

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Optimização da utilização de TiO_2 nas tintas

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Dissertação em Ambiente Empresarial

Cátia Raquel da Silva França



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Prof. Fernão Magalhães

Orientador na empresa: Eng^o. João Braga

Fevereiro de 2010

*Aos meus pais,
À minha irmã,
À Ritinha,
Ao Luís.*

*“Nada é mais difícil, e por isso mais precioso, do que ser capaz de decidir.”
Napoleão Bonaparte*

Agradecimentos

Ao longo de todo este projecto a ajuda de determinadas pessoas tornou-se imprescindível para a sua realização, de modo que, com muito agrado que lhes dedico esta secção agradecendo-lhes a sua contribuição.

Agradeço:

-ao Eng.º João Braga a disponibilidade, confiança, motivação e coordenação assim como o seu bom humor que permitiu encarar com outra visão alguns obstáculos.

-ao Prof. Fernão Magalhães pelo apoio prestado e disponibilidade.

-à Eng.ª Filipa Oliveira pela amizade, ajuda, disponibilidade e pelos bons momentos de descontração que me proporcionou.

-ao Ricardo Dixo, pela ajuda laboratorial prestada.

-à Eng.ª Joana Pimenta e ao Eng.º Ricardo Vieira pela ajuda e disponibilidade.

-ao meu namorado, Luís, pelo apoio, confiança, dedicação, motivação, por toda a compreensão e ajuda.

-aos meus pais, António e Lídia, pela sua compreensão incondicional para com a minha falta de dedicação à família.

-e em geral a todos os funcionários da Barbot pela simpatia e pela maneira como me receberam.

Resumo

Na indústria das tintas, o dióxido de titânio tem vindo a ganhar importância. Devido ao seu elevado índice de refração é o pigmento branco de eleição para a produção de tintas brancas, com fins decorativos. Associado às suas características ópticas está o seu preço, o que torna este constituinte a matéria-prima mais cara na formulação de uma tinta. O uso eficiente deste pigmento é chave para a obtenção de tintas com qualidade, associado à diminuição do preço.

O trabalho desenvolvido baseou-se numa tinta acetinada. Para melhorar as suas propriedades reológicas, foram testadas algumas matérias-primas.

No âmbito deste projecto, realizado na indústria de tintas Barbot, iniciou-se um estudo generalizado dos factores que influenciam a opacidade, como o tamanho de partícula e a dispersão do pigmento. Foi também abordada a variação da opacidade face a variações na quantidade de pigmento. Numa primeira fase obteve-se a curva que descreve o comportamento da opacidade para uma tinta acetinada, alterando a quantidade de TiO₂, mantendo o PVC constante. Posteriormente, o pigmento utilizado foi substituído por outro TiO₂, que apresenta propriedades semelhantes, e verificou-se que a nível da opacidade a substituição não é significativa, mas verifica-se um aumento de brilho.

Numa segunda fase, escolheu-se um ponto de referência e avaliou-se a influência das cargas por alteração do PVC em duas situações distintas. Numa das experiências manteve-se a quantidade de TiO₂ constante, enquanto na outra essa quantidade foi alterada.

Foi também efectuada a adição de uma carga opacificante ao ensaio de referência para se avaliar o comportamento da opacidade, verificando-se um aumento significativo.

Fora do âmbito deste projecto foram testadas matérias-primas, tais como, espessantes, solventes e resinas, de modo a melhorar as propriedades reológicas da tinta a usar como base para o projecto.

Inicializou-se também o estudo de tintas e dispersões de dióxido de titânio usando novas técnicas para a empresa, como é o caso da microscopia electrónica. Esta técnica mostra elevado potencial para visualizar a topografia e o interior do filme de tinta aplicado num substrato, assim como, a dispersão das partículas.

Palavras Chave: Dióxido de titânio, opacidade, tamanho de partículas, dispersão do pigmento.

Abstract

In the paint industry, titanium dioxide have been getting more importance. Due to his high refractive index, TiO₂ is the white pigment of election for the production of white paints. Associated to its characteristics there is the price, which makes TiO₂ the most expensive raw material in the paint formulation. Using this pigment efficiently is the key to obtain high quality paints and to save money.

The whole project was developed based on a semi gloss paint. To get better results and better reologic properties some raw materials were tested.

In this project, carried through in the Barbot's paint industry, it was initiated a general study concerning what influences opacity, particle size and pigment dispersion. The opacity variation was also boarded facing different factors. In a first stage, we need to obtain the curve that describes the opacity behavior due to an semi gloss paint, changing the amount of TiO₂, keeping the PVC constant. Next, we change the pigment to another TiO₂ with similar characteristics and we can see that the opacity level is insignificantly different, but the gloss increased.

In a second stage, we choose a reference moment and then evaluate the extenders influence due to PVC changing in two distinct situations. In one of the experiments we kept the amount of TiO₂ and in the other experiment we change the amount.

Posteriormente, o pigmento utilizado foi substituído por outro TiO₂, que apresenta características semelhantes, e verificou-se que a nível da opacidade a substituição não é significativa, mas verifica-se um aumento de brilho.

It was added too, an extender, which improves the opacity to the referenced experiment to observe the behavior of the opacity and we could see that it raised significantly.

Out of this project main objective, it was tested raw materials, such as, thickener, solvers and resin to get better reologic properties of the paint used as base to this project.

It was started too, a study concerning paints and titanium dioxide dispersion using new techniques to the company, such as the electronic microscopy. This technique shows great potential when used to visualize the topography and the interior of the paint film applied to a substrate, such as, particle dispersion.

Key words: titanium dioxide, opacity, particle size, pigment disperson

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto.....	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	1
1.3	Organização da Tese	2
2	Estado da Arte	3
2.1	História dos pigmentos.....	3
2.2	Processos de fabrico de TiO ₂	4
2.3	Pigmentos na tinta.....	6
2.4	Características dos pigmentos.....	6
2.5	Pigmentos brancos.....	7
2.6	Tamanho de partícula.....	7
2.7	Dispersão do pigmento na tinta	9
2.8	Quantidade de TiO ₂	10
3	Descrição Técnica.....	12
3.1	Elaboração de pastas de titânio e cargas.....	12
3.2	Elaboração das tintas.....	12
3.3	Medição da opacidade.....	13
3.4	Medição do brilho	13
3.5	Microscopia Electrónica.....	13
3.5.1	Microscopia Electrónica de Varrimento	13
3.5.2	Microscopia Electrónica de Transmissão	14
3.6	Distribuição de tamanhos de partícula	14
4	Discussão dos Resultados	15
4.1	Tamanho de partículas.....	15
4.1.1	Distribuição de tamanho de partícula.....	15
4.1.1.1	Análise de pastas de titânio	15
4.1.1.2	Análise de TiO ₂ em água	18

