b>Otimização .....</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do Trabalho Realizado .....</b>	<b>47</b>
6.1	Objetivos realizados.....	47
6.2	Outros trabalhos realizados.....	47
6.3	Limitações e trabalho futuro .....	47
6.4	Apreciação final .....	48
<b>7</b>	<b>Referências .....</b>	<b>49</b>
Anexo 1: Análise de tamanhos de partículas .....		51
Anexo 2: Resultados finais de otimização.....		53
Anexo 3: Fichas técnicas das matérias-primas estudadas .....		57

## Notação e Glossário

$L^*$	Eixo da clareza no espaço de cor CIELab	
$a^*$	Eixo da cor verde-vermelho no espaço de cor CIELab	
$b^*$	Eixo da cor azul-amarelo no espaço de cor CIELab	
$C^*$	<i>Chroma</i> , Saturação da cor no espaço de cor CIELCh	
$h^*$	<i>Hue</i> , Matiz da cor no espaço de cor CIELCh	
$\Delta L^*$	Diferença entre os parâmetros $L^*$ de dois pontos no espaço de cor CIELab	
$\Delta a^*$	Diferença entre os parâmetros $a^*$ de dois pontos no espaço de cor CIELab	
$\Delta b^*$	Diferença entre os parâmetros $b^*$ de dois pontos no espaço de cor CIELab	
$\Delta E$	Diferença de cor entre pontos diferentes no espaço de cor CIELab	
$TiO_2$	Dióxido de titânio ou slurry de dióxido de titânio	
$BaSO_4$	Sulfato de bário ou sulfato de bário precipitado	
$A$	Absorção luminosa	
$I$	Intensidade de radiação	
$c$	Concentração de pigmento	mol/dm <sup>3</sup>
$d$	Distância percorrida pela luz no meio	μm
$n$	Índice de refração	
$S_{Mie}$	Eficiência da dispersão luminosa calculada pela teoria de Mie	μm <sup>2</sup> /μm <sup>3</sup>
$t$	t de Student	
$\phi$	Teor de sólidos	
$D_{50}$	Tamanho médio de partícula	μm
$D_{98}$	<i>Top cut</i>	μm
$Y$	Brancura	
$\%w/w_i$	Porcentagem em massa da matéria-prima $i$ na formulação	
rpm	Rotações por minuto	min <sup>-1</sup>
$M$	Massa	g
$V$	Volume	ml
$R_P$	Refletividade sobre o substrato preto	
$R_B$	Refletividade sobre o substrato branco	
$H$	Espessura húmida aplicada	μm
$R$	Rendimento	m <sup>2</sup> /L

### Letras gregas

$\sigma$	Desvio padrão	
$\rho$	Densidade	g/cm <sup>3</sup>
$\varepsilon$	Coeficiente de absorção	
$\lambda$	Comprimento de onda da luz	nm

### Índices

$i$	Índice ou contador
$j$	Índice ou contador
$TiO_2$	Slurry de dióxido de titânio
$est$	Valor estimado
$V$	Volume
sól	Sólidos
sl	Slurry

### **Lista de Siglas**

PVC	<i>Pigment Volume Concentration</i>
CPVC	<i>Critical Pigment Volume Concentration</i>
CIE	<i>Comission Internationale de l'Eclairage</i>
ANSES	<i>Agence nationale de sécurité sanitaire, alimentation, environnement, travail</i>
NP	Norma Portuguesa
ISO	<i>International Standards Organization</i>
PVA	Poli(vinil acetato)
MLR	<i>Multiple Linear Regression</i>
VIF	<i>Variance Inflation Factor</i>
CIELab	Espaço tridimensional de cor $L^*$ , $a^*$ , $b^*$ adotado pela CIE
CIELCh	Espaço tridimensional de cor $L^*$ , $C^*$ , $h^*$ adotado pela CIE, análogo a CIELab
POp	Polímero Opacificante
CaOp	Carbonato de Cálcio Opacificante
TaOp	Talco Opacificante
PCC	Carbonato de Cálcio Precipitado
CBU	<i>Carbon Black Undertone</i>



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Na criação de qualquer produto numa empresa, é necessário ter em conta não só as propriedades desse mesmo produto, mas também os custos associados ao seu fabrico e produção.

Atualmente, na formulação de uma tinta, são utilizados na maior parte dos casos pigmentos de dióxido de titânio, que devido às suas propriedades óticas excepcionais são os mais procurados mundialmente para a obtenção de opacidade, brancura e brilho nas tintas. Estes, no entanto, para além de aumentarem substancialmente o preço das formulações, foram recentemente propostos como sendo potencialmente cancerígenos por inalação, pelo que a redução das suas quantidades nas tintas sem redução significativa das propriedades é um assunto relevante para a indústria de tintas.

Na presente dissertação pretendeu-se comparar o efeito de diferentes pigmentos, considerados na indústria como potenciais substituintes do dióxido de titânio, nas propriedades de uma tinta acrílica de base aquosa, e realizar uma otimização da quantidade de  $TiO_2$  nessa mesma tinta tendo em atenção o preço da formulação e as propriedades originais que essa tinta apresenta.

Iniciou-se o projeto com análises preliminares, que não se encontram incluídas na presente dissertação pelo facto de servirem apenas para um entendimento geral sobre o funcionamento de uma tinta.

Seguiu-se o planeamento das experiências a realizar segundo o método do Design de experiências, onde se definiram as matérias-primas de estudo e o tipo de modelo matemático a utilizar para a descrição das propriedades das matérias-primas. Este permitiu reduzir o número total de experiências a realizar, que aumenta exponencialmente com o número de variáveis de estudo. Foram neste passo mantidas algumas propriedades das tintas constantes, de modo a uniformizar a análise.

Daqui seguiu a análise das formulações encontradas pela análise do parágrafo anterior, onde foram alvo principal de estudo as seguintes propriedades: a opacidade e o rendimento, o brilho e a força corante. Destas propriedades foram criados modelos, obtidos por tentativa e erro, que foram de seguida utilizados para a formulação de uma tinta ótima com redução de  $TiO_2$  e preço, e manutenção das propriedades da tinta padrão.

## 1.2 Apresentação da Empresa

A Barbot - Indústria de Tintas, S.A. é uma empresa de fabrico e venda de revestimentos destinados à aplicação nos setores de decoração, construção civil e indústria.

Fundada em 1920 por Diogo Barbot, sofreu em 1958 a primeira expansão com a construção de uma unidade fabril em Laborim, Vila Nova de Gaia, que à data ainda se encontra em funcionamento. Em 2002 a capacidade dos armazéns da Barbot já havia quadruplicado, sendo então que uma nova unidade fabril, localizada em Canelas, surge para expandir a sua abrangência a nível nacional.

Em 2009 a Barbot - Indústria de Tintas, S.A. adquire a empresa espanhola Jallut Pinturas, com experiência em tintas industriais e corantes para a indústria, e é aberta a sua expansão para o mercado internacional. São a partir desta data formados ramos da empresa em Angola, Moçambique e Cabo Verde. [1]

## 1.3 Contributos do Trabalho

No âmbito deste projeto foi utilizado um método de otimização de formulações novo para a empresa, baseado em análise estatística de resultados e na redução do número total de experiências para os atingir: o Design de Experiências. Deste modo a presente dissertação pode servir de base para futuras análises com recurso a este Design na Barbot - Indústria de tintas, S.A.

Foram analisadas diversas tintas acrílicas com quantidades diferentes de matérias-primas de substituição do dióxido de titânio, sugeridas pelo software *JMP* da *SAS* de acordo com este Design. Nesta análise foram avaliadas a opacidade, rendimento, brilho e força corante destas mesmas tintas de modo a obter uma tinta com menor quantidade de dióxido de titânio, assim como outras propriedades como a distribuição de tamanho de partículas, os seus parâmetros CIELab, a má dispersão e fenómenos de *rubout*.

Daqui resultaram modelos para as propriedades da tinta, que foram utilizados no passo de otimização para encontrar uma formulação que reduzisse não apenas a quantidade de dióxido de titânio sem perder as propriedades da tinta padrão, mas também o custo da formulação. Estes modelos poderão ser utilizados pela empresa para a previsão das propriedades destas matérias-primas noutras tintas semelhantes, ou adaptados para a análise de outras tintas e matérias-primas.

## 1.4 Organização da Tese

Esta dissertação encontra-se dividida em seis capítulos: Introdução, Contexto e Estado da Arte, Materiais e Métodos, Resultados e Discussão, Conclusões e Avaliação do Trabalho Realizado.

O presente é um capítulo introdutório onde se dá a conhecer a importância do projeto e trabalho desenvolvido e se apresenta a empresa onde se desenvolveu o projeto.

No Contexto e Estado da Arte é contextualizado o problema tratado com uma descrição dos princípios de desenvolvimento de tintas, assim como conhecimentos gerais acerca da luz, focados na aplicação de pigmentos e cargas ao desenvolvimento de tintas.

No capítulo seguinte, Materiais e Métodos, são caracterizadas as matérias-primas utilizadas no presente projeto, assim como as metodologias aplicadas na criação de tintas e na avaliação das propriedades do produto.

São de seguida apresentados os resultados e discussão desses mesmos resultados no capítulo correspondente, Resultados e Discussão, aos quais se juntam as conclusões no capítulo seguinte, Conclusões.

Finalmente, no capítulo Avaliação do Trabalho Realizado é avaliado o sucesso no cumprimento dos objetivos propostos, apresentando-se outros trabalhos realizados, limitações encontradas e sugestões de trabalho futuro.



## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 História e Contexto global do uso de dióxido de titânio

O dióxido de titânio,  $TiO_2$ , é atualmente o pigmento mais utilizado, dominando o mercado atual e contribuindo para cerca de 70% da produção mundial de pigmentos. [2]

Quimicamente identificado pela primeira vez em 1791, o  $TiO_2$  ficou comercialmente disponível como pigmento branco apenas a partir de 1916, sendo produzido ao mesmo tempo pela “Titanium Pigment Corporation” de Cataratas do Niágara, Nova Iorque, e pela “Titan Co. AS”, da Noruega. Nessa altura os principais pigmentos brancos utilizados eram o óxido de zinco, o branco de chumbo e o litopone. O  $TiO_2$  ganhou relevância depois da Segunda Guerra Mundial e substituiu em grande parte a maioria dos pigmentos brancos anteriormente referidos, sendo procurado principalmente pelas suas características físicas. [2]-[4]



Figura 1 - Fotografia da fábrica da “Titan Co. AS”, adaptado de [3]

Esta apresenta uma capacidade de produção global de 4,6 milhões de toneladas em 2002, e uma procura de pigmentos no mercado que atingiu os 9,7 milhões de toneladas em 2014. A indústria das tintas e vernizes aumentou a sua procura de 45% em 2014, para 57% em 2016, demonstrando assim a importância do pigmento para esta indústria. [2], [4], [5]

Os pigmentos de  $TiO_2$  são compostos caros, pelo que se justifica a procura de alternativas ou soluções que permitam reduzir a quantidade necessária deste pigmento em formulações de tintas, mantendo contudo a aparência e propriedades físicas correspondentes desejadas.

Recentemente a Agência Francesa para a saúde e segurança alimentar, ambiental e ocupacional, ANSES, propôs a classificação do  $TiO_2$  como produto cancerígeno de categoria 1B por inalação. [6] Esta proposta está, à data da dissertação, ainda em aberto, [7] o que justifica ainda mais a importância e pertinência deste trabalho.

### 2.2 Processos de fabrico de pigmentos de $TiO_2$

Os pigmentos de  $TiO_2$  estão na sua maioria disponíveis em duas formas cristalinas: rutilo e anatase. Inicialmente, a forma anatase era a mais produzida, mas veio a verificar-se que, devido à sua superior atividade fotoquímica ( $0,87 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  para anatase revestida vs.  $0,07 \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  para rutilo revestido [2]), ocorria farinação em revestimentos de exterior, pelo que atualmente já praticamente não é utilizada para este fim. [8], [9]

Existe uma terceira estrutura cristalina instável de  $TiO_2$ , brookite, que não será explorada neste trabalho.

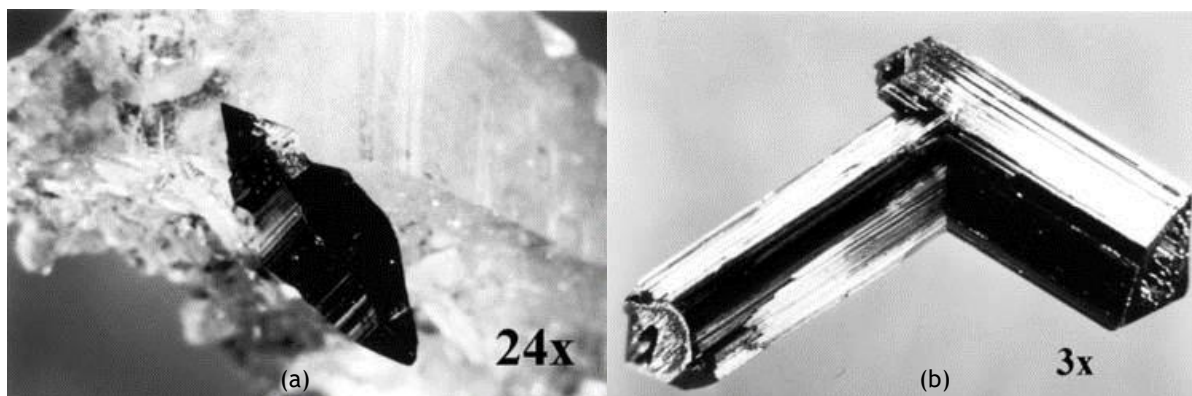


Figura 2 - Dióxido de titânio nas formas cristalinas de (a) anatase e (b) rutilo, adaptado de [2]

As matérias-primas para obter as duas primeiras formas cristalinas são diversas, e incluem o rutilo natural ou sintético, ilmenite natural ou leucoxenizada e escórias de titânio. A leucoxena, assim como o rutilo natural, são produtos do desgaste da ilmenite. As escórias são obtidas a partir de ilmenite pela redução química do óxido de ferro nela presente segundo o processo de Sorel. Este consiste num processo metalúrgico com adição de antracite numa fornalha, resultando as escórias e ferro gusa.[4]

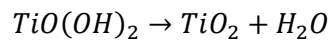
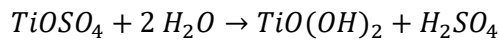
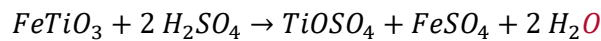
Estas matérias-primas podem ser então utilizadas para a formação de pigmento através de dois processos: sulfonação e cloração. A produção de anatase só pode ser feita pelo processo de sulfonação, enquanto que a produção do rutilo pode ser feita por qualquer um dos dois processos.

No processo de sulfonação, utilizado desde 1919, a ilmenite ou as escórias de titânio são pulverizadas, secas e classificadas segundo o tamanho. De seguida, são colocadas a reagir em ácido sulfúrico, numa reação altamente exotérmica, que forma um bolo com titânio e ferro que é depois lixiviado com  $H_2SO_4$  diluído.

Deste lixiviado são removidos os sólidos não reagidos por floculação, sedimentação e filtração, sendo em alguns casos este arrefecido para que o  $Fe^{2+}$  precipite num sulfato de ferro II heptahidratado. Daqui o lixiviado segue para o passo de hidrólise, onde a solução é diluída em água e o  $TiO(OH)_2$  precipita. Caso se pretenda criar rutilo, são adicionadas obrigatoriamente neste passo sementes de rutilo, que criam cristais de rutilo quando aquecidas.

Este precipitado é então separado e limpo por repetidas filtrações e diluições em água para retirar iões metálicos que levariam à descoloração do  $TiO_2$ , sendo então preparada para o próximo passo através do controlo da distribuição de tamanhos de partícula e da adição de resistência mecânica ao titânio através do *doping* de alumina. Daqui segue para a calcinação num forno rotativo a  $1000^\circ C$ . A quantidade de alumina deve ser controlada pois quando a sua concentração é elevada na superfície das partículas de  $TiO_2$  fornece-lhes um tom amarelado indesejado.[4]

O processo de sulfonação pode ser descrito pelas equações químicas seguintes.

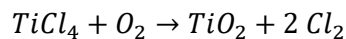
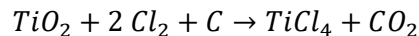


No processo de cloração, concebido pela DuPont nos anos 50, é necessário rutilo com pureza acima de 90%. Este processo tem a vantagem de produzir  $TiO_2$  de maior pureza que o processo de sulfonação, para além de produzir uma menor corrente de resíduos e uma menor quantidade de produtos tóxicos.[2], [4]

Neste processo o rutilo é colocado num reator de leito fluidizado com gás de cloro e coque, isento de água, de modo a criar cloreto de titânio IV. Este produto é destilado para retirar cloretos de vanádio, que facilmente amarelecem o  $TiO_2$ , e à corrente de  $TiCl_4$  purificado é então adicionado cerca de 0,5 a 1,5% de  $AlCl_3$  (promotor da criação de cristais de rutilo), que segue para reagir numa fornalha com excesso de  $O_2$  a temperaturas que rondam os  $1400^\circ C$  a  $1600^\circ C$ .

Deste passo resulta rutilo com quase 100% de pureza, que tem de passar rapidamente por um *quench* para arrefecer a  $600^\circ C$ , o que separa o rutilo do gás de cloro, que retorna para o primeiro passo como corrente de reciclo, e que impede a formação de aglomerados de tamanho elevado nas tubagens.

O processo de cloração pode ser descrito pelas equações químicas seguintes.



Em ambos os processos os produtos correspondem a agrupamentos de cristais que são moídos de modo a obter a distribuição de tamanho de partícula adequada ao uso pretendido.[2], [4]

As partículas de  $TiO_2$  podem ser então sujeitas a tratamentos de superfície, inorgânicos e/ou orgânicos, que alteram as propriedades do pigmento não só pelo tipo de tratamento ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  e  $ZrO_2$  para os inorgânicos, e trimetilolpropano, pentaeritritol, trietanolamina e 2-amino-2-metil-1-propanol para os orgânicos), como também pela espessura do revestimento, pelo número de estágios de deposição e pela ordem de deposição. [2], [4]

Os tratamentos inorgânicos conferem propriedades como proteção da resina de reações fotocatalíticas resultantes da absorção de UV pelo  $TiO_2$ , proteção do  $TiO_2$  contra desgaste, [9] e alterações do brilho e opacidade do pigmento, enquanto que os tratamentos orgânicos reduzem a polaridade do  $TiO_2$  e facilitam a sua dispersão.[2]

## 2.3 Tintas

### 2.3.1 Definição de tinta

Segundo a Norma ISO 4618:2014, um revestimento corresponde a uma camada formada por uma ou múltiplas aplicações de um material de revestimento sobre uma superfície, designada por substrato. O material de revestimento é definido como um produto na forma de líquido, pasta ou pó, que quando aplicado sobre um substrato forma uma camada com propriedades de proteção, decorativas e/ou outras propriedades específicas. [10]

O tipo de revestimento aqui estudado será a tinta, que segundo esta mesma Norma se considera um revestimento que, quando aplicado sobre um substrato, forma um filme opaco com as propriedades do material de revestimento. [10]

É normalmente constituída por componentes não-voláteis, em que se inserem os pigmentos, cargas, resina e aditivos não-voláteis, e por componentes voláteis em que se inserem solventes e restantes aditivos. Na secção 2.3.2 é feita uma breve descrição destas classes de matérias-primas.

### 2.3.2 Constituintes das tintas

#### 2.3.2.1 Pigmentos

Os pigmentos são compostos particulados corantes que podem ser dispersos num meio sem serem dissolvidos ou afetados química ou fisicamente pela solução. [10], [11] Como já referido na secção 2.1, o  $TiO_2$  é o pigmento mais utilizado na indústria de tintas, sendo procurado pelas suas propriedades físicas excepcionais, entre as quais o seu elevado índice de refração.

Os pigmentos podem ser orgânicos ou inorgânicos e conferem à tinta propriedades de cor e opacidade, podendo estar disponíveis em diversas formas alotrópicas. Poderão ser escolhidos de forma a dar à tinta propriedades de resistência mecânica, de durabilidade contra intempéries ou radiação UV, propriedades barreira contra a difusão da água para o substrato, anticorrosivas, biocidas, de resistência química, resistência a altas temperaturas, de modificação reológica ou magnéticas.[11], [12]

Um outro exemplo de pigmento utilizado atualmente em tintas, e que foi estudado neste trabalho, é o polímero opacificante. Este consiste em partículas poliméricas esféricas de elevada porosidade, que fornecem opacidade às tintas devido ao elevado número de interfaces que apresentam, mesmo tendo um índice de refração baixo, tal como se pode ver na Figura 3.[13]

Quanto maior for este número de interfaces, sem comprometer a integridade física das partículas, maior opacidade estas terão.



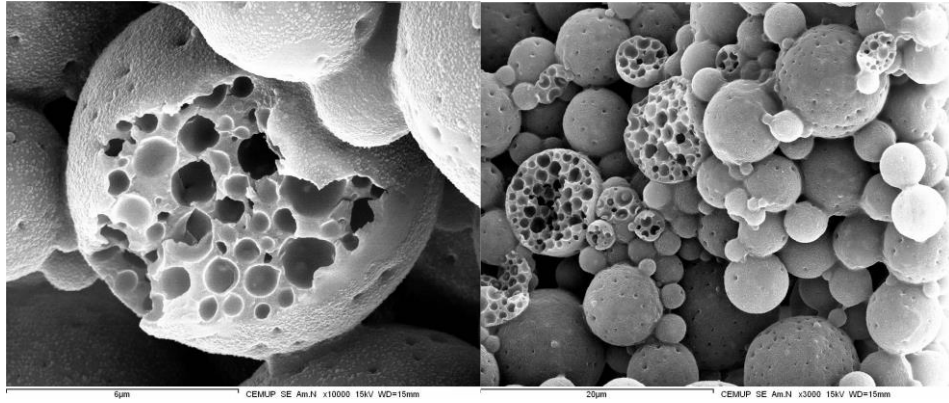


Figura 3 - Imagens de polímeros opacificantes de poliéster obtidas por microscopia eletrônica de varrimento, adaptadas de [12]

### 2.3.2.2 Cargas

Uma definição abrangente de carga sugerida por Wypych, [2], é a de que uma “carga é um material sólido capaz de alterar as propriedades químicas e físicas de materiais por (in)existência de interações de superfície e pelas suas próprias características físicas”.

As cargas são substâncias que, tal como os pigmentos, influenciam as propriedades de uma tinta, sendo utilizadas para reduzir o custo dos revestimentos sem comprometer demasiado as propriedades que estes devem ter. Podem influenciar propriedades óticas e mecânicas, assim como ajudar ao enchimento de irregularidades do substrato e melhorar a aparência superficial da aplicação.

Nesta classe de matérias-primas salientam-se os carbonatos de cálcio e os talcos, utilizados na tinta padrão deste estudo.

O carbonato de cálcio é a carga mais utilizada na indústria das tintas, e encontra-se disponível em três formas cristalinas: calcite romboédrica, calcite escalenoedra trigonal e aragonite ortorrômbica, apresentadas na Figura 4. Estas variam em propriedades como a densidade, o índice de refração e a dureza.