4.1.1.3	Análise de TiO ₂ em etanol	19
4.1.2	Microscopia.....	21
4.1.2.1	Microscopia Electrónica de Varrimento	21
4.1.2.2	Microscopia Electrónica de Transmissão	22
4.2	Dispersão	22
4.2.1	Análise em TEM.....	23
4.2.2	Medição da opacidade.....	25
4.3	Quantidade de pigmento	26
4.3.1	Variação da quantidade de TiO ₂ a PVC constante.....	26
4.3.2	Substituição do tipo de TiO ₂ a PVC constante	28
4.3.3	PVC variável.....	29
4.3.3.1	%TiO ₂ constante.....	29
4.3.3.2	%TiO ₂ variável	31
4.3.4	Carga opacificante	33
5	Conclusões	34
6	Avaliação do trabalho realizado.....	35
6.1	Objectivos Realizados.....	35
6.2	Outros Trabalhos Realizados.....	35
6.2.1	Testes a matérias-primas.....	35
6.2.1.1	Teste a espessantes.....	35
6.2.1.2	Teste a coalescentes.....	36
6.2.1.3	Teste a resinas	37
6.2.2	Análise de tintas em SEM	37
6.3	Limitações e Trabalho Futuro	41
6.4	Apreciação final	42
Anexo 1	Exemplos de cálculo	44
Anexo 2	Carta para medição da opacidade	45
Anexo 3	Informação Técnica.....	46

Índice de Figuras

<i>Figura 1- Pintura numa caverna no período Paleolítico em Ardèche, sul de França.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 2- Principais constituintes de uma tinta.</i>	<i>6</i>
<i>Figura 3- a) Difracção e b) reflexão da luz numa partícula de pigmento branco (DuPont, 2007).</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4- Representação da DTP, em volume e propriedades do pigmento</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5- Filme de tinta a) abaixo do PVCC, b)no PVCC e c) acima do PVCC.</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6- Representação da DTP para as pastas de titânio, em volume.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 7- Representação da DTP para as pastas de titânio, em volume.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 8- Representação da DTP, para as pastas de titânio, em número.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 9- Representação da DTP para as pastas de titânio, em volume, após 1 minuto de ultra-sons. .</i>	<i>17</i>
<i>Figura 10- Representação da DTP para as pastas de titânio, em número, após 1 minuto de ultra-sons.</i>	<i>17</i>
<i>Figura 11- Representação da DTP para a amostra A, em volume,após 1+1 minutos de ultra-sons.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 12- Representação da DTP para a dispersão A, em volume, com e sem ultra-sons.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 13- Representação da DTP para a dispersão A, em número, com e sem ultra-sons.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 14- Representação da DTP para a dispersão B, em volume, com e sem ultra-sons.....</i>	<i>20</i>
<i>Figura 15- Representação da DTP para a dispersão B, em número, com e sem ultra-sons.</i>	<i>20</i>
<i>Figura 16- Imagem de uma tinta, obtida por microscopia electrónica de varrimento,</i>	<i>21</i>
<i>Figura 17- Imagem de uma dispersão de TiO₂ em água, obtida por microscopia</i>	<i>22</i>
<i>Figura 18- Imagem obtida por microscopia electrónica de transmissão,.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 19- Evolução da opacidade com a quantidade de TiO₂, como polinómio de ajuste</i>	<i>27</i>
<i>Figura 20- Comportamento da derivada da opacidade, descrito por</i>	<i>28</i>
<i>Figura 21- Evolução da opacidade com a quantidade de TiO₂, com o polinómio de ajuste</i>	<i>29</i>
<i>Figura 22- Evolução da opacidade com a quantidade de CaCO₃, para TiO₂=16,5%.</i>	<i>31</i>
<i>Figura 23- Evolução do brilho com a quantidade de CaCO₃, para TiO₂=16,5%.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 24- Evolução da opacidade com a quantidade de CaCO₃, para TiO₂ variável, com o.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 25- Evolução do brilho com a quantidade de CaCO₃, para %TiO₂ variável.</i>	<i>32</i>
<i>Figura 26- Imagens obtidas em SEM, modo SE para a a) Tinta A e b) Tinta B,</i>	<i>38</i>
<i>Figura 27- Imagens obtidas em SEM, modo Z cont para a a) Tinta A e b) Tinta B,</i>	<i>38</i>
<i>Figura 28- Espectro de raio-X da tinta a)A e b)B.</i>	<i>39</i>
<i>Figura 29- Imagens obtidas em SEM, modo Z cont, para a a) Tinta A e b) Tinta B,.....</i>	<i>40</i>

Figura 30- Imagens obtidas em SEM, modo Z cont, para a a) Tinta A e b) Tinta B,..... 40

Figura 31- Imagem obtida em SEM, modo Z cont, , para a a) Tinta A e b) Tinta B, 41

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1- Índice de refração de pigmentos brancos.</i>	7
<i>Tabela 2- Propriedades dos pigmentos presentes em cada pasta.</i>	15
<i>Tabela 3- Propriedades dos pigmentos presentes nas dispersões.</i>	18
<i>Tabela 4- Percentagem, em volume, correspondente a várias gamas de</i>	21
<i>Tabela 5- Tipo de dispersão do pigmento para cada amostra.</i>	23
<i>Tabela 6- Resultados obtidos para a opacidade e brilho, em condições de dispersão distintas</i>	25
<i>Tabela 7- Evolução da opacidade e do brilho com o tempo, para diferentes dispersões.</i>	26
<i>Tabela 8- Evolução da opacidade e do brilho,</i>	27
<i>Tabela 9- Evolução da opacidade e do brilho,</i>	28
<i>Tabela 10- Evolução da opacidade e brilho, para diferentes quantidades de CaCO₃ e TiO₂=16,5%</i>	30
<i>Tabela 11- Evolução da opacidade e brilho, para diferentes quantidades de CaCO₃ e TiO₂.</i>	32
<i>Tabela 12- Resultados obtidos para a opacidade e brilho para a Tinta A e B.</i>	33
<i>Tabela 13- Resultados obtidos para os parâmetros avaliados para cada coalescente.</i>	36
<i>Tabela 14- Viscosidade das resinas a testar, para várias</i>	37
<i>Tabela 15- Parâmetro para cada constituinte.</i>	44

Notação e Glossário

A_o	absorção de óleo do pigmento	g/100g de pigmento
$CaCO_3$	quantidade de carbonato de cálcio	%
d	tamanho de partícula	μm
m	massa	g
n	índice de refração pigmento	
N	número	%
Op_c	opacidade	%
PVC	concentração de pigmento em volume	%
$PVCC$	concentração crítica de pigmento em volume	%
t	tempo	dia
$Talco$	quantidade de talco	%
TiO_2	quantidade de dióxido de titânio	%
v	velocidade de agitação	rpm
V	volume	% ou cm ³
Z	número atómico	

Letras gregas

λ	comprimento de onda	nm
ρ	densidade	g/cm ³

Índices

c	cargas
l	ligante
p	partícula
pig	pigmento

Lista de Siglas

C	Coalescente
DTP	Distribuição de tamanhos de partículas
NP	Norma Portuguesa
PVC	Concentração de Pigmento em Volume (<i>Pigment Volume Concentration</i>)
PVCC	Concentração Crítica de Pigmento em Volume (<i>Critical Pigment Volume Concentration</i>)
R	Resina
SE	Electrões Secundários (<i>Secondary electron</i>)
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento (<i>Scanning electron microscopy</i>)
TEM	Microscopia Electrónica de Transmissão (<i>Transmission electron microscopy</i>)
US	Ultra-sons
Z cont	Electrões Retrodifundidos (<i>Z contrast</i>)

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Os processos de produção de TiO₂ são dispendiosos, o que torna este pigmento a mais cara matéria-prima usada na formulação de uma tinta. Com o avançar dos anos foram desenvolvidas técnicas para melhorar a sua utilização de modo a diminuir a quantidade usada não alterando significativamente determinados parâmetros da tinta. Apesar de todos os avanços nesta área, a utilização eficiente do TiO₂ continua a ser uma prioridade para os fabricantes de tintas.

Assim, o estudo das propriedades ópticas deste pigmento, nomeadamente a opacidade, tem vindo a ser um dos principais temas de interesse da Barbot, no que respeita as tintas brancas para decoração. No sentido de fornecer à empresa informação sobre esta propriedade e o seu comportamento perante os factores que a influenciam, como o tamanho de partícula, dispersão e quantidade de TiO₂, foram realizadas várias experiências de cariz laboratorial.

Sendo o primeiro trabalho realizado na empresa, para esta temática, a metodologia utilizada para alcançar os objectivos propostos abrangeu vários pontos.

Na tentativa de detectar irregularidades nos principais factores que influenciam a opacidade, foram elaboradas análises da distribuição de tamanhos de partícula e da dispersão do pigmento.

Para avaliar o comportamento da opacidade, em diferentes condições, foram elaboradas várias tintas. Inicialmente foi obtida a curva de opacidade para um tipo de pigmento, variando a sua quantidade, mantendo o PVC constante. Posteriormente, verificou-se a diferença no comportamento da opacidade, nas mesmas condições, para outro pigmento de TiO₂.

Após a escolha de um ponto de acordo com determinados critérios, verificou-se qual a influência da quantidade de cargas nesta propriedade óptica, mantendo a quantidade de TiO₂ e variando-a. Para o mesmo ponto, verificou-se as alterações geradas pela adição de uma carga de outra natureza.

Neste trabalho, foi usada como base, uma tinta plástica branca, destinada à pintura de rebocos interiores para um acabamento facilmente lavável e de brilho acetinado.

1.2 Contributos do Trabalho

O trabalho realizado ao longo deste projecto permitiu fornecer à Barbot informação sobre factores que influenciam a opacidade, através da obtenção de distribuições de tamanhos de partícula e imagens em microscopia electrónica. Assim como, descrever o

comportamento da opacidade face aos factores que a influenciam como a quantidade de TiO₂, o tipo de pigmento, a dispersão do mesmo na tinta e a utilização de uma carga opacificante. As análises por microscopia electrónica, permitiram identificar o tipo de informação que pode ser obtida para o estudo de tintas, tornando-se uma ferramenta de grande utilidade nesta área.

Em trabalhos paralelos, foram testadas matérias-primas, como espessantes, solventes e resinas de modo a avaliar a sua influência reológica.

1.3 Organização da Tese

A presente tese encontra-se dividida em cinco secções:

- Estado da Arte
- Discussão técnica
- Discussão de resultados
- Conclusões
- Avaliação do trabalho realizado

Na secção referente ao Estado da Arte é relatada, sucintamente, a história dos pigmentos brancos e os seus métodos de produção, bem como a sua importância numa tinta. De seguida aborda-se a temática da opacidade e factores que influenciam esta propriedade óptica, nomeadamente o tamanho de partícula, a dispersão e quantidade de pigmento. Neste último tema descreve-se a importância de propriedades como o PVC.

A Descrição Técnica descreve os procedimentos adoptados para efectuar determinadas medições como a opacidade e brilho. Nesta secção descreve-se o funcionamento dos equipamentos mais relevantes para a elaboração do projecto.

Os resultados obtidos encontram-se na secção designada por Discussão de Resultados. Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos para a distribuição de tamanhos de partículas, para a influência da dispersão e para o comportamento da opacidade em diferentes condições.

No capítulo 5 estão sintetizadas as principais conclusões resultantes da secção anterior.

Na secção de avaliação do trabalho realizado avalia-se o grau de realização dos objectivos propostos, assim como, as limitações encontradas no decorrer do projecto e sugestões de trabalhos futuros. Ainda neste capítulo são apresentados outros trabalhos realizados, que não interferem directamente no trabalho principal, bem como a apreciação final de todo o trabalho desenvolvido.

2 Estado da Arte

2.1 História dos pigmentos

Desde os tempos pré-históricos que os pigmentos inorgânicos são conhecidos e utilizados para vários fins decorativos. Há 60.000 anos atrás, na Idade do Gelo, o ocre natural foi uma das substâncias usadas como material colorante. Recorrendo à mistura de cores provenientes de substâncias naturais como a terra, a fuligem e a graxa, os nossos antepassados decoravam as suas cavernas, locais de culto e até os seus próprios corpos. Num outro período da civilização humana, nomeadamente no Paleolítico, foram pintadas cavernas localizadas no sul de França (Figura 1), no norte da Espanha e África usando carvão, ocre e argilas.



Figura 1- Pintura numa caverna no período Paleolítico em Ardèche, sul de França. (IUCN Hyaena Socialist Group)

As civilizações mais evoluídas do Egito, Grécia e Roma (4000 a.C.) usavam técnicas sofisticadas de pintura para decorar navios, estátuas e edifícios. As matérias-primas utilizadas por estas civilizações incluíam vegetais, leite, carvão, cera de abelha e vários minerais. Posteriormente, usaram corantes naturais, como o índigo e roxo que foram utilizados para tingir têxteis, papel, fibras, madeira e couro (Brock *et al.*, 2000).