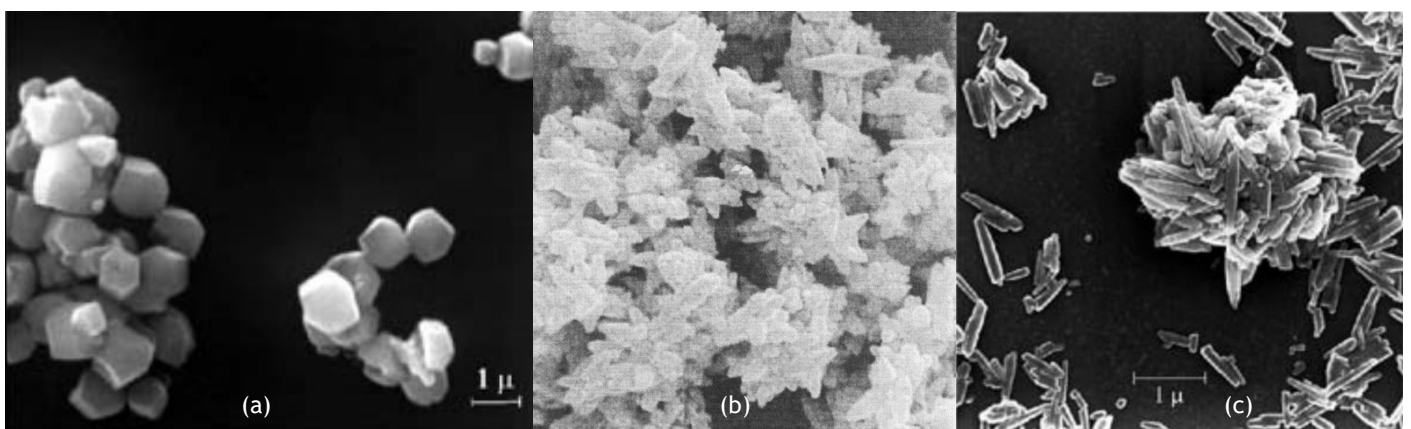


Figura 4 - Imagens de calcite (a) romboédrica e (b) escalenoedra trigonal, assim como de (c) aragonite ortorrômbica, obtidas por microscopia eletrônica de varrimento, adaptadas de [2]

O carbonato de cálcio é processado por moagem, sendo comum a sua venda em *slurry* quando é processado em líquido, tornando o processo mais amigo do ambiente.[2]

O talco é também, por sua vez, uma carga muito utilizada na indústria de tintas devido à sua estrutura cristalina lamelar, que facilita o empacotamento e homogeneidade da tinta aplicada (Figura 5 [14]). Para além disso, esta estrutura confere aos revestimentos propriedades pseudoplásticas (particularmente vantajosas para as tintas já que a estabilidade está relacionada com a reologia a baixas tensões de corte [15], reduzindo a taxa de cisalhamento associada a essas baixas tensões de corte) e de proteção de substrato (propriedades hidrofóbicas).

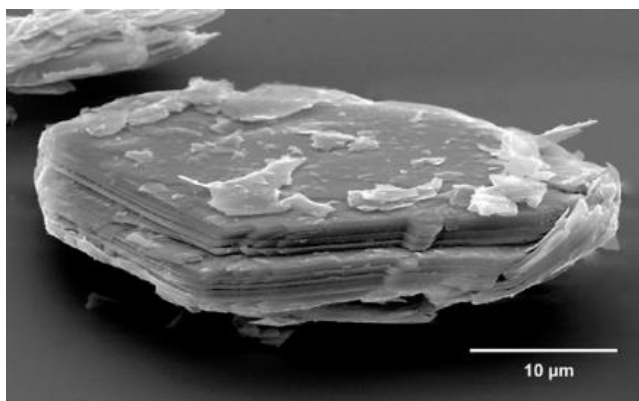


Figura 5 - Imagem de um talco obtida por microscopia eletrônica de varrimento [14]

Como as diversas camadas estão seguras por forças de van der Waals muito fracas (forças de atração ou repulsão entre moléculas que não se devem a ligações covalentes ou iónicas), estas são facilmente separadas por baixas tensões de corte, o que confere às tintas com este produto um toque particularmente suave. Para além destas propriedades, a baixa abrasão relacionada com a baixa dureza do talco, o seu efeito mate e a sua contribuição para a opacidade tornam o talco numa carga muito utilizada em revestimentos.

#### 2.3.2.3 Resina

A resina consiste numa substância macromolecular polimérica amorfa, que se pode encontrar no estado líquido ou no estado sólido.[10] Esta serve como ligante entre os diversos componentes da tinta, assim como entre os componentes da tinta e o substrato em que a tinta é aplicada, e confere brilho à aplicação.

Existem diversos tipos de resinas disponíveis para tintas, sendo estas escolhidas de acordo com o uso pretendido. As tintas são classificadas de acordo com a natureza química da resina presente na formulação, que pode ser termoplástica (não existe reação de polimerização, cura; o polímero encontra-se previamente disperso e o filme de tinta é criado apenas por evaporação do solvente, ficando as cadeias poliméricas ligadas por forças de van der Waals) ou termoendurecível (há reação de polimerização para a criação do filme de tinta, para além da evaporação do solvente). Como exemplos de termoplásticas existem as resinas acrílicas e as de poli(vinil acetato) (PVA), e de termoendurecíveis as alquídicas, epóxis, de poliuretano e poliésteres. [16]

#### 2.3.2.4 Solventes

Um solvente corresponde a um líquido volátil nas condições normais de secagem que consegue dissolver a resina alvo sem reação química.[16] Este líquido, que também se pode denominar veículo, classifica o tipo de tinta conforme é utilizada água, designada tinta de base aquosa, ou diluente, tinta de base solvente.

Atualmente as tintas aquosas têm suplantado as tintas de base solvente, por um lado por questões ambientais, por outro pela qualidade do próprio produto, apresentando as tintas de base solvente odores associados a esses mesmos componentes. A título de exemplo, a venda de tintas de base aquosa, na Barbot - Indústria de Tintas S.A., corresponde a cerca de 95% das receitas totais da empresa, com as tintas de base solvente a totalizarem os restantes 5%.

#### 2.3.2.5 Aditivos

Um aditivo é uma qualquer substância que, quando adicionada em pequenas quantidades a um material de revestimento, altera uma ou várias propriedades do mesmo. A variedade de aditivos disponível no mercado é imensa, sendo alguns dos mais importantes os biocidas, catalisadores, modificadores de reologia, modificadores de superfície, reguladores de pH, dispersantes, molhantes, anti-espumas, anti-pele, entre outros. [16]

Estes poderão afetar a concentração de pigmentos em volume, PVC, que irá ser descrita na secção 2.4.2, mas normalmente a sua influência é desprezada.

## 2.4 Luz

### 2.4.1 Fenómenos luminosos: dispersão, absorção, reflexão, refração e difração

Os fenómenos luminosos listados no título baseiam-se na interação dos eletrões de uma substância com o campo eletromagnético da luz incidente, sendo de seguida explicados.

A absorção corresponde à energia que a matéria (tipicamente eletrões) retira da luz (fotões), transformando-a em energia interna, a qual é depois libertada sob a forma de calor. Esta está associada a comprimentos de onda da luz específicos de excitação dos eletrões, que varia de acordo com a natureza química da matéria, sendo então descrita pela equação de Lambert-Beer, Equação (1): [4]

$$A = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot d \quad (1)$$

em que  $A$  é a absorção,  $I$  é a intensidade da radiação que não é absorvida pelo meio,  $I_0$  é a intensidade da radiação incidente,  $\varepsilon$  é o coeficiente de absorção, dependente do comprimento de onda da luz incidente,  $\lambda$ ,  $c$  é a concentração de pigmento, normalmente em mol/L, e  $d$  é a distância percorrida pela luz no meio.

Em relação à dispersão luminosa, esta ocorre quando a direção da luz é alterada, independentemente da absorção de luz ou do quão elevada é esta alteração na sua direção, considerando-se totalmente dispersa quando as direções da luz dispersa se tornam

completamente aleatórias. Este é o fenômeno que permite a existência de materiais brancos, isto é, materiais que não absorvem no espectro de luz visível e que dispersam a luz. A quantidade de luz dispersa e, por consequência, a brancura é dependente da área de superfície por grama de material, já que esta é determinada pelo número de interfaces pelas quais a luz passa quando incide sobre o material.[17]

A junção da absorção com a dispersão luminosa é o que confere opacidade às tintas, ou seja, obscuração do substrato, sendo a obtenção de opacidade elevada mais difícil em tintas brancas. Em tintas brancas, a luz tem de ser dispersa no revestimento de volta para o olho humano para que este perceba essa cor sem atingir o substrato, enquanto que no caso da absorção o olho humano entende a “falta de cor” como sendo preto.

Quando o material não absorve mas também não dispersa luz torna-se transparente, pelo que a brancura de um material depende das suas características físicas e não tanto das suas características químicas.[17]

A velocidade de propagação da luz é dependente do meio em que se propaga, e o índice de refração de uma matéria-prima corresponde à razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz nessa matéria-prima. O índice de refração de algumas matérias-primas encontra-se na Tabela 1, verificando-se que o rutilo é a que tem o maior índice de refração. Esta propriedade é importante e determinante em todos os fenômenos luminosos.

Os três seguintes fenômenos: reflexão, refração e difração advêm todos da dispersão luminosa, e influenciam não só o brilho da tinta como a opacidade, propriedades que serão detalhadas nas secções 3.5.5 e 3.5.7.

Tabela 1 - Índices de refração de diversas matérias-primas

Pigmentos e cargas	Índice de refração	Veículos e meios	Índice de refração
Sílica	1,45-1,49	Vácuo	1,0000
Talco	1,57-1,59	Ar	1,0003
CaCO <sub>3</sub>	1,63	Água	1,3330
Litopone	1,84	Resina de PVA	1,47
Óxido de zinco	2,02	Resina vinílica	1,48
TiO <sub>2</sub> (anatase)	2,55	Resina acrílica	1,49
TiO <sub>2</sub> (rutilo)	2,73		

A reflexão corresponde à mudança de direção da luz na interface entre meios diferentes, no ângulo espelhado da sua incidência. A intensidade da luz refletida é dada pela equação de Fresnel (Equação (2)):

$$I_r = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (2)$$

em que  $I_r$  corresponde à intensidade da luz refletida, e  $n_1$  e  $n_2$  aos índices de refração do meio da luz incidente e do meio da luz refratada, respetivamente.

Já a refração corresponde à deflexão da luz quando esta atravessa a superfície entre dois meios com diferentes índices de refração, verificando-se pela equação de Snell (Equação (3)):

$$n_1 \cdot \sin \theta_1 = n_2 \cdot \sin \theta_2 \quad (3)$$

em que  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de incidência e de refração, respetivamente. Da equação (3) resulta o ângulo crítico no meio 1 ou 2 se se resolver a equação igualando  $\theta_2$  ou  $\theta_1$  a  $90^\circ$ , de modo a que  $\frac{n_2}{n_1} < 1$  ou  $\frac{n_1}{n_2} < 1$ .

Desta equação verifica-se que quanto maior for a diferença entre o índice de refração dos dois meios, maior será a diferença entre os ângulos de incidência e de refração, o que ajuda a justificar o elevado poder opacificante do  $TiO_2$  no meio em que está inserido (com  $n$  aproximadamente igual a 1,5). Existem estudos comparativos de tipos de revestimento de  $TiO_2$ , teóricos e práticos, que demonstram que estas propriedades da luz são determinantes na performance ótica das partículas de dióxido de titânio e de outros pigmentos. [9], [18]-[20]

Por último, a difração é um fenómeno de mudança de direção da luz que ocorre quando a luz passa **perto** de um objeto, ao invés da reflexão e da refração que ocorrem quando a luz **atinge** um objeto. Este efeito verifica-se devido à interação entre o campo eletromagnético de uma partícula e o campo eletromagnético da luz. A área em que este efeito ocorre é, deste modo, superior à área da seção da própria partícula, e é descrita pela teoria de Mie, mais completa, mas menos prática, ou pela teoria de Rayleigh, que se aplica para interações entre partículas de tamanho muito inferior ao do comprimento de onda da radiação incidente. Ambas as teorias se aplicam apenas a partículas esféricas.

Na verdade, de acordo com Winkler [4], a dispersão de Rayleigh é muito dependente do comprimento de onda, crescendo linearmente com o volume das partículas, mas sendo inversamente proporcional a  $\lambda^4$ , pelo que a luz azul, a 400 nm, é dispersa dez vezes com mais eficiência do que a vermelha, a 700 nm, para um mesmo volume de partícula.[17]

Como anteriormente referido, a dispersão da luz é dependente do tamanho de partícula. Verifica-se que, para o  $TiO_2$ , existem tamanhos de partícula ótimos diferentes para diferentes comprimentos de onda de luz, sendo que para diâmetros de partícula menores, a dispersão luminosa é mais eficiente para a luz com comprimentos de ondas menores. Deste modo, é necessário o uso de uma gama de tamanhos de partículas para o  $TiO_2$  de modo a que a luz seja dispersa de igual forma em todo o espetro de luz visível, tendo este sido determinado como estando entre 0,2 e 0,4  $\mu m$ , como se observa na Figura 6.

Devido a esta dependência é também possível identificar a existência de partículas de dióxido de titânio mais finas ou mais grossas. Isto verifica-se no *Carbon Black Undertone*, CBU,

onde se aplica uma tinta branca com corante preto e se comparam os tons azulados (correspondentes a  $TiO_2$  fino) e avermelhados ( $TiO_2$  grosso) com uma tabela de calibração. [17]

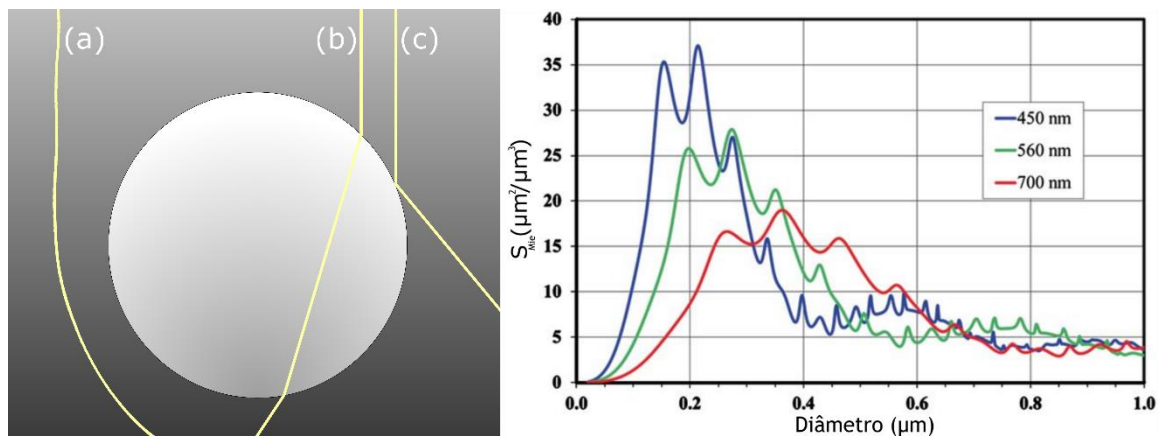


Figura 6 - Diagrama representativo de (a) difração, (b) refração e (c) reflexão da luz por uma partícula (à esquerda, original), e eficiência de Dispersão de Mie,  $S_{Mie}$ , do  $TiO_2$  a diferentes comprimentos de onda, corrigida com a relação entre o índice de refração do  $TiO_2$  e o comprimento de onda da luz incidente (à direita, [17])

Para além disto, mesmo que um pigmento de  $TiO_2$  se encontre com os tamanhos de partícula ideais, existe sempre a hipótese de este se reaglomerar, criando partículas de tamanho superior que afetam o brilho e a opacidade do pigmento original, ou de o volume disponível para a distribuição espacial do  $TiO_2$  reduzir com a introdução de cargas de tamanho relativo elevado. Deste modo, manter uma boa dispersão e espalhamento do  $TiO_2$  nas tintas é essencial para obter boa performance ótica, sendo isto possível através da dispersão mecânica, que quebra os aglomerados de maior dimensão, da estabilização, feita com dispersantes de impedimento estérico, eletroestático ou eletroestérico, [21] e do controlo da quantidade de cargas de tamanho superior ao das partículas de  $TiO_2$  adicionadas na formulação.

#### 2.4.2 PVC e dispersão luminosa dependente

A opacidade, apresentada na secção anterior, para além de ser dependente do tamanho das partículas e da qualidade da dispersão, é também dependente da quantidade de pigmento na tinta, que se pode descrever utilizando a concentração de pigmentos em volume, PVC, em vez da percentagem do mesmo na formulação.

Segundo a Norma ISO 4618:2014, o PVC corresponde à razão, expressa em percentagem, entre o volume total de pigmentos e/ou cargas e/ou outras partículas sólidas que não formem filme num produto, e o volume total de matéria não-volátil. Esta corresponde à equação (4), se desprezado o efeito das partículas sólidas dos aditivos:

$$PVC (\%) = \frac{V_P + V_C}{V_P + V_C + V_R} \quad (4)$$

em que  $V_P$  é o volume de pigmento,  $V_C$  é o volume de cargas e  $V_R$  o volume de resina.

O PVC apresenta maior importância na formulação de tintas porque uma camada de tinta aplicada é constituída por partículas que não formam filme (pigmentos e cargas) dispersos

numa matriz (ligante), e as propriedades dessa aplicação são dependentes da razão entre o volume das duas fases. [17]

Também de extrema importância é o PVC crítico, CPVC, que corresponde ao ponto em que o volume de resina adsorvido na superfície de cargas e pigmentos é igual ao volume total de resina na aplicação. As propriedades da tinta alteram radicalmente quando o PVC ultrapassa este ponto, sendo que o volume total de resina deixa de ser suficiente para a total cobertura dos restantes não-voláteis, e a aplicação perde resistência física. Neste tipo de tinta, matérias-primas com índices de refração superior a 1,6 apresentam um aumento de opacidade devido à introdução de poros de ar no filme, o que baixa o índice de refração do meio.

No caso do  $TiO_2$  tornar-se-ia natural dizer que quanto maior a sua quantidade na tinta, maior seria a opacidade da mesma. Isto, no entanto, não é bem verdade. Na realidade, devido à elevada proximidade entre pigmentos de  $TiO_2$ , a eficiência da dispersão luminosa diminui a partir de um certo valor de PVC de  $TiO_2$ , o que leva à diminuição da opacidade. A este efeito chama-se dispersão luminosa dependente, resultante da sobreposição dos volumes de dispersão luminosa das partículas, e é notável, por exemplo, para um PVC de titânio de cerca de 30%.

### 2.4.3 Fundamentos de colorimetria

Na indústria das tintas o sistema mais utilizado para a avaliação de uma cor do espectro visível é o sistema CIE Lab, adotado pela Comissão Internacional de Iluminação. Neste sistema é definido um espaço de cor tridimensional, em que um eixo  $a^*$  segue de verde para vermelho, um eixo  $b^*$  segue de azul para amarelo e um eixo  $L^*$  define a clareza. Neste eixo encontra-se o ponto acromático, ponto em que a intensidade da radiação recebida pelas células de cone do olho humano é igual para todos os três tipos de células de cone, e por esta razão não apresenta cor. [22]

Quanto mais afastada uma cor estiver do ponto acromático num plano  $a^*/b^*$ , maior será a saturação da cor, e quanto maior o seu valor de  $L^*$ , maior é a sua clareza, sendo que  $L^*$  varia entre 0 (preto) e 100 (branco).

Com este sistema é avaliada a refletância de um revestimento em todo o espectro de luz visível, sobre o qual incide luz com espectro determinado, proveniente de um iluminante standard  $CIE D_{65}$ , a um ângulo de  $10^\circ$ , e é deste modo obtida a sua cor no sistema CIE Lab.

Como referido anteriormente, a luz pode ser absorvida ou dispersa a diferentes comprimentos de onda, e por isso quando observamos um objeto, dependendo do espectro de luz que lhe é incidida, teremos diferentes percepções da cor do objeto. Esta é a razão pela qual é necessário definir um espectro de luz padrão, que é definido como o do iluminante  $D_{65}$  porque “o iluminante *standard CIE D<sub>65</sub>* deve ser usado em todos os cálculos colorimétricos que

necessitem uma representação da luz diurna, a menos que existam razões específicas que justifiquem o uso de um iluminante diferente”. [23]

Para a comparação de cores de tintas, é também usado o espaço de cor CIELab, já que dois pontos no espaço de cor CIELab têm uma diferença de cor,  $\Delta E$ , dada pela Equação (5):

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5)$$

em que  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$  são as diferenças entre as coordenadas correspondentes de cada ponto.

Independentemente da posição no espaço de cor, duas cores com  $\Delta E$  inferior a 1 parecem similarmente diferentes, pelo que esta propriedade é utilizada como termo de comparação entre tintas com aproximadamente a mesma cor. Caso se verifique que  $\Delta E < 1$  entre duas tintas com pequena variação de  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$  e  $\Delta b^*$ , a cor delas considera-se para todos os efeitos igual. [4]

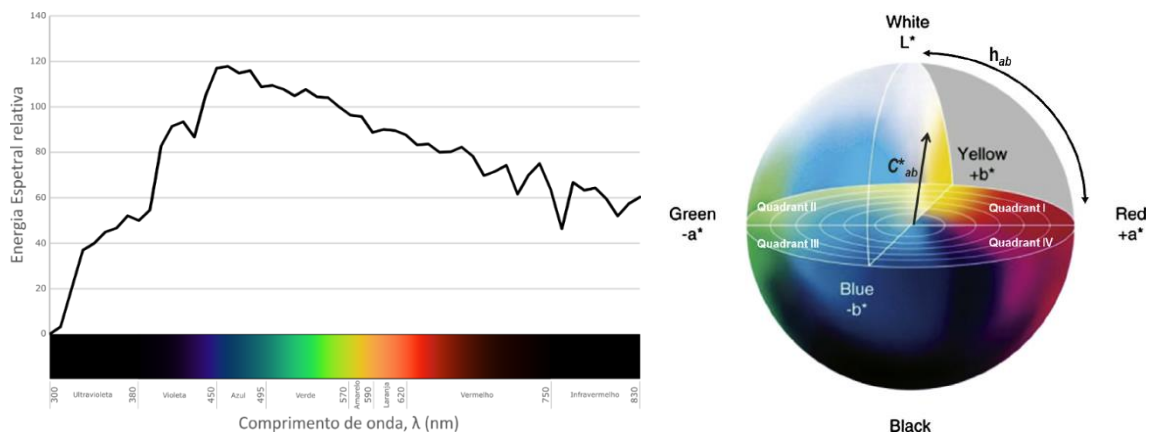


Figura 7 - Distribuição da energia espectral relativa do iluminante standard CIE D<sub>65</sub> (esquerda) e representação dos sistemas CIELab e CIELCh, adaptados de [24]-[26]



## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Listagem de Matérias-primas

A tinta original (padrão) em estudo corresponde a uma tinta mate total acrílica de base aquosa para aplicação em fachadas de edifícios, com elevada durabilidade e resistência a bactérias, leveduras, algas e fungos, sendo vendida na forma corada ou branca.

Nesta, cerca de 4,3% em massa corresponde a aditivos, entre os quais se encontram dispersantes, anti espumas, biocidas, espessantes e reguladores de pH, assim como solventes orgânicos. No restante da formulação encontram-se cargas, pigmentos, uma resina acrílica e água.

A tinta estudada apresenta um teor de sólidos em volume de 40,42% e um PVC de 49,76%, abaixo do CPVC, sendo essencial mantê-los constantes de modo a não alterar as propriedades da tinta.