No que respeita à obtenção do primeiro pigmento por via sintética, supõe-se que este surgiu no Egito há cerca de 3000 a.C., por calcinação de matérias-primas naturais e aquecimento obtinham o silicato de cobre.

As civilizações egípcia, grega e romana foram ao longo do tempo encontrando outros tipos de pigmentos tais como, amarelo, azul, verde e vermelho. Como pigmento branco, os romanos e os gregos usavam carbonato de chumbo natural, conhecido também como o branco de chumbo. Usado desde a antiguidade, este foi o único pigmento branco usado na Europa até ao séc. XIX.

A primeira forma sintética deste pigmento surgiu em 400 a.C. e foi obtido pela desintegração do pó branco de chumbo resultante da lavagem de jarros e vasos com vinagre, que posteriormente eram enterrados em pilhas de estrume, utilizadas como fonte de calor. (Nogueira, 2008).

Em civilizações mais recentes, este pigmento foi parcialmente substituído pelo óxido de zinco (ZnO) e quase extinto após o aparecimento do dióxido de titânio (TiO₂) no séc. XX.

No ano de 1782, o ZnO foi sugerido como pigmento branco por Guyton de Morveau e L'Académie de Dijon, na França. O principal elemento químico deste pigmento, o zinco metálico, chegara da China e das Índias Orientais.

Quando o minério de zinco foi encontrado na Europa, iniciou-se a produção em grande escala. Em 1834, Winsor e Newton, de Londres, apresentam uma forma particularmente densa de ZnO, que foi vendido como branco chinês. Este pigmento era diferente do zinco branco conhecido até à data. O branco chinês era uma forma do ZnO, sujeito a temperaturas mais elevadas.

Em 1844, uma melhor forma de zinco branco para tinta a óleo foi desenvolvida por LeClaire, em Paris. Seis anos mais tarde, o branco de zinco estava a ser fabricado em toda a Europa. As principais vantagens deste pigmento branco em relação ao chumbo branco, baseavam-se no facto de não ser tóxico, na ausência de pigmentos que contêm enxofre, no processo de escurecimento e por ser economicamente mais rentável (Webexhibits, 2008).

Durante vários anos, a indústria das tintas utilizou ZnO como pigmento branco, mas no séc. XX este é substituído pelo TiO₂ devido às propriedades ópticas mais vantajosas face ao anterior pigmento. Descoberto em 1821, este pigmento foi produzido em grande escala apenas em 1916. Embora tenham sido desenvolvidas outras aplicações para este composto químico, as suas propriedades pigmentárias continuam a ser as mais importantes. A sua ampla utilização deve-se à elevada eficiência na dispersão da luz visível, que confere brancura, brilho e opacidade quando incorporado num produto plástico.

O TiO₂ está disponível na indústria em duas formas cristalinas - rutilo e anatase. Inicialmente o pigmento anatase era o mais produzido, mas posteriormente verificou-se que devido à sua elevada actividade fotoquímica, ocorria farinação em aplicações no exterior (Nogueira, 2008).

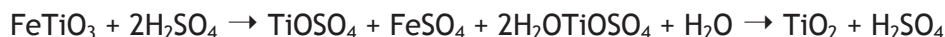
No entanto, o pigmento rutilo para além de dispersar a luz de forma mais eficiente, é mais estável e costuma catalisar menos a fotodegradação, tornando-se o pigmento branco mais utilizado na indústria dos polímeros a partir dos anos trinta (DuPont, 2007).

2.2 Processos de fabrico de TiO₂

A sua produção é efectuada por dois processos comerciais: sulfato e cloreto. Ambos os processos originam o pigmento rutilo, enquanto que, o pigmento anatase só pode ser obtido pelo processo sulfato.

O processo sulfato foi comercializado em 1931, produzindo o TiO₂ anatase e posteriormente, em 1941, o TiO₂ rutilo. Nesse processo, o minério que contém titânio é

dissolvido em ácido sulfúrico, produzindo uma solução de titânio, ferro e outros sulfatos metálicos. O TiO₂ intermediário, de tamanho pigmentário, é produzido através de uma série de etapas que incluem redução química, purificação, precipitação, lavagem e calcinação. A estrutura cristalina, anatase ou rutilo, é controlada por nucleação e calcinação.



O processo cloreto foi desenvolvido e comercializado pela DuPont em 1948 para produzir TiO₂ rutilo. Esse processo inclui duas reacções anídricas de fase vapor e altas temperaturas. O minério de titânio reage com gás de cloro sob condições redutoras para obtenção de tetracloreto de titânio (TiCl₄) e impurezas de cloreto metálico, que são posteriormente separadas. O TiCl₄ altamente purificado é oxidado a uma temperatura alta para produzir o TiO₂ permeabilizante de brilho excelente. A etapa de oxidação no processo cloreto permite controlar rigidamente a distribuição de tamanhos de partícula e o tipo de cristal, permitindo produzir TiO₂ com alto poder de cobertura e de tingimento.



Em ambos os processos, os produtos intermediários, são agrupamentos de cristais de TiO₂, de tamanho pigmentário, que precisam ser separados (triturados) para apresentar um desempenho óptico ideal. Dependendo dos requisitos do uso final, diversos métodos de tratamento são usados para modificar o TiO₂. A grande maioria dos pigmentos disponíveis no mercado apresenta tratamentos de superfície que melhoram as propriedades do pigmento, como a facilidade de dispersão e resistência à intempérie ou à descoloração. A distinção entre os tipos de TiO₂ disponíveis no mercado reside, não apenas no tratamento superficial mas também no tamanho médio de partícula, absorção de óleo entre outros parâmetros. Estas características influenciam as propriedades do pigmento, nomeadamente a opacidade e o brilho. Assim, a escolha do pigmento deve ter em conta a finalidade da tinta de modo a retirar todo o partido das suas propriedades.

A disponibilidade do minério de titânio é crucial para o fabrico de pigmentos de TiO₂. Embora o titânio esteja classificado como o quarto elemento em maior abundância no planeta, encontra-se amplamente distribuído na natureza a baixas concentrações. São necessárias operações de mineração e de processamento de minérios eficientes para desenvolver um fornecimento de minério viável que atenda às necessidades económicas do fabrico de TiO₂ (DuPont, 2007).

A produção anual de TiO₂ excede as 4x10⁶ toneladas, das quais mais de metade se destina à indústria das tintas (Brock *et al.*, 2000).