De modo a possibilitar a substituição de  $TiO_2$  na formulação, foram selecionados 5 pigmentos e cargas passíveis de o substituírem na mesma, estando todos apresentados nas Tabela 2 e Tabela 3. De referir que o  $POp$ , que se encontra listado, já se encontrava na formulação padrão, no entanto foi também estudado de modo a verificar até que ponto pode ser utilizado na reformulação de uma tinta com menor custo e semelhantes propriedades.

Tabela 2 - Especificações técnicas de pigmentos e cargas opacificantes testados, indicadas pelos fornecedores

Designação	$TiO_2$	$POp$	$CaOp$	$TaOp$	$PCC$	$BaSO_4$
Natureza química	Solução de dióxido de titânio	Solução de polímero opacificante	Pó de carbonato de cálcio tratado com dióxido de titânio	Pó de talco com tratamento de superfície de dióxido de titânio	Pó de carbonato de cálcio precipitado	Pó de sulfato de bário sintético
Forma cristalina	rutilo	-	Romboédrica	-	Escalenoedra trigonal	-
Densidade ( $kg \cdot dm^{-3}$ )	2,1	0,65	Aprox. 2,8	3,2	2,73	4,5
Densidade das cargas ou pigmentos ( $kg \cdot dm^{-3}$ )	4,0	1,025	Aprox. 2,8	3,2	2,73	4,5
Teor de sólidos (%)	70	30	Min. 99,0	Min. 99	98,5	Min. 99
Tratamento de superfície	Sílica, alumina e tratamento orgânico	-	-	-	-	-

Tabela 3 - Especificações técnicas de pigmentos e cargas opacificantes testados, indicadas pelos fornecedores (continuação)

Designação	$TiO_2$	POp	CaOp	TaOp	PCC	$BaSO_4$
Brancura, Y	-	-	95,5±0,5	95	95,5	-
Parâmetros CIELab, L*/a*/b*	99,6 / - / -	-	98,8±0,3 / -0,40±0,10 / 1,65±0,10	98 / 0,1 / 0,15	-	Aprox. 99 / - / -
$D_{50}$ (µm)	0,405	-	1,0±0,1	0,65	-	0,7
$D_{98}$ (µm)	-	-	Aprox. 3	17	-	-
Área de superfície específica, BET (m <sup>2</sup> /g)	-	-	10,0±1,5	14,5	-	-
Absorção de óleo (mL/100g)	16,2	-	-	32	-	-
pH	7,9	7,5-9,0	-	8,5-9,5	-	Aprox. 9
Carbon Black Undertone	11,7	-	-	-	-	-

O dióxido de titânio encontrou-se em todos os casos sob a forma de *slurry*, tal como produzido pela Barbot. Neste, cerca de 70% em massa corresponde a pó de  $TiO_2$ , com 26% correspondentes a água e os restantes 4% a espessante, dispersante, solventes, aditivo anti espuma, regulador de pH e biocida. Como a percentagem em massa dos aditivos na formulação do *slurry* é muito baixa, as suas contribuições para as propriedades estudadas foram menosprezadas, uma vez que as mesmas também se encontram adicionadas à formulação das tintas criadas.

Para além das cargas e pigmentos acima referidos, foram também utilizadas duas outras cargas na formulação das tintas, listadas na Tabela 4, de modo a manter o PVC total constante

Tabela 4 - Especificações técnicas de cargas usadas, indicadas pelos fornecedores

Designação	SICC	Talco
Natureza química	Solução de carbonato de cálcio	Pó de talco
Densidade (kg·dm <sup>-3</sup> )	1,790	2,78
Densidade das cargas ou pigmentos (kg·dm <sup>-3</sup> )	-	2,78
Teor de sólidos (%)	70	97
Brancura, Ry (C/2°, DIN 53163) (%)	96	95
Parâmetros CIELab, L*/a*/b*	98/0,3/1,4	98/0/0,2
$D_{50}$ (µm)	5,7	8
$D_{98}$ (µm)	30	30
Área de superfície específica, BET (m <sup>2</sup> /g)	-	4,2
Absorção de óleo (g/100g)	-	44
pH	9,2	9

em todas as formulações. Estas correspondem a um *slurry* de carbonato de cálcio, *SICC*, e a um pó de talco.

### 3.2 Preparação das tintas

A preparação das tintas seguiu um padrão uniforme para todas as tintas formuladas, de acordo com os passos seguintes para a massa de formulação correspondente a 1 kg: adicionaram-se, numa caneca metálica, a água, os *slurries* de carbonato de cálcio e de titânio, e uma parte dos aditivos (excluindo o espessante, solventes e biocidas), e colocaram-se a dispersar durante 30 a 60 segundos, a uma velocidade de rotação baixa; pesou-se o espessante e adicionou-se o mesmo à caneca, deixando dispersar a 800 rpm durante 10 a 15 minutos; pesaram-se os pós do resto das cargas e pigmentos, que se adicionaram lentamente à solução, após completa incorporação do espessante, e se deixaram dispersar durante um período mínimo de 15 minutos, a 1000-1200 rpm; verificada uma boa dispersão, retirou-se a caneca do dispersor, adicionaram-se os solventes, os biocidas, o *POP* e finalmente a resina, e foi recolocada a caneca no dispersor para a mistura destes componentes, durante 5 minutos à velocidade suficiente para haver mistura completa sem incorporação de bolhas de ar.

Atendendo à possibilidade de acumulação de cargas eletrostáticas na tinta durante a dispersão, foi usada uma caneca metálica com ligação à terra de modo a tentar minimizar a probabilidade de tal acontecer.

### 3.3 Formulações das tintas com PVC e teor de sólidos em volume constante

A formulação de uma tinta é algo que necessita um know-how associado, já que a ordem em que se adicionam os seus constituintes, bem como o tempo e velocidade de rotação a que esta é sujeita durante a dispersão, podem influenciar algumas das propriedades da mesma.

Para se estudar a influência das cargas e pigmentos no rendimento, brilho e força corante da tinta acrílica é fundamental manter constantes as variáveis passíveis de adulterar os resultados das formulações criadas. Assim, as tintas foram formuladas de modo a que o PVC total, o teor de sólidos em volume e a percentagem em massa de aditivos em todas as formulações fossem constantes e iguais. Isto foi possível fazendo as alterações das cargas e pigmentos, substituintes do  $TiO_2$ , em PVC e não em percentagem de cada um na formulação, o que permitiu obter uma relação direta entre os sólidos de cada matéria-prima e as propriedades anteriormente referidas. O método pode facilitar ainda a previsão do aumento ou redução das referidas propriedades com matérias-primas análogas.

O teor de sólidos em volume corresponde ao volume de sólidos sobre o volume total de sólidos na formulação. No âmbito deste trabalho, optou-se por se manter o teor de sólidos em

volume constante em vez do teor de sólidos em massa para manter uniforme a análise das tintas em volume com o PVC. Para o cálculo do teor de sólidos teórico em volume das matérias-primas, usou-se a seguinte equação:

$$\Phi_{V,formulação}(\%) = 100\% \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \frac{\%W/W_i \cdot \Phi_i}{\rho_{sól,i}}}{\sum_{i=1}^n \frac{\%W/W_i}{\rho_{sl,i}}} \quad (6)$$

em que  $\Phi_{V,formulação}$  corresponde ao teor de sólidos em volume da formulação,  $\%W/W_i$  à percentagem em massa da matéria-prima  $i$  na formulação,  $\Phi_i$  ao teor de sólidos em massa da matéria-prima  $i$ ,  $\rho_{sól,i}$  à densidade dos sólidos da matéria-prima  $i$  em kg/dm<sup>3</sup> e  $\rho_{sl,i}$  à densidade da matéria-prima  $i$  em kg/dm<sup>3</sup>.

Nos casos em que não era conhecida a densidade dos sólidos na matéria-prima  $i$ , que pode ou não se encontrar em *slurry*, esta seria calculada segundo a seguinte equação:

$$\rho_{sól,i} = \frac{\Phi_i \cdot \rho_{sl,i} \cdot \rho_{líq,i}}{\rho_{líq,i} - \rho_{sl,i} \cdot (1 - \Phi_i)} \quad (7)$$

em que  $\rho_{sl,i}$  é a densidade da matéria-prima  $i$  em kg/dm<sup>3</sup> e  $\rho_{líq,i}$  é a densidade do líquido presente na matéria-prima  $i$  em kg/dm<sup>3</sup>. Caso este último seja desconhecido, é considerado que a matéria-prima tem como solvente a água (com densidade 1,0 kg/dm<sup>3</sup>).

Considerando que as propriedades de uma tinta variam com as cargas usadas na formulação, a substituição de matérias-primas foi limitada de acordo com a Tabela 5.

Tabela 5 - Limites definidos em PVC para as matérias-primas estudadas

Matéria-prima	PVC (%)	
TiO <sub>2</sub>	12,66	- 15,82
POp	0,90	- 7,20
CaOp	0	- 6,33
TaOp	0	- 6,33
PCC	0	- 9,49
BaSO <sub>4</sub>	0	- 6,33

Os limites foram definidos de maneira arbitrária, tendo como base a natureza química de cada uma das matérias-primas. Estabeleceram-se em 2 a 3 vezes a redução de 20% de PVC de TiO<sub>2</sub> na formulação inicial, sendo que para o POp este limite ficou centrado no PVC do mesmo na formulação padrão.

Os PVCs de *Slurry* de CaCO<sub>3</sub> e de talco foram alterados de modo a que a razão entre estes nas formulações fosse constante, sendo-lhes retirada a quantidade correspondente de matérias-primas de substituição análogas de modo a minimizar alterações de propriedades não estudadas das tintas. Assim, assumiram-se as seguintes restrições para o PVC total:

$$0,7728 \cdot PVC_{TiO_2} + 0,7728 \cdot PVC_{POp} + PVC_{CaOp} + PVC_{PCC} + 0 \cdot PVC_{TaOp} + 0,7728 \cdot PVC_{BaSO_4} + PVC_{SiCC} + 0 \cdot PVC_{Talco} = 0,3845 \quad (8)$$

$$PVC_{TiO_2} + PVC_{POp} + PVC_{CaOp} + PVC_{PCC} + PVC_{TaOp} + PVC_{BaSO_4} + PVC_{SiCC} + PVC_{Talco} = 0,4976 \quad (9)$$

Sendo 0,4976 correspondente ao PVC total das formulações e 0,7728 correspondente à razão em  $PVC_{SiCC}$  na formulação padrão. Está implícito que a razão de  $PVC_{Talco}$  é  $(1 - 0,7728) = 0,2272$  na formulação padrão, e que  $0,3845 = 0,7728 \cdot 0,4976$ .

Para encontrar a quantidade de água necessária para manter o teor de sólidos constante, foi utilizada a ferramenta *Solver* incluída no *Microsoft Excel*, definindo como objetivo o teor de sólidos e como variável a percentagem em massa de água na formulação. As restantes percentagens em massa de cada um dos componentes na formulação foram calculadas automaticamente com base neste valor.

### 3.4 Design de experiências

O design de experiências, DOE, corresponde a um método de planeamento e execução de análise estatística em que se pretende quantificar os principais efeitos de - e interações entre - variáveis numa propriedade, reduzindo o número total de experiências a realizar e possíveis fatores de erro externos. [24]-[26]

A aplicação do Design de experiências foi feita recorrendo ao Software estatístico *JMP* 7. No módulo *DOE > Custom Design* foram especificados o número e tipo de fatores a utilizar, assim como possíveis restrições associadas ao problema e limites de resposta dos fatores. De seguida foi especificado o número de experiências total a realizar de acordo com o critério do utilizador, o qual tem um valor mínimo apresentado pelo próprio programa.

Daqui resultou um gráfico com a variação esperada para os valores utilizados e uma tabela correspondente às experiências a realizar, cuja ordem pode ser tornada aleatória para despistar erros associados ao agrupamento de resultados e cujas variáveis podem ser alteradas para substituir experiências impraticáveis.

### 3.5 Propriedades do produto

#### 3.5.1 Grau de Dispersão

Conhecer o grau de dispersão das matérias-primas durante a dispersão dos pigmentos e cargas, bem como após o produto acabado, é importante de modo a prever a boa ou má dispersão destes, que se traduz na textura final da tinta. Para tal é utilizada uma régua de dispersão (Figura 8).

Nesta coloca-se a tinta ou líquido de teste na base mais funda, e movimenta-se uma rasoura orientada perpendicularmente à superfície ao longo da fenda que esta apresenta,

registrando o local em que se forma o primeiro sulco das partículas lá presentes e o correspondente tamanho delas. [27]

Nas experiências realizadas foi usada uma régua de 5 a 50  $\mu\text{m}$  e outra de 5 a 100  $\mu\text{m}$ , ambas à escala de 5  $\mu\text{m}$ .

É importante observar que este valor depende do rigor da observação do utilizador, estando-lhe assim associado erro humano.



Figura 8 - Exemplos de régua de dispersão, com as respectivas rasouras

### 3.5.2 Teor de sólidos em massa

O teor de sólidos em massa (ou resíduo sólido) indica a quantidade total de sólidos presente numa formulação. Para determiná-lo recorreu-se ao método fornecido pela Barbot, a seguir descrito.

Um prato de metal previamente seco e livre de impurezas é colocado no analisador de sólidos HB43-S da METTLER TOLEDO, que funciona como balança e estufa. A sua massa é tarada, e nele são pesadas  $2,0 \pm 0,1$  g da amostra a analisar, tendo o cuidado de retirar de seguida o prato e de espalhar a amostra uniformemente sobre o mesmo, de modo a reduzir a probabilidade de a amostra ficar parcialmente seca.



Figura 9 - Analisador de sólidos HB43-S da METTLER TOLEDO, aparelho utilizado para a determinação do teor de sólidos das tintas

O prato é colocado de volta no aparelho, que inicia então a secagem a  $150^{\circ}\text{C}$  durante 15 minutos. Após esse tempo, o aparelho (estufa) faz o cálculo descrito na equação (10) e apresenta diretamente o resultado final do teor de sólidos,

$$\Phi (\%) = \frac{M_s}{M_a} \cdot 100\% \quad (10)$$

sendo que  $M_a$  corresponde à massa total da amostra, e  $M_s$  corresponde à massa total da amostra após secagem.

### 3.5.3 Densidade

A densidade da amostra é obtida utilizando um picnómetro de aço inoxidável de volume conhecido a determinada temperatura. Pesa-se o mesmo vazio e completamente limpo, enche-se com o líquido a analisar, cuidadosamente para não formar bolhas, isto é, espaços vazios no interior do recipiente, e coloca-se a tampa. Retira-se o excesso de amostra que saia pelo orifício da mesma, verificando-se que o picnómetro se encontra cheio com a amostra até à superfície da tampa, e pesa-se de novo o picnómetro.

A densidade (kg/L) é então calculada a partir da seguinte equação:

$$\rho = \frac{M_{p,c} - M_{p,v}}{V_p} \quad (11)$$

em que  $M_{p,c}$  é a massa do picnómetro cheio de amostra (g),  $M_{p,v}$  é a massa do picnómetro vazio (g) e  $V_p$  é o volume do picnómetro (ml).

A densidade calculada por este método deve ser determinada com a amostra e o picnómetro à temperatura que este indica no rótulo caso seja necessária uma maior precisão. No entanto isto não é necessário nem prático do ponto de vista experimental, pelo que a temperatura não foi tida em conta na determinação desta propriedade e as tintas foram analisadas à temperatura do laboratório.

### 3.5.4 pH

O valor de pH de uma amostra corresponde ao cologaritmo na base 10 da concentração de iões H<sup>+</sup> em solução.

Manter um valor de pH adequado é essencial para o bom desempenho da emulsão, agentes dispersantes e espessantes, sendo normalmente superior a 8,0 numa formulação. Como este trabalho se baseia na substituição de TiO<sub>2</sub> por outras cargas, este parâmetro teve pouca influência no trabalho, tendo sido apenas utilizado como parâmetro de controlo.

A determinação do pH foi realizada através do uso de um eléctrodo de pH comum, introduzido na amostra depois de limpo com água desionizada e seco, e lido o valor de pH correspondente no aparelho a ele acoplado.

### 3.5.5 Opacidade

A Opacidade, análoga à razão de contraste, segundo a Norma ASTM D 2805,[4] corresponde à razão entre a refletividade de uma aplicação feita sobre um substrato negro e a refletividade dessa mesma aplicação sobre um substrato branco, segundo a equação seguinte:

$$Op = \frac{R_P}{R_B} \quad (12)$$

em que  $R_p$  é a refletividade sobre o substrato preto e  $R_B$  é a refletividade sobre o substrato branco.

Para ter essa diferença são utilizadas cartas de contraste, que apresentam essas mesmas superfícies já definidas (ver Figura 10). [28]

É feita uma aplicação da amostra à espessura desejada sobre uma carta de contraste com revestimento repelente Leneta forma 2A, que é seca completamente antes de prosseguir.

No âmbito deste trabalho, as amostras foram secas numa sala de temperatura e humidade controladas,  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  respetivamente, durante um período mínimo de 24h.

Passado esse período, as refletividades sobre o lado branco e negro, nesta ordem, são lidas utilizando um espectrofotómetro, que faz a leitura da refletividade da amostra no espectro de luz visível, quando incidida com luz do tipo  $D_{65}$  a um ângulo de  $10^\circ$ .

A abertura utilizada no aparelho foi de 3 cm de diâmetro, e fez-se um mínimo de 3 leituras em cada um destes dois lados da carta, em zonas da carta diferentes.

O software *DataColor* do espectrofotómetro apresenta de imediato o valor da opacidade correspondente à amostra. [28]



Figura 10 - Carta de contraste utilizada em todas as aplicações para determinação da opacidade, adaptada de [30]

### 3.5.6 Rendimento

O rendimento de uma tinta corresponde à superfície, em  $\text{m}^2$ , que se consegue cobrir totalmente com 98% de opacidade, por litro de tinta usado. Segundo [29], este deve ser, no mínimo, superior a  $6 \text{ m}^2/\text{L}$ , mas como a tinta estudada é indicada para paredes exteriores este valor foi usado apenas como valor de referência.

Para determinar este valor, começa-se por determinar o teor de sólidos em massa e a densidade da tinta a analisar. De seguida, são pesadas 3 cartas de contraste iguais com revestimento impermeabilizante, previamente climatizadas na sala de controlo com temperatura e humidade controladas,  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e  $50 \pm 5\%$  respetivamente.

É cortado, com um X-ato, um quadrado de  $6 \times 6 \text{ cm}$  no centro de cada carta, na interface entre os lados preto e branco, de modo a reduzir erros associados à diferença de massa entre os dois lados, de seguida pesados. Estes valores servirão de base para o cálculo da massa de um quadrado de  $6 \times 6 \text{ cm}$  vazio dada a massa da carta vazia.



De seguida são feitas, no mínimo, 6 aplicações da tinta em cartas de contraste do mesmo tipo, previamente pesadas, a 3 espessuras húmidas diferentes, cada uma das quais com uma réplica. As aplicações são feitas com aplicadores do tipo retangular para que a superfície seja o mais homogénea possível, num aplicador automático com prato de sucção a vácuo, à velocidade de aproximadamente 1 cm/s.

Estudos anteriores referem valores de espessura húmida máximos de 150 µm. [30] Na execução deste trabalho observou-se, no entanto, que a esta espessura o erro associado à medição da opacidade é muito elevado. Por este motivo utilizaram-se as espessuras húmidas de 150 µm, 250 µm e 400 µm para a determinação do rendimento. Note-se, contudo, que estas espessuras foram as mais indicadas para esta tinta, mas que tal poderá não ser verdade para tintas de outro tipo, nas quais as espessuras para obter opacidade de 98% podem não se encontrar no intervalo 150-400 µm. Assim, o intervalo deverá ser ajustado conforme a análise a realizar.

Cada carta de contraste com tinta aplicada é reservada na sala de controlo durante um mínimo de 24h e um máximo de 48h. Passado este período, a opacidade da aplicação é lida, e é feito o corte de um quadrado de 6x6 cm no centro da carta, conforme atrás descrito, com o auxílio de um X-ato.

O quadrado de 6x6 cm com tinta seca é então pesado e a sua massa anotada. Com estes valores, calcula-se a massa do filme de tinta seco segundo a Equação (13):

$$M_{q,f} = M_{q,a} - M_{c,i} \cdot \frac{\bar{M}_{q,v}}{\bar{M}_c} \quad (13)$$

em que  $M_{q,f}$  corresponde à massa do quadrado de filme de tinta seco,  $M_{q,a}$  à massa do quadrado de 6x6 cm da aplicação,  $M_{c,i}$  à massa da carta antes da aplicação,  $\bar{M}_{q,v}$  à massa média dos quadrados de 6x6 cm sem tinta aplicada e  $\bar{M}_c$  à massa média das 3 cartas sem tinta.

Determinada esta massa, e em conjunto com a densidade e o teor de sólidos em massa, calcula-se a espessura húmida efetiva aplicada, de acordo com a seguinte equação:

$$H = M_{q,f} \cdot \frac{10^4}{\rho \cdot \Phi \cdot 36} \quad (14)$$

em que  $H$  é a espessura húmida aplicada (µm),  $M_{q,f}$  é a massa do quadrado de filme (g),  $\rho$  é a densidade da tinta (g/cm<sup>3</sup>),  $\Phi$  é o teor de sólidos em massa da tinta, 36 é a área correspondente ao corte (cm<sup>2</sup>), e 10<sup>4</sup> é o fator de conversão para obter a espessura húmida em µm.

Com os 6 valores de opacidade e espessura húmida é traçada uma curva de opacidade que, segundo [31], pode ser descrita segundo as seguintes equações:

$$Op (\%) = 100\% \cdot \frac{H}{\alpha \cdot H + \beta} \quad (15)$$

$$Op (\%) = 100\% \cdot \gamma \cdot \exp\left(-\frac{\delta}{H}\right) \quad (16)$$

em que  $Op$  é a opacidade e  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  são constantes específicas da mesma tinta. Para encontrar estas constantes, foi utilizado o módulo de equações não lineares disponível no software de estatística *Minitab 17*, que fornece o desvio padrão destas constantes e o valor de  $S$ , que corresponde à distância mínima média entre os pontos experimentais e a curva. Este valor é um melhor indicador do que  $R^2$ , que não deve ser usado como indicador para equações não lineares. [32], [33]

Obtida a equação da curva, determina-se a espessura húmida correspondente à opacidade de 98%, e com esta o rendimento de acordo com a seguinte equação:

$$R = \frac{10^3}{H(Op = 98\%)} \quad (17)$$

em que  $R$  é o rendimento da tinta ( $m^2/L$ ) e  $10^3$  é o fator de conversão de  $\mu m^2/\mu m^3$  para  $m^2/dm^3$ .

### 3.5.7 Brilho

O brilho corresponde à luz refletida por uma amostra quando lhe é incidida luz a um determinado ângulo. Este é determinado para os ângulos de incidência de 20°, 60° e 85°, recorrendo a um brilhômetro, neste caso um brilhômetro *BYK micro-TRI-gloss*.



Figura 11 - Modelo do brilhômetro utilizado para a leitura dos brilhos a 20°, 60° e 85° (2)

Para a determinação do brilho é feita uma aplicação da amostra a analisar em carta de contraste a 150  $\mu m$ , que é deixada secar a temperatura e humidade controladas. O brilho nos 3 ângulos de incidência é então medido 3 vezes, em locais diferentes da amostra aplicada no lado preto da carta de contraste, sendo o resultado final a média destes valores.

Durante a determinação do brilho, deve-se evitar a esfrega da superfície a analisar devido ao decorrente aumento do brilho, que adultera os resultados da aplicação.