2.3 Pigmentos na tinta

Uma tinta, segundo a Norma Portuguesa 41 (NP41), é toda a composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que, quando aplicada em camada fina sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição ou dispersão em produtos voláteis, ou fusão, é convertível, ao fim de certo tempo, numa película sólida, contínua, corada e opaca. Na sua constituição existe um extracto seco e um veículo volátil, que englobam os constituintes representados na Figura 2.

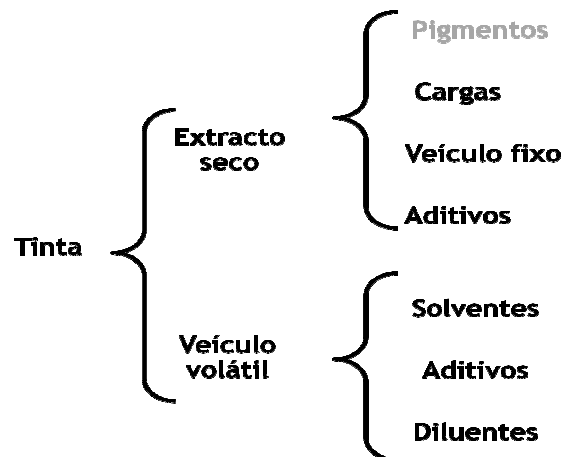


Figura 2- Principais constituintes de uma tinta.

2.4 Características dos pigmentos

De acordo com Norma Portuguesa 41, os pigmentos são substâncias sólidas, em geral finamente divididas, praticamente insolúveis no veículo, usadas na preparação de tintas com o fim de lhes conferir cor e opacidade ou certas características especiais.

Nesta área pretende-se que os pigmentos apresentem características como:

- Suportar as influências do meio em que são utilizados
- Compatibilidade com o meio ambiente e não nocivos para a saúde humana
- Custo adequado às exigências de preço do produto em que se incorporam
- Resistência química
- Resistência ao calor
- Propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos pigmentos são de extrema importância e baseiam-se em fenómenos físicos como a absorção e a difracção da luz visível. Para os pigmentos coloridos a absorção determina a cor e relaciona-se com a estrutura química, enquanto para os pigmentos brancos a difracção determina a opacidade e é influenciada pelo índice de refracção (Nogueira, 2008).

2.5 Pigmentos brancos

Na verdade, os pigmentos brancos são materiais transparentes que ao olho humano parecem brancos. Isto acontece porque ocorre dispersão e reflexão da luz devido ao tamanho reduzido das partículas de pigmento, traduzindo-se numa baixa absorção da luz (Figura 3) (Marrion, 2004).

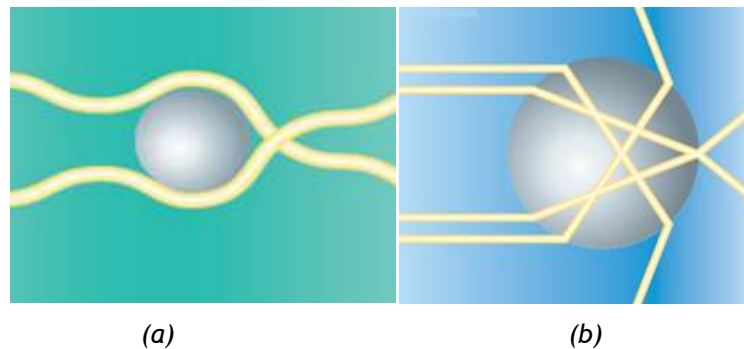


Figura 3- a) Difracção e b) reflexão da luz numa partícula de pigmento branco (DuPont, 2007).

Anteriormente, referiu-se que o TiO₂ é o pigmento branco mais usado na indústria das tintas. A explicação para esta questão baseia-se apenas no elevado índice de refração, n , comparativamente aos outros pigmentos brancos (Tabela 1), que conseqüentemente origina uma melhor dispersão da luz, resultando numa maior opacidade da tinta (DuPont, 2007).

Tabela 1- Índice de refração de pigmentos brancos.

Pigmento branco	n
TiO ₂ Rutilo	2,73
TiO ₂ Anatase	2,55
Óxido de zinco	2,02
Silicato de magnésio	1,65
Carbonato de cálcio	1,63

A opacidade de uma tinta é a capacidade da película de tinta para obliterar a cor ou a diferença de cor do substrato. Esta propriedade depende do tamanho das partículas e da dispersão do pigmento branco usado na formulação da tinta. A quantidade de TiO₂ usada na formulação da tinta tem também influência na opacidade.

2.6 Tamanho de partícula

O tamanho das partículas de TiO₂ deve ser cuidadosamente controlado de modo a obter-se a máxima dispersão da luz. Estudos feitos pelos produtores de TiO₂ afirmam que para obter

a máxima eficiência na dispersão da luz, o tamanho das partículas deve ser aproximadamente metade do comprimento de onda da luz a ser dispersada (DuPont, 2007). No entanto, o tamanho de partícula pode ser obtido pela fórmula de Weber (Malvern, 2005):

$$d = \frac{2\lambda}{\pi (n_{pig} - n_l)} \quad (\text{Eq. 1})$$

em que d é o tamanho da partícula, λ o comprimento de onda, n_{pig} o índice de refração da pigmento e n_l o índice de refração do ligante.

Na tabela 1, pode-se verificar que o índice de refração do rutilo é de 2,73. O índice de refração das resinas utilizadas como ligantes na formulação de uma tinta é cerca de 1,5. Assim, para determinar o tamanho de partículas óptimo é necessário apenas definir qual o comprimento de onda que se pretende difratar, ou seja, toda a gama de comprimentos de onda da luz visível. Deste modo a fórmula de Weber permite concluir que para valores de comprimento de onda entre 400 e 700 nanómetros tem-se tamanhos de partículas entre 0,21 e 0,37 μm (Anexo 1.1).

Contudo, o olho humano é mais sensível à luz verde-amarelada (550 nm) que corresponde, segundo a fórmula de Weber, a um tamanho de partículas de 0,28 μm .

Portanto, se se pretende obter o máximo de dispersão da luz visível, as partículas de dióxido de titânio devem ter entre 0,2 e 0,3 μm de diâmetro (DuPont, 2007).

Embora o tamanho médio das partículas seja normalmente conhecido, é necessário que exista uma boa distribuição de tamanhos de partícula (DTP) para que não ocorra difracção preferencial de determinados comprimentos de onda, resultando em tonalidades ao olho humano.