### 3.5.8 Força corante

A força corante é um indicador da quantidade de pigmento branco que se deve adicionar a uma amostra para que esta fique com cor igual à de um padrão. Caso esta seja inferior à do padrão, o pigmento branco (ou mistura de pigmentos) que a amostra tem em solução atua com maior intensidade no aumento da brancura da tinta, e vice-versa. Para determinar a força corante foi utilizado o método da Barbot, a seguir descrito.

Primeiro foi definido o padrão de comparação, correspondente à tinta em estudo, que segue o método de preparação de todas as amostras.

Numa lata previamente tarada é adicionada a massa de tinta correspondente a 200 mL. Feito isto, são adicionadas à lata 40 unidades de corante azul, corante padrão utilizado pela Barbot, e esta é fechada e colocada num misturador giroscópico durante 5 minutos.

São feitas aplicações a 150 µm do padrão e das amostras já finalizados em cartas de contraste, que se colocam a secar a temperatura e humidade controladas durante 24 h. Após este período são medidas as refletividades na zona branca das cartas num espectrofotómetro.

O software do espectrofotómetro, *DataColor*, apresenta de imediato a força corante correspondente a cada uma das amostras, de acordo com a equação descrita em [34]. O comprimento de onda utilizado nesta equação é selecionado automaticamente pelo software, e a força corante do padrão é 100, tal como recomendado também em [34].

### 3.5.9 Rubout

O *rubout* é um teste importante que visa encontrar incompatibilidades entre pigmentos e cargas, que se demonstram em fenómenos denominados *flooding* e *floating*, demonstrados na Figura 12.

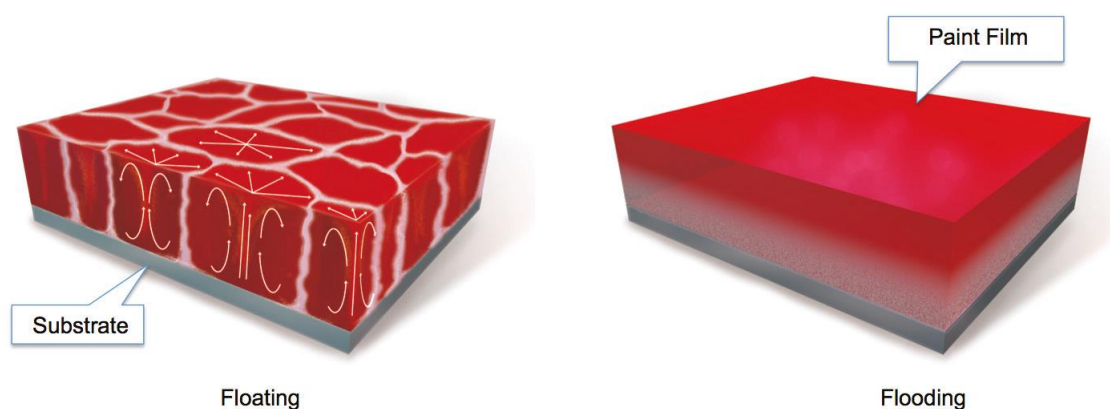


Figura 12 - Ilustração dos fenómenos de *floating* e de *flooding*, evidenciando a incompatibilidade entre um corante vermelho e a tinta

Para o fazer, aquando da aplicação da tinta com pigmento azul ou outro, e após secagem parcial desta aplicação, tenta-se esmagar e espalhar melhor a aplicação com movimentos circulares numa zona branca da carta com um dedo limpo e seco.

Uma amostra apresenta *rubout* se após este processo se notar uma diferença notável entre a cor da aplicação e a da zona de esfrega, com  $\Delta E$  maior que 1.



## 4 Resultados

### 4.1 Design de experiências para a tinta acrílica

O estudo realizado começou pelo design das experiências a concretizar, tal como descrito na secção 3.4, para a criação de um modelo de superfície de resposta de mistura que representasse a forma como o rendimento e opacidade, o brilho e a força corante variam conforme a alteração da quantidade de cargas e pigmentos na formulação. Para tal, definiu-se o limite máximo de substituição de  $TiO_2$  que se poderia fazer à formulação padrão em 20% em PVC. Com este valor, definiram-se as restantes substituições, conforme descrito na Tabela 5.

Criou-se um design de experiências com base num modelo de mistura de PVCs das cargas e pigmentos, excluindo o *SLCC* e o talco, por se considerar que, sendo cargas, não teriam impacto significativo nas propriedades estudadas das tintas, ao contrário das restantes matérias-primas do estudo. Deste modo reduziu-se o número de experiências a realizar, que aumenta exponencialmente com o número de variáveis em estudo.

De qualquer modo, este modelo de design de experiências resultou na seguinte tabela de formulações, com um total de 21 tintas necessárias para a criação de um modelo quadrático.

Tabela 6 - PVCs resultantes do design de experiências, utilizando um modelo de mistura

Tinta	$PVC_{TiO_2}$	$PVC_{POP}$	$PVC_{CaOp}$	$PVC_{PCC}$	$PVC_{TaOp}$	$PVC_{BaSO_4}$	$PVC_{SLCC}$	$PVC_{Talco}$
1	12,66%	0,90%	0,00%	0,00%	6,33%	6,33%	23,08%	0,46%
2	12,66%	0,90%	6,33%	9,49%	0,00%	0,00%	12,15%	8,23%
3	12,66%	0,90%	6,33%	9,49%	6,33%	6,33%	7,26%	0,46%
4	12,66%	0,90%	6,33%	0,00%	0,00%	6,33%	16,75%	6,79%
5	12,66%	0,90%	6,33%	0,00%	6,33%	0,00%	21,64%	1,90%
6	12,66%	0,90%	0,00%	9,49%	6,33%	0,00%	18,48%	1,90%
7	12,66%	7,20%	0,00%	9,49%	0,00%	6,33%	8,72%	5,36%
8	12,66%	7,20%	0,00%	0,00%	6,33%	0,00%	23,10%	0,47%
9	12,66%	7,20%	6,33%	0,00%	0,00%	0,00%	16,77%	6,80%
10	12,66%	7,20%	6,33%	0,00%	5,36%	6,33%	11,88%	0,00%
11	12,66%	7,20%	6,33%	9,49%	6,33%	0,00%	7,28%	0,47%
12	15,01%	7,11%	1,13%	9,35%	3,80%	6,32%	5,99%	1,05%
13	15,82%	0,90%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	25,53%	7,51%
14	15,82%	0,90%	0,00%	9,49%	0,00%	6,33%	11,15%	6,07%
15	15,82%	0,90%	4,70%	3,92%	5,92%	6,30%	12,04%	0,16%
16	15,82%	0,90%	5,76%	6,66%	6,33%	0,00%	13,11%	1,18%
17	15,82%	3,20%	6,33%	0,59%	1,17%	0,00%	16,83%	5,82%
18	15,82%	6,77%	6,33%	8,56%	0,00%	4,91%	2,31%	5,06%
19	15,82%	7,20%	0,00%	0,00%	0,00%	6,33%	15,77%	4,64%
20	15,82%	7,20%	0,00%	9,49%	0,00%	0,00%	11,17%	6,08%
21	15,82%	7,20%	3,93%	2,12%	5,68%	0,00%	14,61%	0,40%

Daqui resultam diferentes equações-modelo que serão analisadas nas secções seguintes.

## 4.2 Propriedades do produto acabado

### 4.2.1 Opacidade e Rendimento

Inicialmente seria apenas estudado o rendimento e não a opacidade a uma espessura fixa. No entanto, devido a algumas contradições nos resultados, ambos serão aqui analisados. A opacidade será avaliada à espessura aplicada constante de 250 µm, seguindo as regras do estudo científico: aplicação feita sempre com o mesmo tipo de aplicador e sobre o mesmo tipo de carta de contraste.

O resultado da regressão não linear destas tintas está apresentado na Tabela 7. Em relação às curvas de opacidade destas tintas, é apenas apresentado o resultado das estimativas dos parâmetros das equações (15) e (16), do desvio padrão de cada estimativa,  $\sigma_{est}$ , e o valor de S.

Tabela 7 - Parâmetros dos modelos descritos pelas equações (15) e (16), rendimento para a opacidade de 98% obtido pela equação (16), e opacidade à espessura húmida aplicada de 250 µm

Tinta	Modelo da Equação (15)					Modelo da Equação (16)					Rendimento para $H(98\%)$ (m <sup>2</sup> /L)	Opacidade a 250 µm (%)
	$\alpha$	$\sigma_{est,\alpha}$	$\beta$	$\sigma_{est,\beta}$	S	$\gamma$	$\sigma_{est,\gamma}$	$\delta$	$\sigma_{est,\delta}$	S		
Padrão	5,45	0,31	0,9869	0,0019	$1,31 \cdot 10^{-3}$	1,0128	0,0018	5,36	0,30	$1,29 \cdot 10^{-3}$	6,15	98,18%
1	7,58	0,25	0,9784	0,0017	$1,29 \cdot 10^{-3}$	1,0211	0,0016	7,40	0,24	$1,25 \cdot 10^{-3}$	5,56	97,67%
2	7,54	0,19	0,9811	0,0014	$1,12 \cdot 10^{-3}$	1,0182	0,0014	7,33	0,19	$1,10 \cdot 10^{-3}$	5,22	97,19%
3	6,44	0,18	0,9816	0,0013	$1,19 \cdot 10^{-3}$	1,0179	0,0013	6,29	0,17	$1,13 \cdot 10^{-3}$	6,03	97,71%
4	8,32	0,30	0,9783	0,0022	$1,80 \cdot 10^{-3}$	1,0211	0,0020	8,08	0,27	$1,69 \cdot 10^{-3}$	5,08	96,96%
5	6,93	0,14	0,9807	0,0010	$7,93 \cdot 10^{-4}$	1,0189	0,0010	6,77	0,13	$7,57 \cdot 10^{-4}$	5,75	97,51%
6	6,71	0,18	0,9795	0,0012	$1,18 \cdot 10^{-3}$	1,0202	0,0012	6,58	0,17	$1,13 \cdot 10^{-3}$	6,11	97,82%
7	5,79	0,16	0,9848	0,0011	$9,08 \cdot 10^{-4}$	1,0148	0,0010	5,67	0,15	$8,47 \cdot 10^{-4}$	6,15	98,31%
8	5,42	0,34	0,9846	0,0021	$1,93 \cdot 10^{-3}$	1,0152	0,0021	5,32	0,32	$1,87 \cdot 10^{-3}$	6,62	98,70%
9	5,34	0,15	0,9867	0,0010	$8,84 \cdot 10^{-4}$	1,0130	0,0010	5,23	0,14	$8,84 \cdot 10^{-4}$	6,33	98,40%
10	4,60	0,22	0,9866	0,0015	$1,39 \cdot 10^{-3}$	1,0132	0,0014	4,53	0,21	$1,33 \cdot 10^{-3}$	7,36	98,90%
11	4,88	0,35	0,9853	0,0022	$1,94 \cdot 10^{-3}$	1,0145	0,0022	4,80	0,33	$1,89 \cdot 10^{-3}$	7,20	98,91%
12	4,81	0,26	0,9852	0,0017	$1,48 \cdot 10^{-3}$	1,0146	0,0017	4,73	0,25	$1,44 \cdot 10^{-3}$	7,34	98,87%
13	7,14	0,48	0,9815	0,0033	$2,74 \cdot 10^{-3}$	1,0179	0,0032	6,94	0,46	$2,67 \cdot 10^{-3}$	5,46	97,90%
14	6,08	0,41	0,9842	0,0028	$2,38 \cdot 10^{-3}$	1,0153	0,0027	5,93	0,39	$2,33 \cdot 10^{-3}$	5,97	98,12%
15	5,61	0,26	0,9834	0,0018	$1,58 \cdot 10^{-3}$	1,0162	0,0017	5,49	0,24	$1,52 \cdot 10^{-3}$	6,61	98,53%
16	5,33	0,12	0,9842	0,0008	$6,77 \cdot 10^{-4}$	1,0155	0,0007	5,22	0,10	$6,25 \cdot 10^{-4}$	6,81	98,58%
17	4,96	0,37	0,9859	0,0025	$2,12 \cdot 10^{-3}$	1,0138	0,0024	4,87	0,36	$2,08 \cdot 10^{-3}$	6,97	98,73%
18	3,62	0,10	0,9910	0,0006	$4,84 \cdot 10^{-4}$	1,0089	0,0006	3,57	0,10	$4,73 \cdot 10^{-4}$	8,13	98,85%
19	4,37	0,22	0,9887	0,0015	$1,36 \cdot 10^{-3}$	1,0110	0,0015	4,29	0,21	$1,33 \cdot 10^{-3}$	7,27	98,73%
20	4,56	0,09	0,9875	0,0006	$4,95 \cdot 10^{-4}$	1,0123	0,0006	4,48	0,08	$4,71 \cdot 10^{-4}$	7,24	98,69%
21	3,57	0,20	0,9896	0,0012	$8,66 \cdot 10^{-4}$	1,0103	0,0012	3,53	0,19	$8,51 \cdot 10^{-4}$	8,61	99,10%

Comparando os valores de S de ambas as equações, verifica-se que para a maioria das tintas analisadas a Equação (16) correlaciona melhor os resultados do que a (15), pelo que foi

a usada no cálculo do rendimento. O rendimento resultante do uso da equação (16) encontra-se também na Tabela 7. Verifica-se que este varia entre 5,08 m<sup>2</sup>/L e 8,61 m<sup>2</sup>/L, e que a tinta padrão se encontra abaixo da média. No entanto, alguns destes valores contradizem os valores encontrados para a espessura de 250 µm.

Como se observa na Figura 13, apesar de as tintas serem aplicadas à mesma espessura, com o mesmo aplicador e tipo de carta, existem diversas tintas em que o rendimento calculado varia muito, embora a opacidade dessas mesmas tintas se mantenha constante. Isto dever-se-á ao facto de o rendimento ter em conta não só a opacidade, mas também o teor em sólidos e a densidade da tinta.

No entanto, pode-se verificar que o uso do rendimento como variável de comparação entre tintas diferentes, apesar de teoricamente ser o mais correto, está mais afetado de erro. Este deverá estar associado a diferentes fatores de erro, entre os quais:

- A possível existência de bolhas de ar e/ou aglomerados aquando da medição da densidade das tintas e aquando das suas aplicações;
- A falta de controlo de temperatura durante a medição da densidade, sendo esta feita à temperatura do laboratório;
- A possível não-conformidade de alguma matéria-prima com a sua especificação fornecida na ficha técnica;
- O uso de um número insuficiente de pontos para a obtenção das curvas de opacidade das diversas tintas.

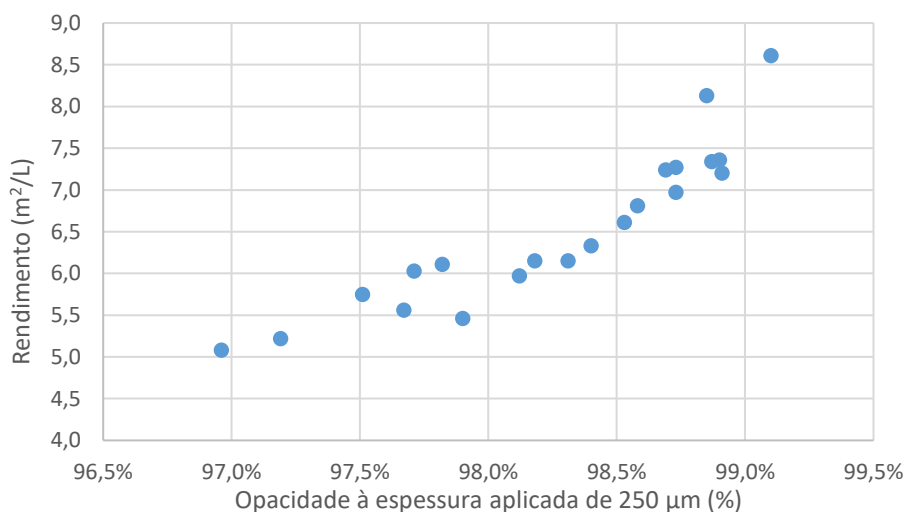


Figura 13 - Rendimento em função da opacidade das tintas 1 a 21 e da tinta padrão

Considerou-se assim que, em análises e/ou estudos futuros, deverá ser utilizado outro parâmetro de otimização que não o rendimento. Sugere-se a utilização da opacidade a uma espessura fixa ou, eventualmente, da opacidade e do rendimento conjuntos como possíveis parâmetros de otimização.

Obtidos estes valores para as tintas 1 a 21, procedeu-se à criação do modelo matemático que melhor se ajusta aos resultados. Começou-se pelo uso de um modelo de regressão linear múltipla, *MLR*, com todas as cargas e pigmentos envolvidos visto que em [35] se demonstra que este funciona bem para a previsão da opacidade e do brilho.

Os resultados deste ajuste às cargas e pigmentos desdobrados não foram, no entanto, apresentados por não mostrarem relevância, devido ao elevado erro dos parâmetros resultantes que mostram valores de fator de inflação da variância, VIF, superiores a 10 (na ordem dos milhares). O valor de VIF de uma estimativa deve estar entre 1 (o valor mais baixo possível) e 5. Pode ainda encontrar-se entre 5 e 10, sendo 10 o limite máximo recomendado, mas aí as estimativas estarão muito influenciadas de erro. [25]

Foi também testado o mesmo modelo com ordenada na origem, mas também este apresenta valores erróneos tanto para a opacidade como para o rendimento.

Deste modo os PVCs de *SICC* e talco foram agrupados numa única variável, PVC Cargas, que corresponde à soma destes dois, e ignorou-se a ordenada na origem. O agrupamento impede a obtenção das contribuições individuais do talco e do *SICC*, mas facilita a criação do modelo pela diminuição de variáveis em jogo. Daqui resultam os seguintes valores para as equações de opacidade a 250  $\mu m$  e de rendimento.

Tabela 8 - Estimativas dos fatores da equação MLR para a opacidade a 250  $\mu m$

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob >  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	1,0510	0,0104	101,5	<0,0001*	4,75
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	1,0270	0,0053	194,8	<0,0001*	1,87
$PVC_{CaOp}/0,37771$	0,9737	0,0053	183,9	<0,0001*	2,02
$PVC_{PCC}/0,37771$	0,9706	0,0038	257,7	<0,0001*	2,01
$PVC_{TaOp}/0,37771$	0,9994	0,0054	184,7	<0,0001*	1,91
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	0,9687	0,0052	188,1	<0,0001*	1,69
$PVC_{Cargas}/0,37771$	0,9678	0,0017	579,8	<0,0001*	3,82

Tabela 9 - Estimativas dos fatores da equação MLR para o rendimento

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob >  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	8,432	4,140	2,037	0,0597	4,75
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	1,870	2,108	0,887	0,3891	1,87
$PVC_{CaOp}/0,37771$	7,692	2,116	3,635	0,0024*	2,02
$PVC_{PCC}/0,37771$	6,602	1,506	4,385	0,0005*	2,01
$PVC_{TaOp}/0,37771$	8,730	2,163	4,035	0,0011*	1,91
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	8,306	2,059	4,034	0,0011*	1,69
$PVC_{Cargas}/0,37771$	6,336	0,667	9,495	< 0,0001*	3,82

Por ordem de contribuição para a opacidade, observa-se que o  $TiO_2$  é o maior responsável pelo aumento da mesma, seguido do *POp*, *TaOp*, *CaOp*, *PCC*,  $BaSO_4$  e finalmente das cargas. É importante notar-se que o *POp*, tal como descrito na literatura, ajuda à melhor dispersão do  $TiO_2$ , o que justifica o facto de este ser o melhor substituinte, apesar do baixo índice de refração do *POp* quando comparado com as outras matérias-primas.

Em relação ao rendimento, observa-se que a relação com o PVC, apesar de existir, está muito influenciada de erro, sendo o erro padrão de cada estimativa da mesma ordem de magnitude que a própria estimativa. Torna-se desta maneira difícil prever o rendimento de uma tinta criada.



O próprio termo do *POp* não deveria ser utilizado devido à razão do t de Student, que mostra uma probabilidade para a hipótese nula de 38,91%, seguido do termo de *TiO<sub>2</sub>*, com probabilidade de 5,97%. No entanto, ambas as estimativas serão na mesma utilizadas porque há a possibilidade de o desvio padrão para estes termos diminuir com a realização de um maior número de experiências, para além do aumento do tamanho da amostra. Se se considerar que o *POp* não contribui de forma estatisticamente significativa para o modelo, a regressão ao novo modelo resulta nos valores da tabela seguinte.

Tabela 10 - Estimativas dos fatores da equação MLR para o rendimento, desprezando o efeito do *POp*

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob >  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	9,358	3,980	2,351	0,0318*	4,45
$PVC_{CaOp}/0,37771$	7,827	2,097	3,733	0,0018*	2,01
$PVC_{PCC}/0,37771$	6,747	1,487	4,539	0,0003*	1,99
$PVC_{TaOp}/0,37771$	8,790	2,148	4,093	0,0008*	1,91
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	8,471	2,037	4,159	0,0007*	1,67
$PVC_{Carqas}/0,37771$	6,372	0,662	9,633	< 0,0001*	3,80

Independentemente de se considerar a hipótese nula falsa, observa-se, no entanto, que apesar de o *POp* melhorar significativamente a opacidade, este acaba por reduzir o rendimento, já que pouco (ou nada) contribui para o aumento do mesmo quando se aumenta o PVC deste na formulação.

Isto poderá dever-se ao facto de esta matéria-prima apresentar um baixo teor de sólidos em massa (30%) o que resulta que, quando se quer aumentar o PVC deste na formulação, mantendo o PVC total constante, é por consequência adicionada muita quantidade de *POp* em massa na formulação. Isto pode reduzir a densidade da tinta e, por conseguinte, contribuir para a diminuição do rendimento.

Não se pode inferir nada acerca do efeito do PVC das outras matérias-primas no rendimento, visto os seus erros padrão serem tão elevados. Apenas se pode dizer que são todos parecidos em termos de contribuição, apresentando-se como piores os carbonatos de cálcio.

Observando as Figura 14 e Figura 16 verifica-se a existência de *outliers*, correspondentes às tintas 4, 5, 10, 14, 17 e 21 para a opacidade, e às tintas 1, 3, 12 e 15 para o rendimento. Um *outlier*, em estatística, corresponde a um valor que se encontra muito afastado de um valor previsto quando comparado com os restantes valores da série, ou que se considera inconsistente. No caso do presente estudo, considera-se *outlier* quando se encontra fora do intervalo de confiança de 95% associado ao modelo correspondente.

Em todos os casos, observa-se que os resíduos se encontram aleatoriamente distribuídos nas Figura 14, Figura 15 e Figura 16, não refutando a hipótese de se poderem prever estas propriedades com equações de regressão linear múltipla. Observa-se que para a opacidade a maioria dos resíduos, em valor absoluto, têm uma diferença inferior a 0,3%, enquanto que para o rendimento estes atingem e ultrapassam o valor de 1 m<sup>2</sup>/L.

Para tentar minimizar o erro associado a estas equações, poderá realizar-se um maior número de experiências. Como este trabalho é de otimização, estes modelos foram refinados

no final do trabalho com as formulações finais encontradas, sendo avaliadas da mesma maneira que as anteriormente descritas.

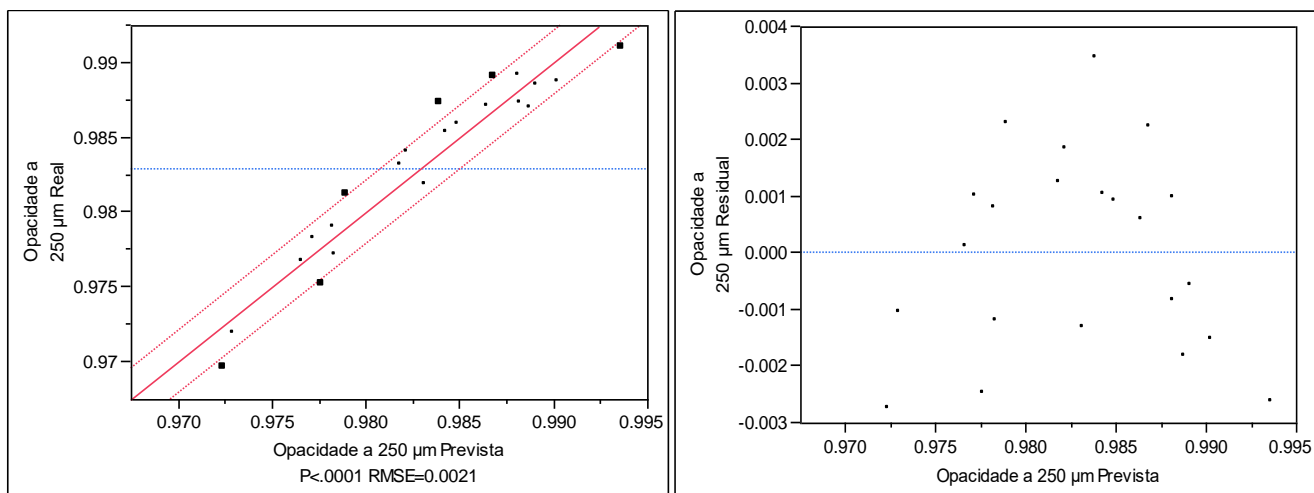


Figura 14 - Gráfico da opacidade real versus opacidade prevista (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 8

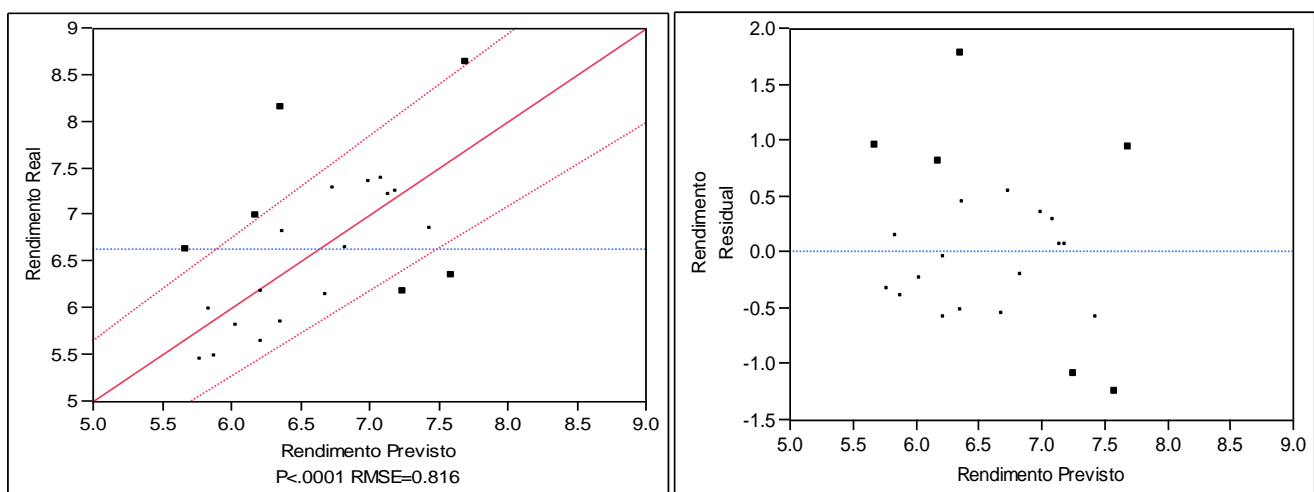


Figura 15 - Gráfico do rendimento real versus o rendimento previsto, em m<sup>2</sup>/L, (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 9

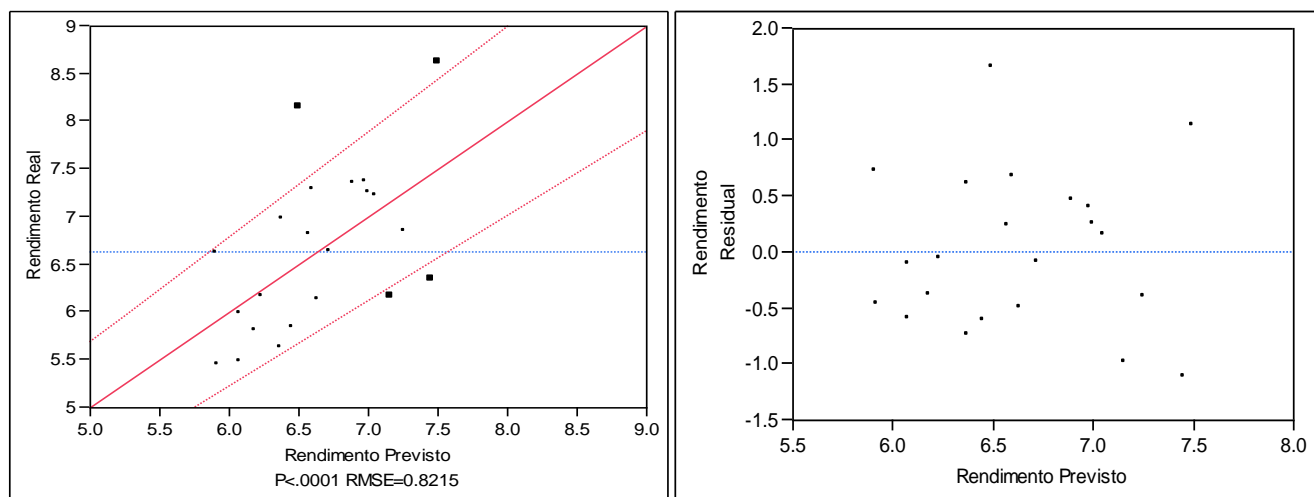


Figura 16 - Gráfico do rendimento real versus o rendimento previsto, em m<sup>2</sup>/L, (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 10

#### 4.2.2 Brilho

Em relação ao brilho, visto que a tinta padrão é mate total (de acordo com a Norma NP 4378, [29]) apenas o brilho ao ângulo de  $85^\circ$  importa para análise. Os valores obtidos para as 21 tintas mais a padrão encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados do Brilho a  $85^\circ$

Tinta	Brilho a $85^\circ$
Padrão	3,6
1	3,6
2	3,7
3	8,7
4	3,3
5	3,6
6	4,0
7	8,0
8	5,8
9	5,2
10	12,6
11	13,6
12	14,4
13	2,6
14	4,8
15	8,0
16	6,5
17	4,4
18	15,9
19	7,6
20	6,7
21	10,8

Verifica-se que este varia entre 2,6 e 15,9, abrangendo tintas que seriam classificadas como mate total, mate ou semimate.[29]

Analisando a Figura 17 verifica-se, como esperado, que de um modo geral quanto maior for a substituição de  $TiO_2$  por cargas, menor será o brilho apresentado pela tinta devido ao baixo índice de refração das mesmas.

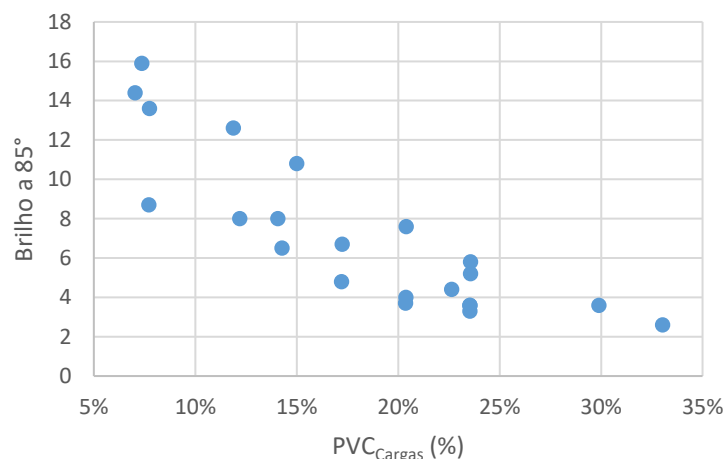


Figura 17 - Brilho a  $85^\circ$  em função do PVC das cargas, mantendo o PVC total constante

Como referido na secção 3.1, o PVC total foi mantido constante em todas as experiências, de modo a que este não se tornasse influenciador dos resultados, mas torna-se impossível manter tanto este como o CPVC constantes, já que este último é dependente da absorção de óleo de cada matéria-prima, e esta varia entre elas. No entanto, verificou-se que não houve transposição do CPVC com o PVC total das tintas estudadas, pelo que o brilho não se deverá encontrar afetado de erro por este facto.

Recorrendo ao software JMP, fez-se uma primeira análise com um modelo *MLR* sem ordenada na origem, cujos resultados se encontram na Tabela 12. Testaram-se de novo as cargas separadas assim como a ordenada na origem, mas mais uma vez o erro cresce exponencialmente quando estes são introduzidos na equação.

Nota-se que, tal como esperado, o brilho diminui com o aumento da quantidade de cargas na formulação, e que o *PCC*, sendo apenas um carbonato de cálcio, contribui também para a diminuição do brilho. Verifica-se que a influência no brilho do talco opacificante e do carbonato de cálcio opacificante é equivalente, e que o polímero opacificante é o maior responsável pelo aumento do brilho, seguido do  $TiO_2$ . As ordens de magnitude dos erros padrão são inferiores na maioria dos casos às das estimativas, o que nos leva a dizer que eles podiam

ser usados para a previsão do brilho. As cargas foram a única exceção verificada, com o erro padrão da mesma ordem de grandeza que a estimativa.

Tabela 12 - Estimativas dos fatores da equação MLR para o brilho

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	24,49	7,47	3,281	0,0051*	4,75
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	31,39	3,80	8,257	< 0,0001*	1,87
$PVC_{CaOp}/0,37771$	14,73	3,82	3,861	0,0015*	2,02
$PVC_{PCC}/0,37771$	7,95	2,72	2,931	0,0103*	2,01
$PVC_{TaOp}/0,37771$	14,24	3,90	3,650	0,0024*	1,91
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	13,26	3,71	3,571	0,0028*	1,69
$PVC_{Cargas}/0,37771$	-3,72	1,20	-3,094	0,0074*	3,82

Observando, no entanto, a Figura 18, chega-se à conclusão de que este modelo não é o mais correto para descrever o brilho. Apesar de apenas existirem 4 outliers, correspondentes às tintas 13, 17, 18 e 20, observa-se uma tendência quadrática nos resíduos, que não se apresentam aleatoriamente distribuídos ao longo do eixo Ox dos resíduos da Figura 18.

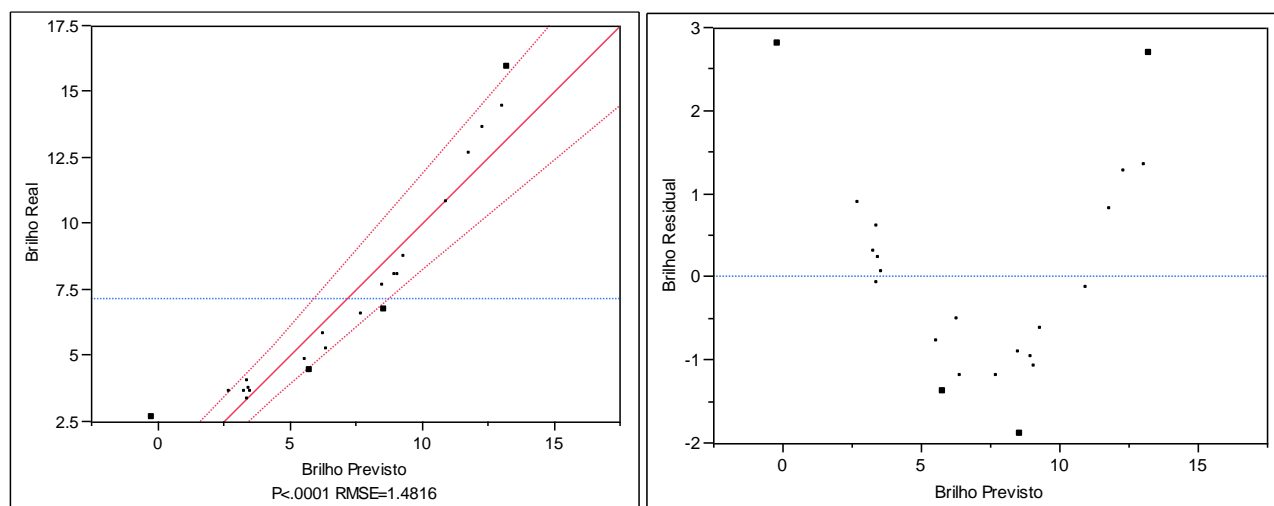


Figura 18 - Gráfico do brilho a 85° real versus o brilho previsto (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 12

Procedeu-se deste modo à análise de dois tipos de modelos quadráticos alternativos possíveis, um quadrático e outro combinatorial, representados nas equações (18) e (19), respetivamente:

$$Y = \sum_{i=1}^n (a_i \cdot T_i + b_i \cdot T_i^2) + c \quad (18)$$

$$Y = \sum_{\substack{1 \leq i \leq n \\ 1 \leq j \leq n \\ i < j}} (d_{i,j} \cdot T_i \cdot T_j) + \sum_{i=1}^n (e_i \cdot T_i) + f \quad (19)$$

em que  $Y$  é a resposta, neste caso o brilho a 85°,  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c$ ,  $d_{i,j}$ ,  $e_i$  e  $f$  são as constantes de cada termo,  $T_i$  e  $T_j$  são os PVCs das matérias-primas  $i$  ou  $j$ . Como não se deseja ordenada na origem,

tanto  $c$  como  $f$  foram igualados a 0. Estes, no entanto, não funcionam bem como modelos devido à introdução de demasiados termos, pelo que foram realizados e analisados ajustes aos mesmos.

Retornando à Figura 17, observa-se que o brilho, de um modo geral, tem tendência quadrática em relação ao PVC das cargas. Deste modo, testou-se um modelo ajustado baseado na equação (18), cujo único termo quadrático é o PVC das cargas. Este mostrou ser o melhor modelo quadrático para esta propriedade, estando os resultados listados na Tabela 13.

Tabela 13 - Estimativas dos fatores da Equação (19) ajustada para o brilho

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	25,530	4,944	5,163	0,0001*	4,76
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	36,475	2,756	13,233	< 0,0001*	2,25
$PVC_{CaOp}/0,37771$	19,665	2,752	7,147	< 0,0001*	2,39
$PVC_{PCC}/0,37771$	13,114	2,130	6,157	< 0,0001*	2,83
$PVC_{TaOp}/0,37771$	19,586	2,840	6,895	< 0,0001*	2,31
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	18,365	2,705	6,789	< 0,0001*	2,05
$PVC_{Cargas}/0,37771$	-21,795	4,091	-5,328	0,0001*	100,80
$PVC_{Cargas}^2$	23,869	5,300	4,504	0,0005*	67,13

Verifica-se nesta equação que os dois termos de  $PVC_{Cargas}$  apresentam valores elevados de VIF, sugerindo uma elevada multicolinearidade entre eles. O facto de estes dois apresentarem elevada multicolinearidade significa que poderão criar problemas numéricos nos algoritmos de regressão ou valores de erro padrão inflacionados, tal como sugerido em [25]. No entanto, isto não cria problemas para o modelo já que os valores de VIF do resto dos termos da equação se encontram abaixo de 5, e que todos os termos são estatisticamente significantes.

Observando a Figura 19, verifica-se que este modelo faz uma melhor regressão dos dados, com os outliers correspondentes às tintas 2, 3, 6 e 18, mas observando a Figura 19 verifica-se ainda uma tendência quadrática nos resíduos, se incluídos os outliers.

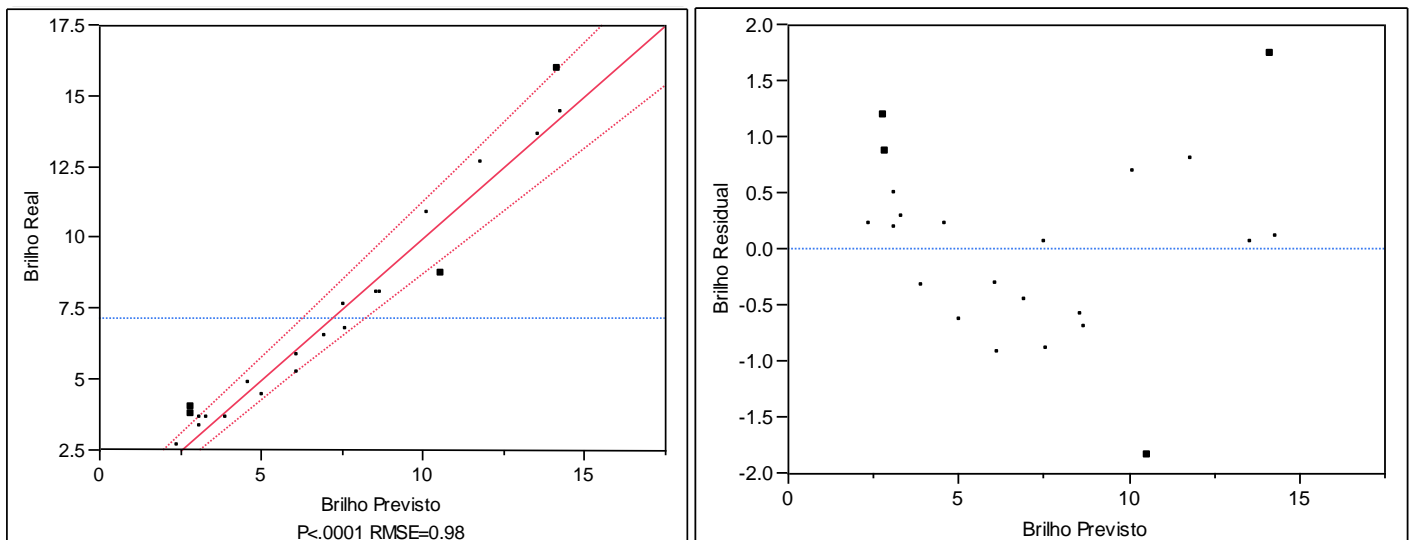


Figura 19 - Gráfico do brilho a 85° real versus o brilho previsto (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 13

Isto indica que, apesar de este modelo se aproximar do modelo real para o brilho, ainda existem outros fatores que o influenciam. No entanto, devido à falta de melhor modelo para o brilho, e considerando que todos os termos da equação são estatisticamente significantes, a equação correspondente à Tabela 13 foi utilizada no passo de otimização da tinta.

#### 4.2.3 Força Corante, Valores CIELab e *rubout*

Em relação às propriedades de cor das tintas, estas foram todas analisadas para as tintas após adição de corante azul utilizado como padrão. Considerou-se que a força corante da tinta padrão é 100.

Testou-se a possibilidade de prever as coordenadas CIELab das matérias-primas a partir dos valores CIELab das tintas brancas, mas verificou-se que tal não é possível devido à elevada multicolinearidade dos termos de  $TiO_2$  e das cargas, onde os valores de VIF excedem 10. Verifica-se apesar disto que, mesmo não estando descrito na ficha técnica, o  $BaSO_4$  era visivelmente amarelado, assim como todos os restantes carbonatos de cálcio, também estes com tons amarelados. De acordo com [22], a sensibilidade do olho humano à cor amarela por células de cone do tipo B é elevada para a luz com comprimentos de onda reduzidos, *ergo* nos tons azuis, pelo que esta distinção entre matérias-primas é relativamente fácil de fazer.

Iniciou-se então pela observação dos valores CIELab das tintas formuladas com adição de corante azul, que se encontram representados na Figura 20, transformados para variação em relação à tinta padrão.

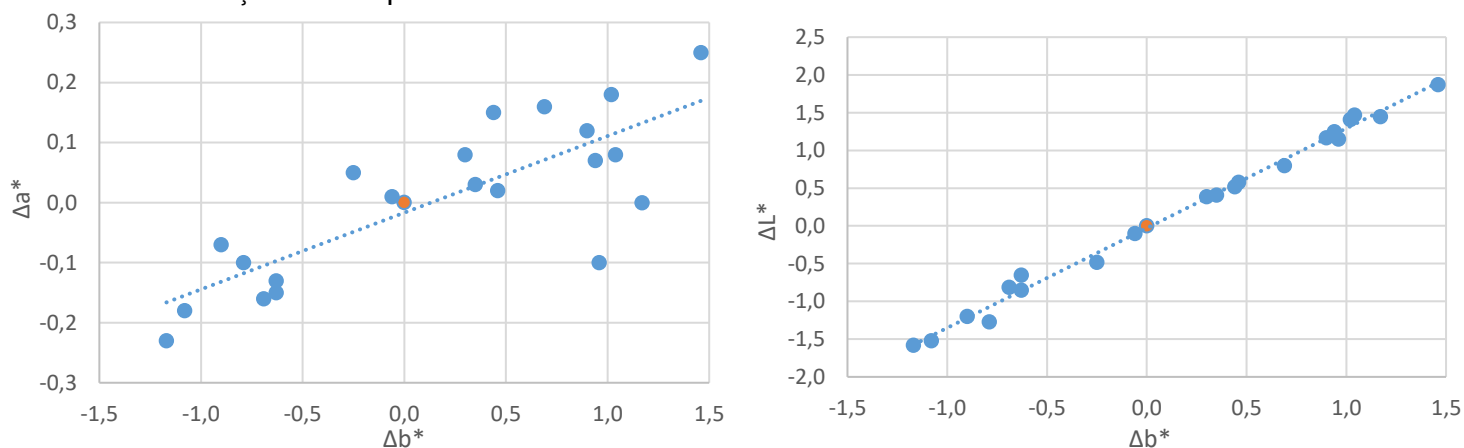


Figura 20 - Diferença entre os valores CIELab  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  das tintas do estudo e do padrão coradas com corante azul, representadas como  $\Delta L^*$  e  $\Delta a^*$  em função de  $\Delta b^*$

Para os valores de  $\Delta b^*$  e  $\Delta L^*$  das tintas coradas verifica-se, tal como esperado, que à medida que se aumenta a claridade das tintas se tende a aumentar o amarelecimento das mesmas, resultante da menor força corante do pigmento azul e dos baixos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$  próximos de 0 dos pigmentos.

Em relação aos valores de  $\Delta a^*$  verifica-se que existe uma variação não desprezável do mesmo, de  $\pm 0,3$ . Esta variação foi estudada com o software *JMP*, devido a um problema de *rubout* verificado em algumas das tintas, que apresentavam cores violeta na zona em que se fez este teste.

As tintas que apresentaram *rubout* correspondem às tintas 8, 10 e 11, em que, apesar de o  $\Delta E$  ser inferior a 1 para as 10 e 11, se nota esta diferença de azul para vermelho. A única coisa que estas revelam em comum é o facto de apresentarem um  $PVC_{TiO_2}$ ,  $PVC_{POP}$  e  $PVC_{TaOp}$  semelhantes, com  $PVC_{TiO_2}$  no limite inferior,  $PVC_{POP}$  no limite superior e  $PVC_{TaOp}$  também no limite superior.