Embora o pigmento seja projectado para originar melhor opacidade e brilho, estas propriedades são afectadas se a dispersão inicial de TiO₂ for inadequada, ou seja, se ocorrer aglomeração das partículas. A aglomeração origina um aumento do tamanho de partículas que influencia a dispersão da luz. Assim, para que o pigmento apresente uma boa DTP, é necessário que esteja bem disperso.

Na Figura 4, pode-se verificar que uma boa DTP corresponde a tamanhos partículas entre 0,1 e 1 μm .

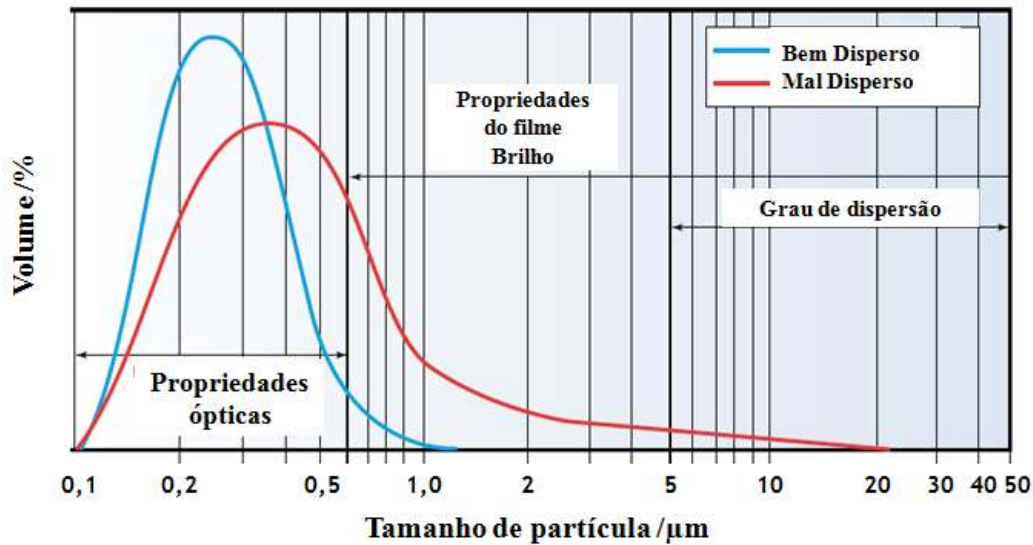


Figura 4- Representação da DTP, em volume e propriedades do pigmento (adaptado (DuPont, 2007)).

2.7 Dispersão do pigmento na tinta

A utilização eficiente do TiO₂ ocorre quando o pigmento se encontra bem disperso no veículo. Assim, obtêm-se o máximo de rendimento do pigmento mas também se garante que a tinta tem a máxima durabilidade possível, boa estabilidade durante o armazenamento, bom brilho e bom desempenho durante a sua aplicação.

Para se obter a dispersão desejada, é necessário que cada partícula de pigmento se encontre separada das restantes e completamente molhada pelo veículo, ou seja, não deve haver aglomeração. Assim, é importante que nas fases de moagem, dispersão mecânica, molhagem e estabilização, as partículas se mantenham desaglomeradas (Nogueira, 2008).

Os produtores de TiO₂ adoptam várias técnicas para promover a dispersão, nomeadamente os tratamentos superficiais. No entanto, outras alternativas podem ser adoptadas no sentido de aumentar a dispersão do pigmento, como é o caso das cargas. Estes constituintes dispersam o pigmento na tinta de modo a tornar mais eficiente a dispersão da luz.

Paul F. Dietz (2003), estudou a influência do tamanho das cargas na dispersão do TiO₂. Com o seu estudo, concluiu que o TiO₂ se encontra melhor disperso, contribuindo significativamente para a opacidade quando as cargas apresentam tamanhos de partículas menores que 0,5 μm.

2.8 Quantidade de TiO₂

Como já foi referido, a opacidade depende do tamanho das partículas e da dispersão, mas também é influenciada pela quantidade de TiO₂ presente na formulação da tinta. Sendo este pigmento responsável por conferir opacidade à tinta, é intuitivo que o aumento da sua concentração aumente esta propriedade óptica.

Contudo é necessário avaliar este factor na prática. Um dos parâmetros que é influenciado pela alteração mássica de TiO₂ numa tinta é a concentração de pigmento em volume (PVC).

A NP41 define PVC como sendo o quociente entre o volume total de pigmentos e cargas de uma determinada quantidade de tinta e o seu correspondente extracto seco em volume. Matematicamente o PVC pode ser traduzido pela Equação 2,

$$PVC = \frac{V_{pig} + V_c}{V_{pig} + V_c + V_l} \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

sendo $V_{pigmento}$ o volume de pigmento, V_c o volume de cargas e V_l o volume de ligante.

Contudo, o aumento da opacidade pode ser conseguido mantendo o PVC constante. Pela Equação 2, verifica-se que pela alteração o volume de cargas e/ou o volume de ligante, pode-se manter o PVC constante. Ao manter o PVC constante, estamos a reduzir as alterações em propriedades como o brilho, permeabilidade, opacidade e porosidade.

A alteração de PVC tem influência nas propriedades anteriormente referidas. Para tintas com PVC nulo, ou seja, inexistência de pigmentos e cargas, as propriedades são semelhantes às do veículo. Para valores baixos de PVC (Figura 5a), as partículas de pigmento encontram-se muito separadas umas das outras pelo ligante, eliminando poros e originando brilho. O aumento do número de partículas provoca um aumento de PVC. Nestas circunstâncias as partículas encontram-se cada vez mais próximas umas das outras. Quando o ligante apenas preenche os espaços entre as partículas atinge-se a concentração crítica de pigmento em volume (PVCC) (Figura 5b) (Brock *et al.*, 2000).

De acordo com a norma anterior o PVCC é o valor da concentração volumétrica do pigmento para qual o veículo fixo preenche completamente o volume deixado disponível entre as partículas de matéria pulverulentas supostas em contacto. O PVCC é calculado com base na equação 3:

$$PVCC = \frac{100\%}{1 + \frac{\rho_{pig}}{\rho_l} \cdot \frac{A_o}{100}} \quad (\text{Eq.3})$$

em que ρ_p é a densidade do pigmento, ρ_l a densidade do ligante e A_o a absorção de óleo do pigmento.

No caso de tintas formuladas abaixo do PVC crítico, ocorre um aumento no brilho, na resistência à água, na resistência e estabilidade aos agentes de degradação climáticos, na dureza e flexibilidade, assim como, um aumento na pegajosidade do filme aumentando assim a adesão de sujidade (Amaro, 2007).

No que respeita a opacidade, esta propriedade óptica sofre um aumento até determinado valor de PVC, após este valor a opacidade diminui. O aumento de opacidade deve-se à existência de mais partículas de pigmento, que actuam como centros activos de difracção da luz visível. No entanto, quando a distância entre as partículas é inferior a metade do comprimento de onda da luz visível, as partículas já não funcionam como centros independentes de difracção de luz, o que se traduz num decréscimo de opacidade (Nogueira, 2008).

Muitas propriedades alteram-se drasticamente acima do PVCC (Figura 5c). Nestas circunstâncias ocorre um aumento porosidade do filme aumentando a permeabilidade e diminuindo o brilho mas o filme torna-se mais quebradiço e aumenta consideravelmente o gizamento (Amaro, 2007). No entanto, a opacidade sofre novamente um aumento, o que se deve à incorporação de ar no filme de tinta. Isto acontece pois a diferença de índices de refração é maior comparativamente à existente quando o filme é apenas formado pelo ligante (Nogueira, 2008).

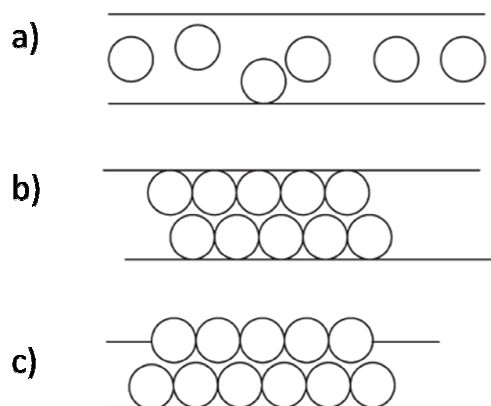


Figura 5- Filme de tinta a) abaixo do PVCC, b) no PVCC e c) acima do PVCC (Marrion, 2004).

3 Descrição Técnica

Durante a realização deste trabalho foram utilizados diversos equipamentos e métodos, alguns dos quais nunca antes utilizados pela empresa. Em seguida, são descritos esses métodos e equipamentos, sucintamente.

3.1 Elaboração de pastas de titânio e cargas

Na Barbot é usual a utilização de pastas (*slurries*) para os pigmentos e cargas, de modo a facilitar a mistura entre os vários constituintes da tinta, ou seja, os sólidos dos pigmentos ou cargas são previamente dispersos em líquidos antes de serem adicionados para a formulação da tinta.

Este procedimento foi adoptado, não só por ser usual na empresa mas também porque torna as experiências laboratoriais mais rápidas e garante que as tintas a elaborar não apresentam distinção no que respeita os constituintes relevantes para o projecto, nomeadamente as cargas e os pigmentos de TiO₂. Estas pastas são compostas essencialmente por água, solventes, dispersantes, espessantes.

3.2 Elaboração das tintas

A elaboração da tinta usada como base para este projecto, consiste na adição sequencial dos seguintes compostos: água, anti-espuma, regulador de pH, espessante, bactericida, pasta de titânio, pasta de cargas, ligante, anti-espuma e solventes. Para evitar este procedimento sempre que se elaborasse uma tinta, optou-se por elaborar uma pasta. Esta pasta segue a formulação anteriormente descrita, mas não se adicionaram as pastas de titânio de cargas. Podendo assim adicionar as quantidades desejadas de cada um destes constituintes.

Para elaborar as tintas, partindo desta pasta, retirou-se uma amostra da mesma e agitou-se novamente durante cerca de 5 minutos. Posteriormente adicionou-se os pigmentos de TiO₂ seguidos das cargas, e a agitação permaneceu cerca de 15 minutos a uma velocidade de 700 rpm, aproximadamente. De modo a minimizar a influência de factores externos, que podem afectar a dispersão, o agitador mecânico utilizado foi sempre o mesmo, assim como, o recipiente e a hélice de agitação. Após a finalização da tinta foi medida a dispersão da mesma usando uma régua designada de *grindometer*.

3.3 Medição da opacidade

A medição da opacidade é realizada através da medição do contraste entre uma zona branca e uma zona preta. Para efectuar essa medição, aplicou-se um filme de tinta numa carta (Anexo 2), com uma espessura húmida de 100 µm, através de um aplicador em espiral. Após a secagem, a carta é colocada num espectrofotómetro (DataColor® Spectraflash SF 600). Este equipamento mede a reflectância numa zona branca e numa zona preta com 3 cm de diâmetro da respectiva carta e usando o programa ColorTools™, obtém-se o valor da opacidade.

3.4 Medição do brilho

O método utilizado neste projecto para medição do brilho fornece valores ilustrativos, apenas servem para analisar a sua variação. Utilizando as mesmas cartas utilizadas para a medição da opacidade, mediu-se o brilho, usando um brilómetro (micro-TRI-gloss da BYK® Gardner). A medição do brilho consiste apenas na colocação do brilómetro na zona preta da carta e automaticamente se obtém os valores para cada ângulo de incidência.

3.5 Microscopia Electrónica

A Microscopia Electrónica permite a observação e caracterização de materiais numa escala nanométrica ou micrométrica. Neste projecto utilizou-se a Microscopia Electrónica de Varrimento e de Transmissão.

3.5.1 Microscopia Electrónica de Varrimento

A Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) permite a obtenção de imagens tridimensionais. A amostra a ser analisada é irradiada com um feixe de electrões que varre a área seleccionada, formando uma imagem que permite examinar características da amostra tais como, microestrutura, topografia da superfície, cristalografia e composição.

Foram preparadas amostras de tintas numa lamela de vidro, que após secas foram analisadas. Para visualizar o interior do filme aplicado, a lamela de vidro que suportava a tinta, foi quebrada em azoto líquido. As análises decorreram no Centro de Materiais da Universidade do Porto.

3.5.2 Microscopia Electrónica de Transmissão

A Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) permite a visualização das partículas que constituem uma amostra a duas dimensões. Também nesta técnica a amostra é irradiada com um feixe de electrões, resultando num contraste. As amostras analisadas são compostas por pastas de titânio, previamente diluídas em cerca de 1mL em 200. Uma gota de cada amostra foi inserida numa rede de cobre, apropriada para este tipo de análises. O Instituto de Biologia Molecular e Celular possui esta tecnologia, sendo que as análises decorreram neste laboratório.

3.6 Distribuição de tamanhos de partícula

O Counter-Coulter® LS 230 é um equipamento que permite obter a distribuição de tamanhos de partícula, para soluções de partículas suspensas num líquido. Este equipamento analisa partículas com tamanhos entre 0,04 a 2000 µm. O modelo óptico utilizado nas análises foi o modelo de Fraunhofer, o qual assume que as partículas são esféricas.