Na realidade, todas as formulações criadas com *TaOp* apresentam aglomerados de dimensões elevadas, notando-se na maioria dos casos uma superfície rugosa derivada deste facto. As próprias tintas coradas apresentam na superfície da aplicação esses aglomerados, que se notam a olho nu como pontos brancos. Exemplos do anteriormente referido estão presentes na Figura 21.

Após reunião com o fornecedor, verificou-se que este era um problema comum do seu produto na indústria, sendo que o *TaOp* apresenta cargas eletrostáticas elevadas que ajudam à formação de aglomerados, e que a dispersão mecânica não pode ser feita com demasiada intensidade porque pode haver a formação de novos aglomerados. Este recomendou a adição de mais dispersante com a mesma natureza química do já presente na formulação, pelo que foram realizadas experiências à parte deste trabalho de modo a verificar este facto, que serão analisadas no Anexo 1: Análise de tamanhos de partículas.



Figura 21 - Aplicação da tinta 8 com corante azul, a 150  $\mu m$ , verificando-se uma tonalidade violeta na zona do rubout e partículas brancas visíveis a olho nu, vista sob o iluminante standard  $D_{65}$

Uma hipótese que pode ajudar a explicar os casos de *rubout* é a seguinte: o *POP*, para além do poder opacificante que confere à tinta, ajuda a dispersar melhor o  $TiO_2$ , conforme referido na literatura. No entanto, isto facilita a ação do *TaOp*, que devido às cargas electrostáticas que cria tende a aglomerar o  $TiO_2$  já bem disperso em solução para a sua superfície. Deste modo, criam-se partículas de tamanho superior a 100  $\mu m$  estáveis, que não redispersam e que por essa razão se notam como “pontos brancos” numa aplicação corada. No

entanto, aquando do teste de *rubout*, parte destes aglomerados reduzem a sua dimensão, ficando invisíveis a olho nu, mas continuando com tamanhos de partícula elevados. Como a refração da luz é dependente do tamanho de partícula e esta passou a ser superior à que anteriormente existia, estes mesmos passaram a refratar com maior intensidade luz com comprimento de onda longo, o que deu à tinta o tom avermelhado nesta zona de teste.

**Daqui se conclui que o  $TaOp$  deverá interagir fortemente com o  $TiO_2$  em estudo, não devendo por isso ser utilizado para tintas coradas.**

Uma possibilidade para explicar esta forte interação é a de o  $TiO_2$  que se encontra dopado na superfície do  $TaOp$  não apresentar um tratamento de superfície adequado, já que o talco, por si só, tem tendência a impedir a formação de aglomerados.[2]

Retornando aos valores de  $\Delta a^*$ , iniciou-se a análise verificando todos os pigmentos e cargas. Observa-se pela Tabela 14 que, tal como esperado, o  $TiO_2$ , o  $Pop$  e o  $TaOp$  são os principais responsáveis pelo aumento deste valor. No entanto, verifica-se que a estimativa para o  $CaOp$  está incorreta, visto que na ficha técnica este apresenta um valor de  $a^*$  de  $-0,40 \pm 0,10$ .

Tabela 14 - Estimativas dos fatores para  $\Delta a^*$  segundo um modelo MLR

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob> t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	1,417	0,397	3,567	0,0028*	4,75
$(PVC_{Pop} - 0,009)/0,37771$	0,696	0,202	3,443	0,0036*	1,87
$PVC_{CaOp}/0,37771$	-0,314	0,203	-1,544	0,1434	2,02
$PVC_{PCC}/0,37771$	-0,177	0,144	-1,224	0,2398	2,01
$PVC_{TaOp}/0,37771$	0,544	0,208	2,622	0,0192*	1,91
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	-0,274	0,198	-1,387	0,1856	1,69
$PVC_{Cargas}/0,37771$	-0,304	0,064	-4,752	0,0003*	3,82

Para além disso, enquanto que o talco apresenta um valor de  $a^*$  de 0, o  $SiCC$  apresenta um valor de  $a^*$  de 0,3, por isso as cargas foram desdobradas e o talco foi removido do modelo.

Para confirmar a hipótese atrás descrita, adicionou-se um termo combinatório de  $TiO_2$  e  $TaOp$ , e refez-se a análise estatística cujos resultados se encontram na Tabela 15.

Verifica-se, neste caso, que a interação entre o  $TaOp$  e o  $TiO_2$  é estatisticamente significativa, o que suporta a hipótese acima referida. Para além disso, verifica-se que esta interação é a maior responsável por estes valores, e que a importância individual das duas matérias-primas é reduzida, pelo que foram retiradas do modelo final, apresentado na Tabela 16 e que apresenta a maior razão F.

Esta razão F, dada pela análise ANOVA, corresponde à razão entre o valor médio quadrado do modelo e o erro quadrático médio, pelo que quanto maior este for, melhor o modelo explica a variação dos resultados.[25]



Tabela 15 - Estimativas dos fatores para  $\Delta a^*$ , com interação  $PVC_{TaOp} \cdot PVC_{TiO_2}$

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	0,056	0,392	0,143	0,8884	5,7983
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	0,726	0,188	3,864	0,0014*	2,0237
$PVC_{CaOp}/0,37771$	-0,481	0,177	-2,710	0,0154*	1,9271
$PVC_{TaOp}/0,37771$	-0,358	0,378	-0,946	0,3580	7,9305
$(PVC_{SiCC} - 0,02311)/0,35459$	-0,194	0,087	-2,227	0,0407*	4,3840
$PVC_{TaOp} \cdot PVC_{TiO_2}$	13,062	4,387	2,977	0,0089*	7,1994

Tabela 16 - Estimativas finais dos fatores para  $\Delta a^*$ , com interação  $PVC_{TaOp} \cdot PVC_{TiO_2}$

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	0,735	0,161	4,570	0,0002*	1,5148
$PVC_{CaOp}/0,37771$	-0,501	0,172	-2,921	0,0091*	1,8389
$(PVC_{SiCC} - 0,02311)/0,35459$	-0,212	0,056	-3,805	0,0013*	1,8386
$PVC_{TaOp} \cdot PVC_{TiO_2}$	10,124	2,115	4,788	0,0001*	1,7064

Passando agora para a força corante, que foi o parâmetro utilizado na fase de otimização, testou-se em primeiro lugar o modelo de *MLR*, que se encontra na Tabela 17 e que mostrou ser fiável para a maioria das matérias-primas, exceto para a principal, o dióxido de titânio.

Tabela 17 - Estimativas dos fatores para a força corante segundo um modelo *MLR*

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	-9,782	7,346	-1,332	0,2029	4,7503
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	16,528	3,740	4,420	0,0005*	1,8720
$PVC_{CaOp}/0,37771$	98,918	3,755	26,345	< 0,0001*	2,0159
$PVC_{PCC}/0,37771$	122,963	2,671	46,033	< 0,0001*	2,0135
$PVC_{TaOp}/0,37771$	77,226	3,838	20,121	< 0,0001*	1,9072
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	121,029	3,653	33,132	< 0,0001*	1,6885
$PVC_{Cargas}/0,37771$	125,881	1,184	106,332	< 0,0001*	3,8164

Observa-se, no entanto, que as estimativas para o  $TiO_2$  e para o *POp* são ambas muito reduzidas quando comparadas com as outras. Por esta razão, e considerando que o *POp* melhora a ação opacificante do  $TiO_2$ , foi testada esta mesma interação, assim como a interação que se verificou no caso do  $\Delta a^*$  com o *TaOp*, estando os resultados apresentados na Tabela 18.

Verifica-se agora que o *POp* na verdade não influencia a força corante, mas que a sua interação com o  $TiO_2$  é importante para a previsão da mesma. A formação de aglomerados pela interação do  $TiO_2$  com o *TaOp* não é estatisticamente significativa, e os valores das estimativas estão agora demasiado afetados de erro devido à elevada multicolinearidade, pelo que se retiraram o termo do *POp* e o da interação *TaOp* com  $TiO_2$ , estando os resultados finais apresentados na Tabela 19.

Nesta última verifica-se que o valor de VIF para o  $TiO_2$  continua superior a 5, mas mesmo assim utilizou-se este modelo para a previsão desta propriedade visto que o erro padrão da estimativa desse termo não tem a mesma ordem de grandeza da própria estimativa. Para além disso existem apenas 3 *outliers*, correspondentes às tintas 3, 19 e 21, e os resíduos da força corante variam entre  $\pm 1,5$  se não forem tidos em conta estes mesmos *outliers*.

Tabela 18 - Estimativas dos fatores para a força corante segundo um modelo MLR com interação

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob> t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	-34,795	12,012	-2,897	0,0125*	16,7049
$(PVC_{POP} - 0,009)/0,37771$	3,139	6,910	0,454	0,6572	8,4045
$PVC_{CaOp}/0,37771$	99,364	3,352	29,640	< 0,0001*	2,1131
$PVC_{PCC}/0,37771$	124,764	2,471	50,482	< 0,0001*	2,2668
$PVC_{TaOp}/0,37771$	69,387	7,229	9,599	< 0,0001*	8,8964
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	122,835	3,284	37,403	< 0,0001*	1,7946
$PVC_{Cargas}/0,37771$	128,379	1,493	86,008	< 0,0001*	7,9784
$PVC_{POP} \cdot PVC_{TiO_2}$	205,652	86,656	2,373	0,0337*	11,1115
$PVC_{TaOp} \cdot PVC_{TiO_2}$	142,191	96,647	1,471	0,1650	9,4510

Tabela 19 - Estimativas dos fatores para a força corante segundo o modelo final de MLR com interação

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob> t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	-25,240	7,661	-3,295	0,0049*	6,6065
$PVC_{CaOp}/0,37771$	100,366	3,312	30,302	< 0,0001*	2,0059
$PVC_{PCC}/0,37771$	123,847	2,349	52,717	< 0,0001*	1,9916
$PVC_{TaOp}/0,37771$	79,102	3,401	23,255	< 0,0001*	1,9155
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	122,007	3,218	37,909	< 0,0001*	1,6759
$PVC_{Cargas}/0,37771$	127,237	1,062	119,783	< 0,0001*	3,9291
$PVC_{POP} \cdot PVC_{TiO_2}$	220,167	40,772	5,400	< 0,0001*	2,3919

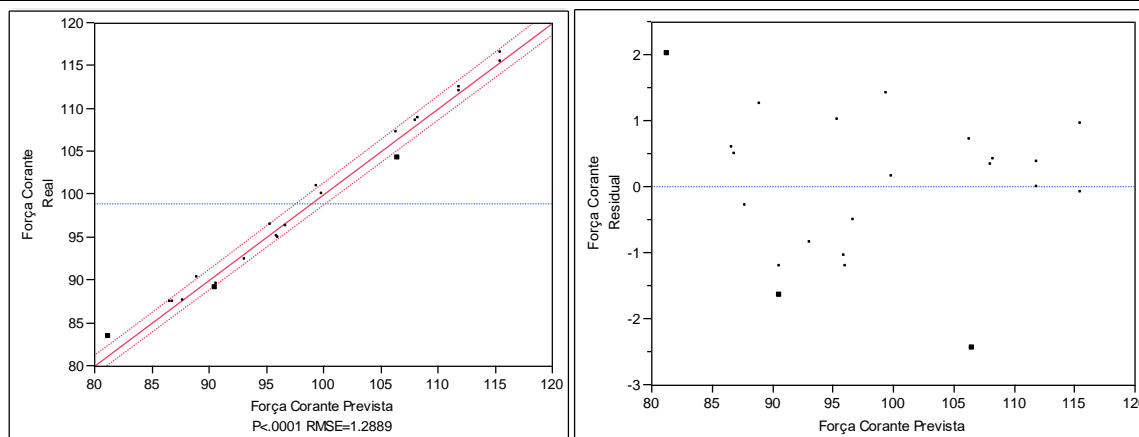


Figura 22 - Gráfico da força corante real versus força corante prevista (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação (19) alterada, descrita pelos termos e estimativas da Tabela 19

### 4.3 Otimização

A otimização das tintas foi realizada utilizando o módulo *Profiler* do software *JMP 7*, e a otimalidade D como parâmetro. Neste tipo de otimização é atribuída uma importância a cada variável, com objetivos definidos (maximização, minimização ou “Match Target”), e os limites entre os quais esta se poderá encontrar. Para cada um desses limites, assim como para o valor central, é definida a desejabilidade desse valor, D, que varia de 0 (não desejável) a 1 (desejável).

Após definidos estes limites, o otimizador encontra o valor que maximiza a função de desejabilidade, a qual corresponde ao produto das funções de desejabilidade de cada parâmetro a otimizar. Estas funções de desejabilidade são criadas automaticamente a partir dos pontos definidos pelo utilizador.

Desta forma, foram definidos os parâmetros a otimizar segundo a Tabela 20. Por razões de confidencialidade, os valores utilizados para os preços das formulações, que também entram no passo de otimização, não serão divulgados. Apenas serão divulgadas as suas variações percentuais em relação ao preço da formulação padrão.

Tabela 20 - Definição das condições de otimização no programa JMP

Variáveis	Objetivo	Importância	Limite inferior		Valor central		Limite superior	
			Valor	D	Valor	D	Valor	D
Rendimento (m <sup>2</sup> /L)	Match Target	1	5,5	0	6,2	1	6,5	0
Brilho (u.b.)	Min.	1	2,0	1	3,5	0,5	5,0	0
Força Corante	Match Target	1	95	0	100	1	105	0
Percentagem em massa de TiO <sub>2</sub> na formulação (%w/w)	Min.	1	18%	1	21%	0,5	25,69%	0

Para além disto e atendendo aos custos, foi definido um limite máximo de uso de duas matérias-primas adicionais à formulação. A adição de novas matérias-primas implica custos acrescidos que se prendem não só com a formulação, mas também com o armazenamento das matérias-primas em armazém e com a mão de obra envolvida.

Desta maneira, não foi encontrada apenas uma hipótese para a tinta ótima, foram antes encontradas diversas soluções possíveis para a resolução do problema, que foram testadas da mesma maneira que as anteriormente descritas. Inicialmente foram formuladas tintas com excesso de especificação de acordo com o erro associado a cada fórmula de previsão, ignorando o preço superior das mesmas, e finalmente foram formuladas tintas exatamente de acordo com o previsto pelas fórmulas utilizadas. Nestas últimas foram testados modelos alternativos que tivessem em consideração os resultados das formulações anteriores, de modo a tentar fazer uma melhor previsão destas propriedades. Deste modo resultaram as formulações da Tabela

25, presente no Anexo 2: Resultados finais de otimização, com os valores de cada propriedade real e previsto. Existem tintas com números em falta porque as formulações dessas eram já muito semelhantes a outras, sendo assim rejeitadas e não realizadas. As formulações realizadas com modelos melhorados correspondem às tintas 32 a 41. De todas as formulações, existem apenas 3 que resultam numa redução da quantidade de  $TiO_2$ , assim como na redução do preço da formulação e na manutenção da maioria das propriedades das tintas: as tintas 36, 37 e 39.

Nas 3 anteriormente referidas a maioria das propriedades encontrou-se dentro do permitido conforme estabelecido na Tabela 20. Em todas estas o rendimento encontrou-se bem inferior ao da formulação da tinta padrão, apesar de em termos de opacidade estas se encontrarem praticamente iguais.

Destas 3, no entanto, a que se destaca é a tinta 36, já que apresenta uma percentagem em  $TiO_2$  na formulação inferior à 37, e não utiliza *TaOp* como no caso da 39, que como referido anteriormente, apresentou problemas na sua aplicação em todas as formulações. Nesta, o único opacificante, para além do *POp*, é o carbonato de cálcio precipitado.

Verifica-se durante esta etapa de otimização que o preço elevado do resto das matérias-primas de substituição não justifica o aumento na opacidade ou rendimento que lhes está associado. O uso do *POp*, que é o melhor opacificante, também deverá ser restrito para que a tinta se mantenha mate total, sendo assim justificado o uso do *PCC*, que apesar de contribuir para a redução da opacidade é o que melhor reduz o brilho, junto com as cargas, e é o mais barato das cinco matérias-primas estudadas.

Finalmente, são apresentados no Anexo 2 os modelos atualizados com os resultados das formulações finais criadas, que poderão ser utilizados para uma próxima otimização da tinta e melhor previsão da influência das matérias-primas utilizadas noutras formulações da Barbot. Nele encontram-se os termos das equações e os gráficos correspondentes a estes modelos.

É de notar que a estimativa da contribuição do termo de  $TiO_2$  para a força corante deixa de ser significativa, passando o modelo a ser descrito de novo por um modelo MLR sem a contribuição deste termo. Para além disso, os resíduos do brilho continuam a apresentar tendência quadrática, pelo que deverá ser utilizado outro modelo para brilhos superiores a 7, ou aumentar o número de experiências na zona de brilho esperado acima de 7 de modo a descrever melhor a superfície curva com o(s) termo(s) quadrático(s) desconhecido(s).

## 5 Conclusões

Os resultados deste estudo permitem retirar diversos remates sobre as matérias-primas utilizadas, assim como dos modelos possíveis para as propriedades das tintas.

No caso das experiências obtidas com o design de experiências, demonstrou-se que estas foram suficientes para a obtenção de modelos necessários à otimização, apesar de se verificar que para a obtenção de modelos de ordem superior à do modelo de *MLR* estas se mostraram insuficientes.

Em relação à opacidade a 250  $\mu m$ , observou-se que o modelo *MLR* é suficientemente exato para poder ser utilizado no passo de otimização. Observou-se que, relativamente ao aumento da opacidade, se encontram de maior para menor contribuição o dióxido de titânio, seguido do *POp*, *TaOp*, *PCC*, *CaOp*, cargas e *BaSO<sub>4</sub>*, e que todos os termos são estatisticamente significantes. A magnitude dos valores dos resíduos encontra-se, no geral, abaixo de 0,3%, o que demonstra a boa previsão do modelo.

Para o rendimento, em  $m^2/L$ , observou-se uma grande discrepância entre os valores obtidos e os valores de opacidade correspondentes, assim como uma diferença elevada entre os valores reais e os previstos. Neste, para uma mesma opacidade obtida à espessura húmida de 250  $\mu m$ , aproximadamente, foi possível observar valores diferentes de rendimento que atingiram diferenças na ordem do 0,5  $m^2/L$ . Daqui se conclui que, apesar de o uso do rendimento como parâmetro de otimização ser teoricamente mais correto, este não deve ser utilizado no passo de otimização, ou deve ser utilizado em conjunto com a opacidade a 250  $\mu m$ .

Observou-se também que, relativamente ao aumento do rendimento, da maior para a menor contribuição para se encontram o  $TiO_2$ , seguido do *TaOp*, *BaSO<sub>4</sub>*, *CaOp*, *PCC*, cargas e *POp*, sendo que este último apresenta uma contribuição estimada em 0. As estimativas correspondentes, no entanto, estão demasiado afetadas de erro, pelo que esta ordem poderá não ser a correta. Para o *POp* verifica-se uma estimativa de 0 (zero) possivelmente devido ao seu baixo teor de sólidos e densidade, que implicam uma redução da densidade quando se aumenta o seu PVC o que por sua vez reduz o rendimento, mesmo que este seja o melhor opacificante a seguir ao  $TiO_2$ .

Relativamente ao brilho a 85°, verificou-se a existência de uma tendência quadrática nos resíduos do modelo *MLR*, sendo um dos termos quadráticos identificados o  $PVC_{Cargas}^2$ . Mesmo com a introdução deste termo ainda se notou essa tendência quadrática dos resíduos, pelo que este não é o único termo em jogo, apesar de o(s) termo(s) continuar(em) desconhecido(s). Por ordem de maior para menor contribuição para o aumento do brilho encontra-se o *POp*, seguido do  $TiO_2$ , *CaOp* e *TaOp*, *BaSO<sub>4</sub>*, *PCC* e cargas. As cargas apresentam valores de VIF elevados, mas foram na mesma utilizadas devido à significância estatística de todos os termos. O brilho

do  $POp$  é superior ao do  $TiO_2$  devido ao facto de este ser um polímero, sendo que normalmente as resinas aumentam o brilho das tintas.

Em relação à dispersão do  $TaOp$ , verificou-se que este foi determinante na aglomeração das partículas, e teorizou-se que este contribuía para a aglomeração de partículas de titânio devido aos resultados encontrados no *rubout*. Esta teoria foi suportada pela análise dos valores de  $\Delta a^*$  das tintas coradas, onde se verificou que a interação  $TaOp \cdot TiO_2$  era estatisticamente significativa.

No que diz respeito à possível previsão dos valores CIELab, verificou-se que esta não seria possível devido aos elevados valores VIF encontrados para todos os termos.

No que diz respeito à força corante, verificou-se que o termo do  $TiO_2$  não era estatisticamente significativo, mas isto levou à conclusão de que este é o que maior contribuição apresenta para a diminuição da força corante do corante azul. A este seguiram-se o  $POp$ ,  $TaOp$ ,  $CaOp$ ,  $PCC$ ,  $BaSO_4$  e cargas. Inicialmente utilizando um modelo com interação  $POp \cdot TiO_2$ , verificou-se no passo de otimização que este modelo não era o mais indicado, regressando-se então para um modelo MLR sem interação e sem contribuição do  $TiO_2$ .

No passo de otimização verificou-se a existência de três possíveis candidatos a substituírem a tinta padrão, sendo que apenas um foi escolhido devido a não utilizar  $TaOp$  na sua formulação, a tinta 36. Nesta, todos os parâmetros se encontraram ao nível da tinta padrão, exceto o rendimento, que se verificou ser inferior em  $0,6 \text{ m}^2/\text{L}$ . Esta manteve-se mate total, e reduziu o preço da formulação e a quantidade de  $TiO_2$  presente em solução, que eram os objetivos pretendidos.

Conclui-se deste modo que o método do Design de Experiências foi eficaz para a otimização da formulação de tintas, possibilitando a substituição de  $TiO_2$  por outros pigmentos, e que este poderá ser utilizado para outras formulações de revestimentos.

## 6 Avaliação do Trabalho Realizado

### 6.1 Objetivos realizados

O objetivo de otimizar a tinta estudada foi cumprido, tendo sido obtida uma formulação ótima com as matérias-primas utilizadas no estudo mais económica e que se encontra dentro dos parâmetros definidos. Foram feitos modelos representativos das propriedades de opacidade, rendimento, brilho e força corante da tinta para as matérias-primas em estudo, que poderão ser utilizados como base para outros estudos do género.

Foram utilizados com sucesso os modelos não-lineares, definidos em [31], para a determinação do rendimento a um valor de opacidade constante.

### 6.2 Outros trabalhos realizados

Inicialmente, devido à necessidade de experiência com formulações de tintas, foram testadas diversas formulações que não serão apresentadas nesta dissertação, devido a não apresentarem PVC total constante, necessário para o estudo consistente das matérias-primas.

Para além do trabalho descrito, foram também testadas diferentes concentrações de dispersantes para uma tinta não mencionada, a tinta 30. Nesta tinta a concentração de  $TaOp$  era a mais elevada entre as tintas 22 a 31, tendo sido por isso a escolhida para estes testes.

Realizaram-se também análises de distribuição de tamanhos de partículas para diferentes tintas, de modo a verificar a existência de uma relação entre estas distribuições e os componentes problemáticos de algumas tintas. Estes dois últimos estudos encontram-se no Anexo 1: Análise de tamanhos de partículas.

### 6.3 Limitações e trabalho futuro

A criação de uma ferramenta no Microsoft Excel flexível que tornasse possível manter o PVC e o teor de sólidos em volume constante, alterando as matérias-primas como função das matérias-primas de uma formulação padrão, mostrou-se ser demorada, já que foi feita a integração desta ferramenta com a base de dados existente na Barbot.

Para além disso, como as formulações apresentavam como único ponto comum a quantidade de aditivos na formulação, e estes tinham de ser adicionados de maneira sistemática a todas as tintas, tornou-se impossível a redução do tempo de criação das formulações, que tiveram de ser feitas em laboratório uma a uma. A isto junta-se o facto de se terem de repetir ensaios devido à opacidade variar muito durante as primeiras análises do rendimento, em que não se tinha ainda definido uma gama diferente de espessuras húmidas de

aplicação, e de se terem de repetir as aplicações para o rendimento, devido ao uso inicial de cartas de opacidade que possibilitavam a absorção da tinta.

Todos estes fatores, para além do facto de ter sido necessário o estudo e compreensão de um método novo, nunca utilizado pela Barbot, e de um software inovador, *JMP* da *SAS*, contribuíram para que o período de estágio inicial não fosse suficiente para encontrar a formulação de tinta ótima, tendo sido por isso necessária a expansão do período de trabalho da presente dissertação.

Em relação ao trabalho futuro, poder-se-á explorar a possibilidade de utilizar o software *JMP* para a formulação de novas tintas. Para além disso, poderá ser importante averiguar a compatibilidade das matérias-primas estudadas com outras resinas e dispersantes utilizados pela Barbot, ou com outros pigmentos de  $TiO_2$ , e as propriedades de resistência mecânica, resistência à radiação UV, reologia e de estabilidade das tintas.

Sugere-se ainda o estudo do potencial zeta (potencial eletrocinético) [4] das diferentes matérias-primas nas soluções e a sua influência na qualidade e eficiência da dispersão.

## 6.4 Apreciação final

Esta foi a primeira vez que se utilizou o design de experiências em formulações de tintas na Barbot - Indústria de Tintas, S.A., que mostrou ser uma ferramenta poderosa para a análise simultânea de múltiplas variáveis e das suas interações. Para além disso, a presente dissertação apresenta uma descrição dos efeitos da luz responsáveis pela cor de uma tinta, que ajudará na previsão de propriedades de cor em projetos futuros na área das tintas, e mostra possíveis modelos que se poderão aplicar para as propriedades das tintas.

A nível pessoal, este projeto permitiu-me enriquecer não só a nível das relações interpessoais que se verificam numa empresa da dimensão da Barbot - Indústria de Tintas, S.A., e que se formaram com os elementos do departamento de I&D, mas também o meu espírito crítico e perseverança.



## 7 Referências

- [1] «História», *Tintas Barbot*. [Em linha]. Disponível em: <https://barbot.pt/empresa/historia/>.
- [2] G. Wypych, *Handbook of Fillers*, Fourth edition. Toronto, Canada: ChemTec Publishing, 2016.
- [3] «Pigments through the Ages - History - Titanium white». [Em linha]. Disponível em: <http://www.webexhibits.org/pigments/individ/history/titaniumwhite.html>.
- [4] J. Winkler, *Titanium dioxide*. Hannover: Vincentz Network, 2003.
- [5] «Pigments - Study: Market, Analysis, Trends 2020 | Ceresana». [Em linha]. Disponível em: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/pigments/>.
- [6] «ANSES's proposal for titanium dioxide to be classified as carcinogenic by inhalation submitted for public consultation | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail». [Em linha]. Disponível em: <https://www.anses.fr/en/content/anses-proposal-titanium-dioxide-be-classified-carcinogenic-inhalation-submitted-public>.
- [7] «Minutes of the 41st Meeting of the Committee for Risk Assessment (RAC 41)», European Chemicals Agency.
- [8] J. Nogueira, *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*. 2008.
- [9] N. Veronovski, M. Lešnik, e D. Verhovšek, «Surface treatment optimization of pigmentary TiO<sub>2</sub> from an industrial aspect», *J Coat Technol Res*, vol. 11, n. 2, pp. 255-264, Mar. 2014.
- [10] STI/10, «EN ISO 4618:2014, Paints and varnishes. Terms and definitions». BSI Standards Limited.
- [11] A. Marrion e Royal Society of Chemistry (Great Britain), Eds., *The chemistry and physics of coatings*, 2nd ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2004.
- [12] B. Müller e U. Poth, *Coatings Formulation: An International Textbook*, 2nd Revised Edition. Hannover: Vincentz Network, 2012.
- [13] «Polyester Beads as a Partial Substitute for Titanium Dioxide», Nürnberg, 01-Abr-2009.
- [14] «Talc Particle Electron Microscope». [Em linha]. Disponível em: <https://mvascientificconsultants.com/wp-content/uploads/2015/02/Talc-Particle-Electron-Microscope-Image.jpg>.
- [15] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 4th Edition. Hannover: Vincentz Network, 2014.
- [16] V. Mannari e C. J. Patel, *Understanding coatings raw materials*. 2015.
- [17] M. P. Diebold, *Application of Light Scattering to Coatings*. Cham: Springer International Publishing, 2014.
- [18] Y. Liang, B. Qiao, T.-J. Wang, H. Gao, e K. Yu, «Effects of porous films on the light reflectivity of pigmentary titanium dioxide particles», *Applied Surface Science*, vol. 387, pp. 581-587, Nov. 2016.
- [19] J.-C. Auger e D. McLoughlin, «Theoretical analysis of light scattering properties of encapsulated rutile titanium dioxide pigments in dependent light scattering regime», *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, n. 11, pp. 1619-1628, Nov. 2014.
- [20] J.-C. Auger e D. McLoughlin, «Theoretical study and experimental analysis of the scattering efficiency of hollow polymer particles in the dependent light scattering regime», *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 12, n. 4, pp. 693-709, Jul. 2015.
- [21] «Practical Guide to Dispersing Agents». BASF, 2016.
- [22] R. W. G. Hunt, *The Reproduction of Colour*, 6.<sup>a</sup> ed. John Wiley & Sons; IS&T Series in Imaging Science and Technology, 2004.
- [23] J. Schanda e International Commission on Illumination, Eds., *Colorimetry: understanding the CIE system*. [Vienna, Austria] : Hoboken, N.J: CIE/Commission internationale de l'éclairage ; Wiley-Interscience, 2007.
- [24] T. Lundstedt et al., «Experimental design and optimization», *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 42, n. 1-2, pp. 3-40, Ago. 1998.

- [25] R. Snee e R. Hoerl, *Strategies for Formulations Development: A Step-by-Step Guide Using JMP*. SAS Institute, 2016.
- [26] A. Rössler, *Design of experiments for coatings*. Hannover: Vincentz, 2014.
- [27] «Fineness of Grind Gauges (Grindometers) | Sheen». [Em linha]. Disponível em: <http://www.sheeninstruments.com/products/fineness-grind/fineness-grind-gauges-grindometers>.
- [28] «Form 2A Opacity Chart On Leneta Co.» [Em linha]. Disponível em: <http://opacity.leneta.com/item/opacity-charts/form-2a-opacity-chart/item-1001>.
- [29] CT3 (APT), «NP 4378:2015, Tintas e vernizes, Tintas aquosas lisas para paredes interiores de edifícios: Classificação e especificação». Instituto Português da Qualidade.
- [30] R. Sousa, «Estudo de Características de Tintas Aquosas - Parte 2», Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, 2017.
- [31] A. Leite, A. Pereira, F. Oliveira, J. Nogueira, J. Mendes, e A. Mendes, «Sensing Thickness - Improving The Accuracy of Contrast Ratio Assessment Using a Specially Developed Laser Unit», *Journal of Coating Technology*, n. 7, pp. 44-48, 2004.
- [32] J. Frost, «Regression Analysis: How to Interpret S, the Standard Error of the Regression | Minitab». [Em linha]. Disponível em: <http://blog.minitab.com/blog/adventures-in-statistics-2/regression-analysis-how-to-interpret-s-the-standard-error-of-the-regression>.
- [33] J. Frost, «Why Is There No R-Squared for Nonlinear Regression?» [Em linha]. Disponível em: <http://blog.minitab.com/blog/adventures-in-statistics-2/why-is-there-no-r-squared-for-nonlinear-regression>.
- [34] «ASTM D2745-00(2017), Standard Test Method for Relative Tinting Strength of White Pigments by Reflectance Measurements». ASTM International, West Conshohocken.
- [35] P. L. Moolman, «Rheological model for paint properties», Thesis, Stellenbosch : Stellenbosch University, 2008.

## Anexo 1: Análise de tamanhos de partículas

Foram feitos dois testes para tentar analisar a possibilidade de reduzir no tamanho dos aglomerados provenientes do  $TiO_2$ . No primeiro foi retirada uma amostra de 10 em 10 da pasta da tinta 30 durante a sua dispersão mecânica, e obtido o seu grau de dispersão segundo o descrito na secção. Foram aqui alterados dois parâmetros da produção em instantes diferentes do processo: a velocidade de rotação da hélice utilizada na dispersão de 1200 para 1400 rpm em  $t=25$  min, mantendo-se a esta velocidade, e a quantidade de dispersante adicionada, em que se adicionou à solução 2,74 g de dispersante em  $t=45$  min.

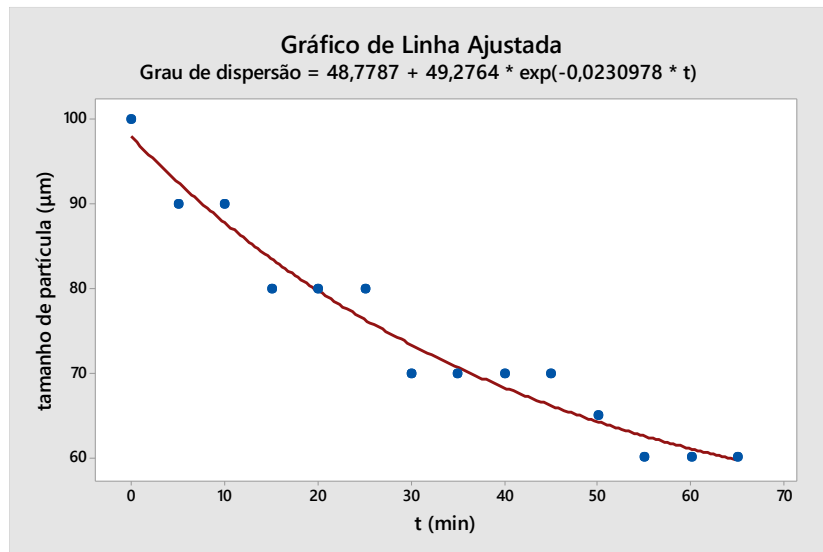


Figura 23 - Teste do grau de dispersão ao longo do tempo obtido para a tinta 30

Neste primeiro teste não se obteve nenhum resultado visível: não se verificou nenhuma súbita melhoria da dispersão, apenas o mesmo tipo de curva esperado, uma exponencial descendente. Fazendo uma regressão assintótica convexa, verifica-se que o limite inferior do tamanho de partícula rondaria os 50 µm. Isto verifica-se, no entanto, após um período de tempo demasiado grande, já que o tempo no gráfico se encontra normalizado para  $t=25$  min. Isto verifica-se devido ao facto de o tamanho de partícula se encontrar acima de 100 µm em  $0 < t < 25$  min, sendo 100 µm o limite superior da régua de dispersão.

No segundo teste, fez-se de novo a tinta 30 segundo a formulação encontrada, mas foi de seguida separada em diferentes latas e adicionadas quantidades superiores de dispersante a cada uma, todas elas diferentes. Estas foram então aplicadas para averiguar se ainda havia a existência de aglomerados, o que se verificou ser verdade.

Daqui seguiu-se uma análise da distribuição de tamanhos de partículas num contador de Coulter para diversas tintas, de modo a se verificarem possíveis diferenças na distribuição devido à existência de aglomerados, ou ao uso de diferentes matérias-primas. Também se tentou verificar qual a variável com maior peso para a boa dispersão: o tempo de dispersão ou a velocidade de rotação. Nestas análises de distribuição de tamanhos de partículas é feita uma

diluição, em água ou etanol, da mistura a analisar, que é depois introduzida no contador e obtida a distribuição correspondente.

No teste para a boa dispersão, foram feitas duas pastas de tintas iguais, uma sujeita à dispersão durante 10 minutos à velocidade de 2000 rpm, e a outra sujeita 20 minutos à velocidade de 1000 rpm. No final com o mesmo número de rotações, não se verificou diferença significativa nas distribuições, apenas um estreitamento negligenciável da distribuição para o 1º caso.

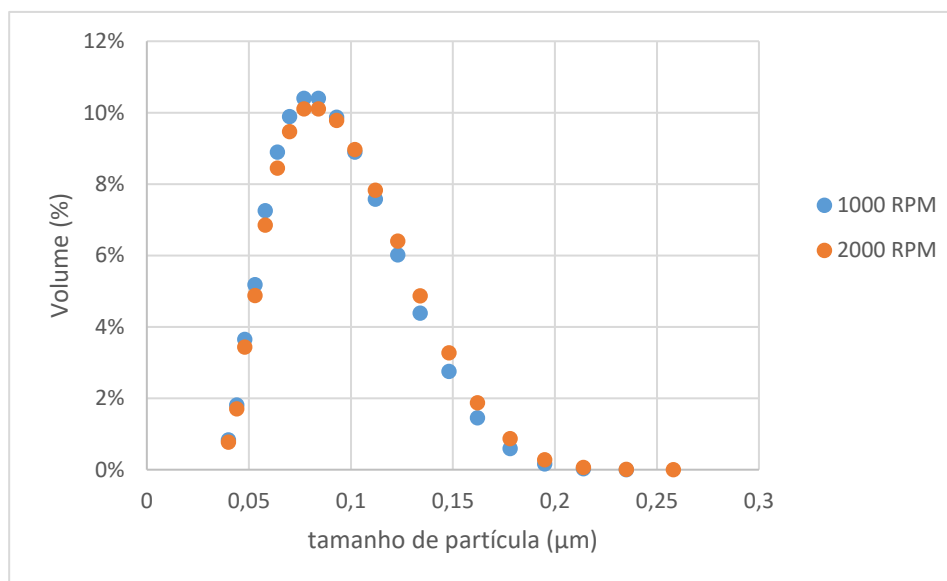


Figura 24 - Distribuição de tamanho de partículas para duas pastas, uma com dispersão feita a 1000 rpm durante 20 minutos, e outra feita a 2000 rpm durante 10 minutos

Em relação ao outro teste de distribuições, também este teste se mostrou infrutífero, já que, para tintas com formulações muito diferentes, a distribuição se apresentou semelhante tanto para distribuições obtidas utilizando água como solvente, como para as obtidas com etanol como solvente.

## Anexo 2: Resultados finais de otimização

Tabela 21 - Estimativas dos fatores finais para a opacidade a 250 µm segundo um modelo MLR

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	1,0427	0,0084	123,6	< 0,0001*	4,83
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	1,0307	0,0042	247,5	< 0,0001*	2,75
$PVC_{CaOp}/0,37771$	0,9699	0,0044	220,8	< 0,0001*	1,71
$PVC_{PCC}/0,37771$	0,9728	0,0029	330,4	< 0,0001*	1,91
$PVC_{TaOp}/0,37771$	1,0000	0,0044	228,3	< 0,0001*	1,91
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	0,9670	0,0045	216,4	< 0,0001*	1,57
$PVC_{Cargas}/0,37771$	0,9697	0,0011	843,3	< 0,0001*	4,73

Tabela 22 - Estimativas dos fatores finais para o rendimento segundo um modelo MLR

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	9,37	3,09	3,0	0,0049*	4,77
$PVC_{CaOp}/0,37771$	8,00	1,62	4,9	< 0,0001*	1,71
$PVC_{PCC}/0,37771$	6,14	1,08	5,7	< 0,0001*	1,88
$PVC_{TaOp}/0,37771$	7,93	1,61	4,9	< 0,0001*	1,90
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	8,97	1,64	5,5	< 0,0001*	1,57
$PVC_{Cargas}/0,37771$	6,59	0,37	17,8	< 0,0001*	3,62

Tabela 23 - Estimativas dos fatores finais para o brilho a 85° segundo um modelo MLR com termo quadrático para as cargas

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{TiO_2} - 0,11086)/0,37771$	25,62	3,62	7,1	< 0,0001*	4,89
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	34,80	1,89	18,4	< 0,0001*	3,09
$PVC_{CaOp}/0,37771$	19,20	2,05	9,4	< 0,0001*	2,05
$PVC_{PCC}/0,37771$	13,57	1,63	8,3	< 0,0001*	3,20
$PVC_{TaOp}/0,37771$	19,90	2,07	9,6	< 0,0001*	2,34
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	17,98	2,07	8,7	< 0,0001*	1,85
$PVC_{Cargas}/0,37771$	-20,62	3,02	-6,8	< 0,0001*	179,05
$PVC_{Cargas}^2$	22,07	3,84	5,7	< 0,0001*	130,29

Tabela 24 - Estimativas dos fatores finais para a força corante segundo um modelo MLR sem TiO<sub>2</sub>

Termo da equação	Estimativa	Erro padrão	Razão t	Prob>  t	VIF
$(PVC_{POp} - 0,009)/0,37771$	8,968	4,070	2,204	0,0354*	2,71
$PVC_{CaOp}/0,37771$	105,8639	4,2206	25,1	< 0,0001*	1,64
$PVC_{PCC}/0,37771$	121,2509	2,7242	44,5	< 0,0001*	1,69
$PVC_{TaOp}/0,37771$	76,9611	4,2759	18,0	< 0,0001*	1,88
$PVC_{BaSO_4}/0,37771$	125,7089	4,2123	29,8	< 0,0001*	1,44
$PVC_{Cargas}/0,37771$	122,4703	0,9114	134,4	< 0,0001*	3,07

Tabela 25 - Resultados obtidos nas formulações finais por otimização com o software JMP

Tinta	PVC <sub>TiO<sub>2</sub></sub>	PVC <sub>POp</sub>	PVC <sub>CaOp</sub>	PVC <sub>PCC</sub>	PVC <sub>TaOp</sub>	PVC <sub>BaSO<sub>4</sub></sub>	PVC <sub>SlCC</sub>	PVC <sub>Talco</sub>	Opacidade a		Rendimento		Brilho (u.b.)		Força Corante		Δ Preço relativo (% €/kg)	%w /w <sub>TiO<sub>2</sub></sub>
									250 μm (%)		(m <sup>2</sup> /L)							
									Real	Prevista	Real	Previsto	Real	Previsto	Real	Prevista		
Padrão	15,82%	4,03%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	23,11%	6,79%	98,18	-	6,2	-	3,6	-	100,00	-	0%	25,69
22	13,05%	6,43%	0,00%	5,42%	2,31%	0,00%	17,98%	4,57%	98,60	98,3	6,3	6,0	5,0	5,2	94,63	98,9	2,7%	21,92
23	12,77%	5,55%	0,00%	5,40%	3,54%	0,00%	18,89%	3,60%	98,58	98,2	6,1	6,1	4,8	4,8	96,20	101,0	1,9%	21,23
24	14,14%	7,15%	0,00%	3,74%	0,00%	0,00%	18,26%	6,47%	98,51	98,5	6,2	5,8	4,6	5,4	91,74	96,5	3,1%	23,89
25	12,66%	6,85%	0,00%	0,00%	2,84%	0,00%	23,37%	4,03%	98,54	98,3	6,2	5,9	4,3	5,0	94,33	98,7	1,7%	21,37
27	13,57%	7,08%	2,37%	0,00%	0,00%	0,00%	20,13%	6,61%	98,56	98,3	6,2	5,8	4,2	5,4	93,57	97,1	3,7%	22,96
28	13,89%	7,20%	0,00%	0,00%	0,00%	2,57%	20,17%	5,93%	98,80	98,4	6,7	5,9	5,0	5,6	93,20	97,1	3,3%	23,19
29	13,78%	4,92%	0,00%	0,00%	3,27%	0,00%	24,00%	3,78%	98,33	98,3	5,9	6,2	4,0	4,3	96,15	100,3	1,1%	22,69
31	12,66%	2,44%	0,00%	9,17%	6,06%	0,00%	17,61%	1,81%	98,19	97,9	5,6	6,7	4,6	4,0	104,79	107,5	0,1%	20,33
32	12,66%	5,84%	0,00%	0,00%	3,21%	0,00%	24,16%	3,89%	98,36	98,2	5,9	6,0	5,1	4,5	97,24	101,4	0,3%	21,13
35	14,00%	4,00%	1,20%	8,57%	0,00%	0,00%	14,77%	7,21%	98,28	98,0	5,6	6,2	4,7	4,0	101,31	104,8	0,0%	22,89
36	12,66%	7,19%	0,00%	2,21%	0,00%	0,00%	20,91%	6,79%	98,21	98,1	5,6	5,7	4,9	4,8	99,30	101,0	-0,4%	21,53
37	14,14%	5,75%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	23,08%	6,78%	98,24	98,2	5,6	5,9	3,5	4,4	97,41	100,9	-0,5%	23,54
39	12,66%	7,20%	0,00%	0,00%	0,58%	0,00%	23,10%	6,21%	98,28	98,2	5,7	5,7	4,0	4,9	98,29	100,5	-0,4%	21,52
41	12,66%	5,31%	0,00%	0,00%	4,00%	0,00%	24,57%	3,22%	98,43	98,2	5,9	6,2	3,8	4,3	98,61	102,0	0,2%	20,99

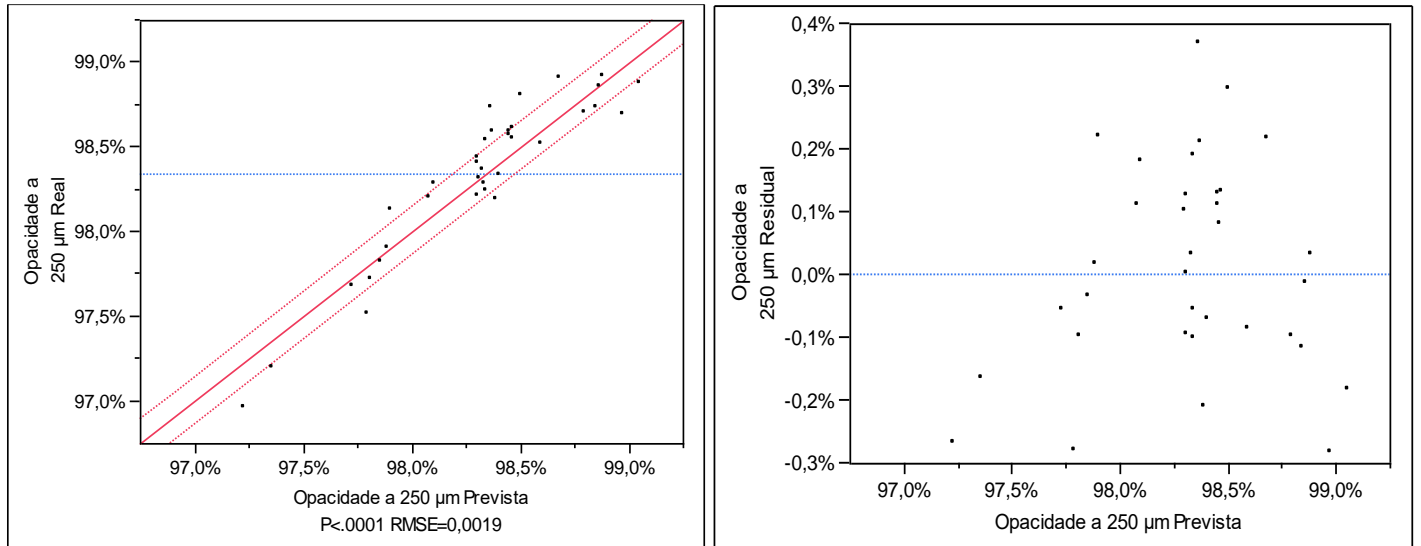


Figura 25 - Gráfico da opacidade a 250 μm real versus a opacidade prevista (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 21

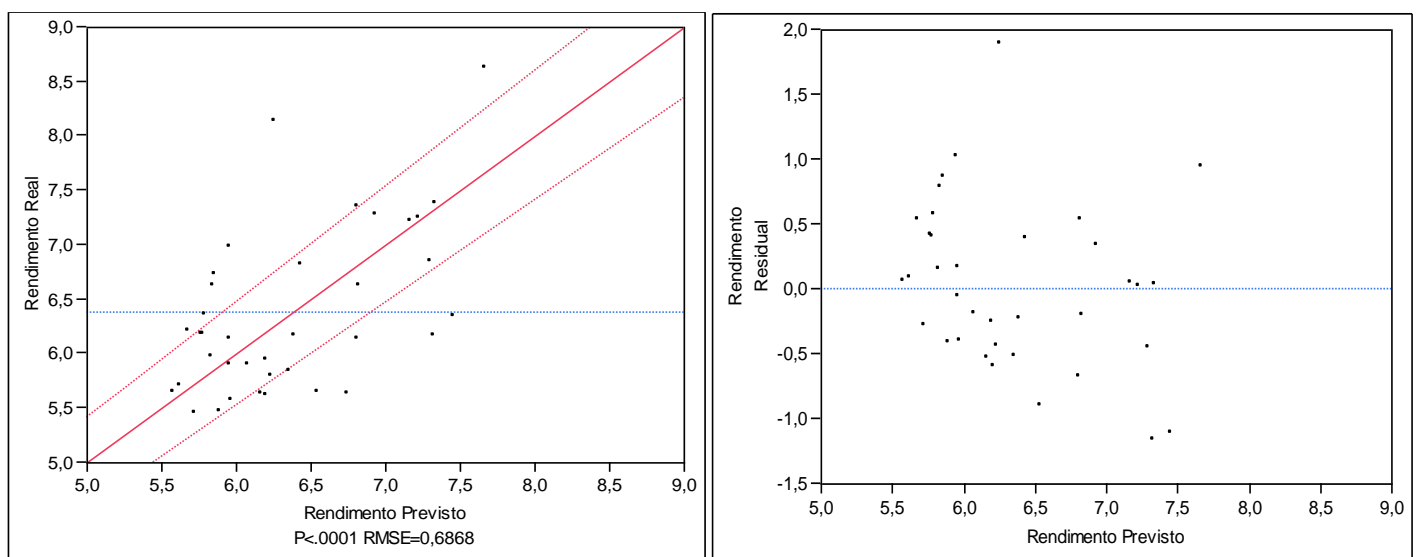


Figura 26 - Gráfico do rendimento ( $m^2/L$ ) real versus o rendimento previsto (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 22

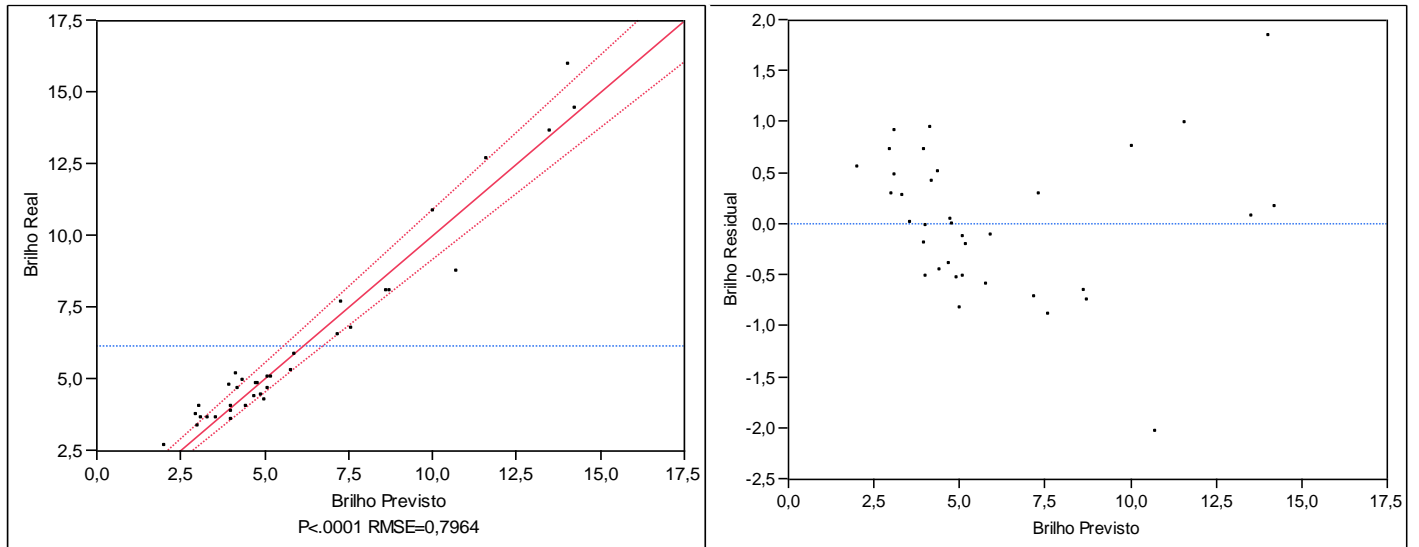


Figura 28 - Gráfico do brilho a 85° (u.b.) real versus o brilho previsto (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 23

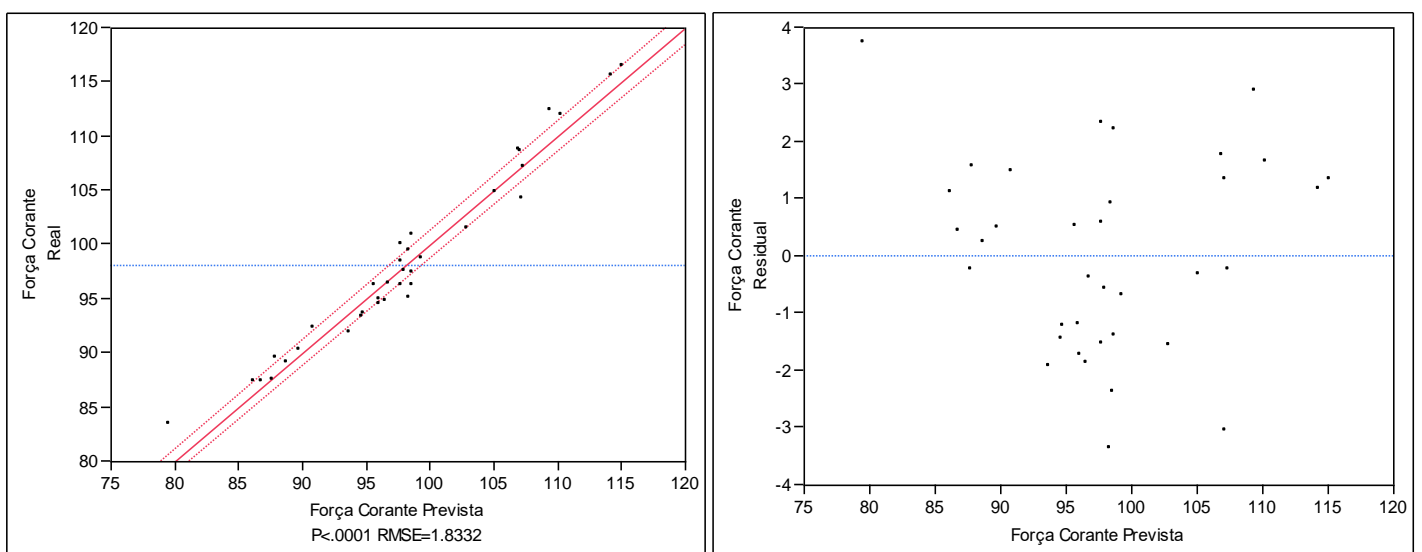
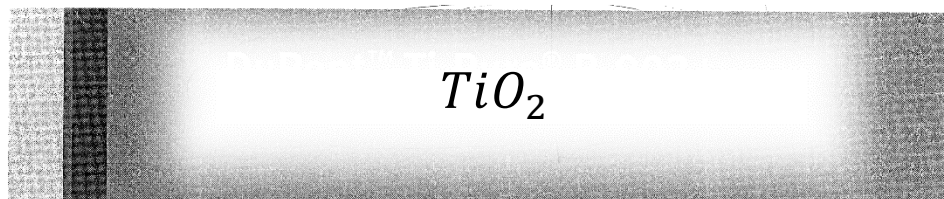


Figura 27 - Gráfico da força corante real versus força corante prevista (à esquerda) e o correspondente gráfico dos resíduos (à direita) para a equação descrita pelos termos e estimativas da Tabela 24



# Anexo 3: Fichas técnicas das matérias-primas estudadas



## Product Description

is a multipurpose rutile titanium dioxide pigment manufactured by the chloride process for both interior and exterior coatings applications. It is a fine dry powder with the following general properties.

**Table 1**  
Analysis and Physical Properties of

Property	
TiO <sub>2</sub> , wt%, min.	93
Alumina	yes
Amorphous Silica	yes
Specific Gravity	4.0
Bulking Value, L/kg (gal/lb)	0.25 (0.03)
Organic Treatment	Yes
Color CIE L*	99.6
Median Particle Size*, µm	0.405
Oil Absorption	16.2
pH	7.9
Resistance at 30°C (86°F) (1,000 ohm)	8.1
Carbon Black Undertone	11.7

**Note:** All values are typical unless otherwise specified.  
\*as measured by Horiba LA-300

## Suggestions for Use

has an excellent balance of chalk resistance, hiding, and gloss with outstanding dispersion performance for a broad range of both exterior and interior applications.

is recommended for use in:

- architectural interior semigloss and exterior finishes
- exterior industrial finishes, except those that require the highest level of exterior durability
- powder coatings

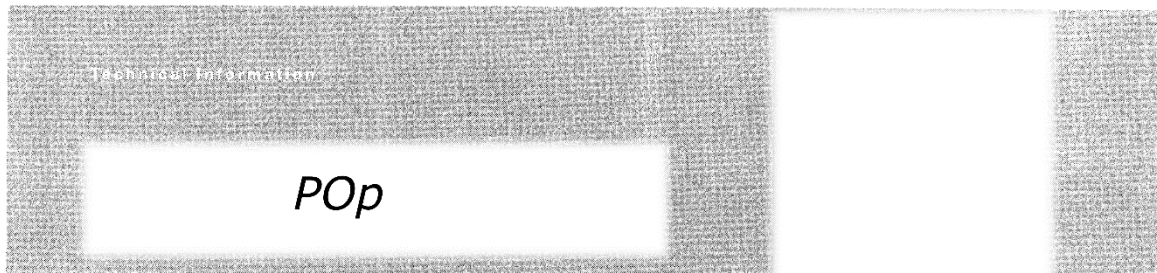
## Safety Precautions

- Titanium dioxide is classified as a nuisance dust. Follow all local regulations and recommendations for exposure limits as described in the Material Safety Data Sheet (MSDS). If the recommended exposure limits of TiO<sub>2</sub> are to be exceeded, NIOSH-approved air-purifying respirators with particulate filters should be used.
- As a matter of good industrial hygiene, gloves and safety glasses with side shields or better eye protection should be worn when handling TiO<sub>2</sub>. For more details, refer to the MSDS.

## First Aid

- If large amounts of TiO<sub>2</sub> are inhaled, remove victim to fresh air. If not breathing, give artificial respiration. If breathing is difficult, give oxygen. Call a physician.
- In case of eye contact, immediately flush with water for at least 15 minutes. Call a physician.

In case of skin contact, the compound is not likely to be hazardous, but cleaning the skin after use is advised.



**Product Description**

First class organic opacifying pigment, designed to provide opacity and whiteness to paints in architectural coatings by extending and/or improving the efficiency of TiO<sub>2</sub> without sacrificing interior or exterior coating properties.

**Technical Data**

Dispersion Type	anionic
Solids Content	ca. 30%
pH Value	ca. 7,5–9.0
Viscosity <sup>1</sup>	ca. 10–500 mPa·s
MFFT	>80 °C
Specific Gravity (wet polymer)	ca. 0.65 g/cm <sup>3</sup>
Specific Gravity (dry polymer)	ca. 1.025 g/cm <sup>3</sup>

<sup>1</sup> DIN EN ISO 3219 (23 °C, 100 1/s)

The exact specifications can be found in the specification data sheet.

**Application Areas**

Exterior and interior paints  
Low and high PVC paints

**Advantages**

Highly scattering organic pigment  
Spherical, low relative surface area leads to very low binder demand  
Pigment spacing effect which leads to increased TiO<sub>2</sub> efficiency  
Improved economics of paints while maintaining equal hiding power  
Broad formulation latitude: Low to high PVC paints  
Low odor  
APEO-free

The data contained in this publication are based on our current knowledge and experience. They do not constitute the agreed contractual quality of the product and, in view of the many factors that may affect processing and application of our products, do not relieve processors from carrying out their own investigations and tests. The agreed contractual quality of the product at the time of transfer of risk is based solely on the data in the specification data sheet. Any descriptions, drawings, photographs, data, proportions, weights, etc. given in this publication may change without prior information. It is the responsibility of the recipient of our product to ensure that any proprietary rights and existing laws and legislation are observed.

Edition: September 2009

TI/ED 2034 e

This data sheet will be rendered invalid if it is superseded by a later version.

TECHNICAL DATA SHEET

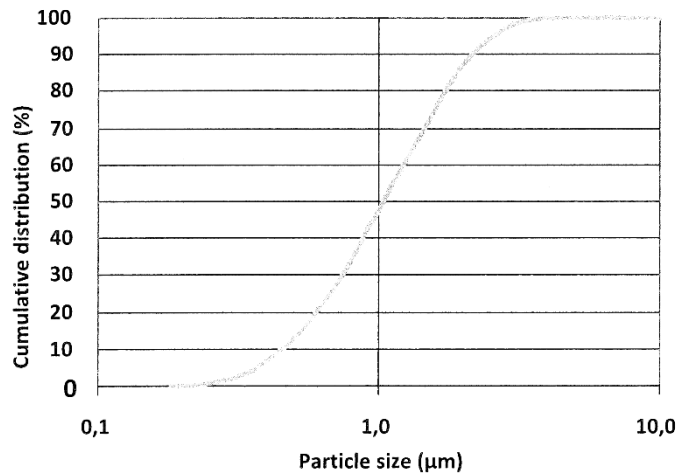
## CaOp OPACITY PIGMENT

is unique opacity pigment powder for use in water borne paint applications.  
is designed to give optimal optical properties enabling replacement of TiO<sub>2</sub>  
in paints.

### TYPICAL PIGMENT PROPERTIES

These are typical values but do not constitute specifications.

Dry Solids	%	min. 99,0
Brightness (ISO)		95,0 ± 0,5
L* value		98,8 ± 0,3
a* value		-0,40 ± 0,10
b* value		1,65 ± 0,10
Specific Surface Area (BET)	m <sup>2</sup> /g	10,0 ± 1,5
Average Particle Size	µm	1,0 ± 0,1
Specific Gravity	kg/dm <sup>3</sup>	~ 2,8
Bulk Density	g/l	415 ± 30
Tapped Density	g/l	675 ± 20



DISCLAIMER OF LIABILITY The information herein is based on technical data that we believe is accurate and reliable. However, the information is provided without any warranty, express or implied, regarding its correctness. The conditions or methods of use this information are beyond our control. For this and other reasons, we do not assume responsibility and express disclaim liability for loss, damage or expense arising out of or in any way connected with any use of this information.



# PCC

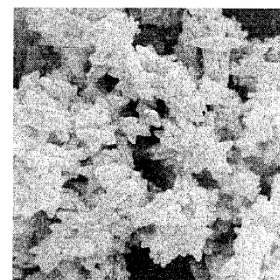
## PRODUCT DATA SHEET

### 1. DESCRIPTION

High purity, small sized Precipitated Calcium Carbonate in powder, as aggregated crystals of scalenohedral calcite.

### 2. USES

- High brightness, opacity enhancing filler in special papers.
- White pigment and hiding power enhancer in paints.
- Titanium dioxide extender.



### 3. CHARACTERISTICS

DETERMINATION	PROCEDURE	STANDARD SPECIFICATION	TYPICAL DATA	UNIT
Crystalline structure	Infrared spectrometry	> 98,5	100	% calcite
Calcium (CaCO <sub>3</sub> )	Volumetry	> 98,5	98,5	%
Residual Alkalinity	Volumetry	< 0,5	0,28	%
Mean particle diameter (D4,3)	Laser Diffraction	1,4 – 2,0	1,7	µm
Moisture content	Weight lost	< 1	0,5	%
Whiteness relative to MgO (R457 filter)	Elrepho Spectrophotometer	> 95	95,5	%
Chrome (Cr)	EAA	< 10	< 10	ppm
Lead (Pb)	EAA	< 3	< 3	ppm
Arsenic (As)	EAA-GH	< 1	< 1	ppm

### 4. PACKAGING

On pallets (42 bags x 25 kg) or Bulk

Technical Product Data Sheet

**TaOp**

**PRODUCT INFORMATION**

Inorganic composite, based on Titanium dioxide and Talc as alternative to TiO<sub>2</sub> in different applications like exterior paints, interior paints, plasters, primers and putties.

<b>CHEMICAL PROPERTIES</b>	Moisture content ex work	(ISO 787/2)	≤1	%
	Loss in ignition	(1050°C/1h)	7	%
	SiO <sub>2</sub>	(RFA)	33	%
	CaO	(RFA)	3	%
	MgO	(RFA)	16	%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(RFA)	0.2	%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(RFA)	0.3	%

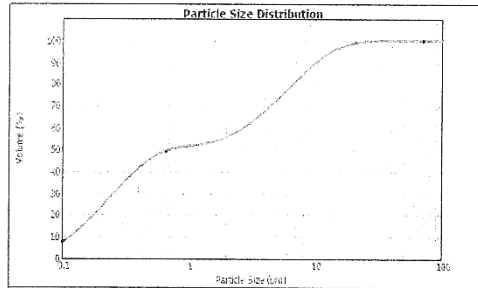
<b>PHYSICAL PROPERTIES</b>	Specific surface area	(BET)	14.5	m <sup>2</sup> /g
	pH value	(ISO 787/9)	8.5 – 9.5	
	Density	(ISO 787/10)	3.2	g/cm <sup>3</sup>
	Bulk density	(EN 1097/3)	0.57	g/cm <sup>3</sup>
	Oil absorption	ISO 787/5	32	ml/100g

<b>OPTICAL PROPERTIES</b>	Whiteness Y	(Konica Minolta CR400)	min. 95
	Brightness L*	(Konica Minolta CR400)	min. 98
	Red/Green a*	(Konica Minolta CR400)	min. 0.1
	Yellow/Blue b*	(Konica Minolta CR400)	min. 0.15

**PARTICLE SIZE DISTRIBUTION**

(Malvern Master Sizer MS2000)

d <sub>10</sub>	0.1	µm
d <sub>50</sub>	0.65	µm
d <sub>98</sub>	17	µm



These data are presented in good faith as typical values for this product and are not to be considered as binding. This product is suitable for food contact, but not for human consumption. This product does not contain detectable amounts of asbestos fibres as defined by the US Occupational Safety and Health Administration (OSHA) and the European Directive 83/477/EEC, when analysed by conventional methods. The detection limit of the applied method of analysis is less than 0.1wt%. This statement is based upon verification by certified independent laboratories.

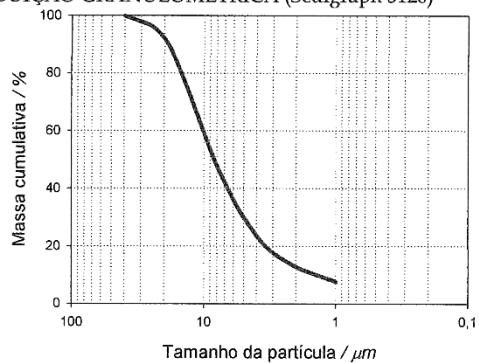
# Talco

CENTRO DE PRODUÇÃO	SOURE, Portugal (certificado ISO 9001)	
BREVE DESCRIÇÃO DO PRODUTO	Talco de grande pureza, micronizado, de estrutura lamelar e com excelente brancura.	
ANÁLISE QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA	Talco	>97 %
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 %
	Insolúveis em HCl	99 %
	Perda ao rubro	4,7 %
DADOS ESPECÍFICOS DO PRODUTO	Resíduo a 45 µm (ISO 787/7)	0,5 %
	Top cut (d <sub>98</sub> )	30 µm
	Diâmetro médio (d <sub>50</sub> )	8 µm
	Partículas < 2 µm	12 %
	Superfície específica (ISO 9277)	4,2 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
	Brancura	
	CIE L*, a*, b* (DIN 6174)	98/0/0,2
	Ry (C/2°, DIN 53163)	95 %
DADOS GERAIS DO PRODUTO	Teor de humidade (ISO 787/2)	0,1 %
	Densidade aparente	0,5 g cm <sup>-3</sup>
	pH (ISO 787/9)	9
	Absorção de óleo (ISO 787/5)	44 g/100g

## APLICAÇÕES

Tintas  
Plásticos

## DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (Sedigraph 5120)



EMBALAGEM  
- GRANEL, BIG-BAG, SACO 20kg

## SICC

### CENTRO DE PRODUÇÃO

SOURE, Portugal (certificado ISO 9001)

### BREVE DESCRIÇÃO DO PRODUTO

Carbonato de cálcio natural micro-cristalino (mármore), seleccionado e moído. Partículas microcristalinas romboédricas de elevada finura. Pré-disperso como suspensão aquosa (*slurry*) para uma utilização fácil e isenta de poeiras. Excelentes propriedades reológicas e elevada estabilidade no armazenamento.

### ANÁLISE QUÍMICA DA MATÉRIA PRIMA

CaCO <sub>3</sub>	98 %
MgCO <sub>3</sub>	1 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1 %
Insolúveis em HCl	1 %

### DADOS ESPECÍFICOS DO PRODUTO

Granulometria:	
Resíduo > 75 µm (ISO 787/7)	10 ppm
Top cut (d <sub>98</sub> )	30 µm
Diâmetro médio (d <sub>50</sub> )	5,7 µm
Partículas < 2 µm	24 %
Brancura:	
CIE L*, a*, b* (DIN 6174)	98/0,3/1,4
Ry (C/2°, DIN 53163)	96 %

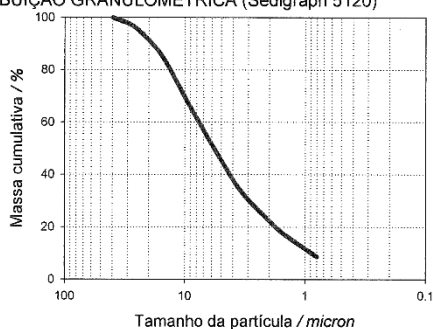
### DADOS GERAIS DO PRODUTO

Teor de sólidos	70 %
Densidade	1790 kg m <sup>-3</sup>
pH	9,2
Viscosidade	1000 mPa s

### APLICAÇÕES

Tintas e colas de base aquosa

### DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA (Sedigraph 5120)



EMBALAGEM STANDARD  
- GRANEL