Para proceder a cada análise, foi previamente diluído 1 mL de amostra em 60 mL do solvente (água ou etanol), de modo a não ultrapassar os limites de obscuridade do equipamento devido à elevada concentração de partículas na amostra.

4 Discussão dos Resultados

4.1 Tamanho de partículas

O tamanho de partícula dos pigmentos de TiO₂ é um factor que influencia a opacidade de uma tinta. O uso de determinado tamanho de partículas resulta na difracção preferencial do comprimento de onda correspondente (Equação 1). Para que ocorra difracção de todos os comprimentos de onda da luz visível, é necessário que haja uma distribuição de tamanhos de partícula (DTP).

4.1.1 Distribuição de tamanho de partícula

Com o propósito de verificar se o pigmento utilizado apresenta uma DTP semelhante à aconselhada pelos fornecedores, recorreu-se a um equipamento de medição de tamanhos de partícula, nomeadamente Counter-Coulter® LS 230, para analisar vários tipos de TiO₂.

4.1.1.1 Análise de pastas de titânio

As pastas de TiO₂ diferem entre si essencialmente pelo tipo de pigmento. Na Tabela 2, apresentam-se algumas propriedades destes pigmentos, segundo a informação presente nas fichas técnicas cedidas pelos fornecedores.

Tabela 2- Propriedades dos pigmentos presentes em cada pasta.

Propriedades	Pasta A	Pasta B	Pasta C	Pasta D
Tratamento de superfície	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ e orgânico	n/d	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ e orgânico	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ e orgânico
d/μm	0,45	n/d	0,23	0,22
A _o /g·100 g ⁻¹ de pigmento	16,2	n/d	45	20

Após a diluição, descrita em 3.6 cada pasta foi analisada, obtendo-se os resultados representados na Figura 6 e 7 para a DTP, em volume e na Figura 8 para a DTP, em número.

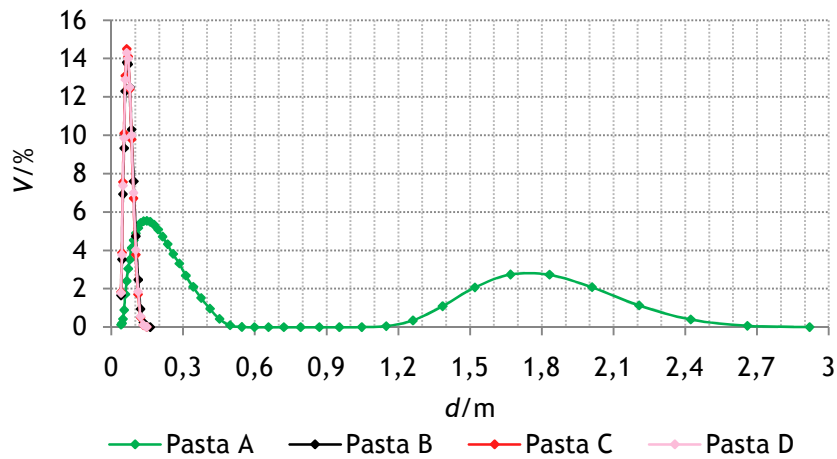


Figura 6- Representação da DTP para as pastas de titânio, em volume.

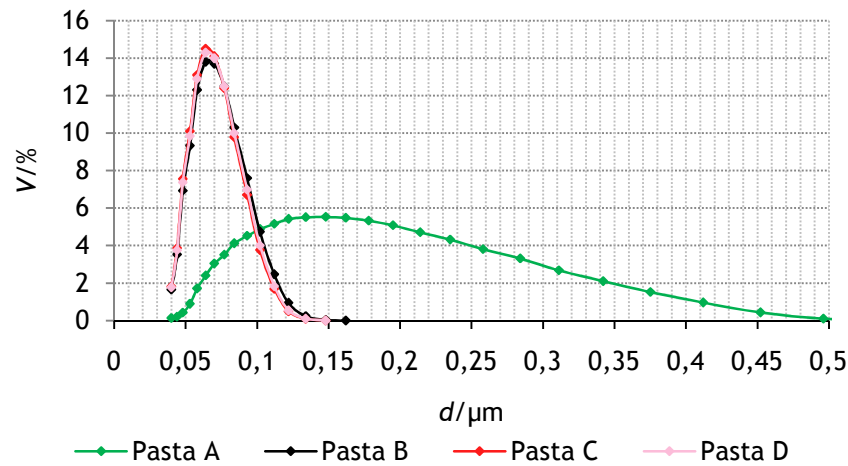


Figura 7- Representação da DTP para as pastas de titânio, em volume.

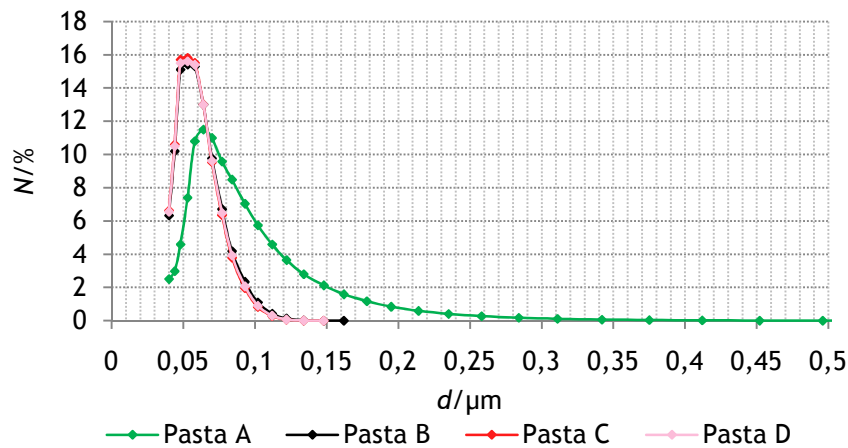


Figura 8- Representação da DTP, para as pastas de titânio, em número.

A análise das DTP revela que as pastas de titânio analisadas apresentam tamanhos médios de 0,07 μm , à exceção da pasta A na qual o tamanho médio é de 0,39 μm . No que

respeita o número de partículas, conclui-se que a maioria das partículas apresenta tamanhos próximos de 0,06 μm .

Posteriormente, cada pasta foi sujeita a uma agitação no equipamento de ultra-sol, de modo a verificar a existência de alterações da DTP, no intuito de se atingir o máximo de desaglomeração. Os resultados obtidos para a DTP apresentam-se em volume e em número na Figura 9 e 10, respectivamente.

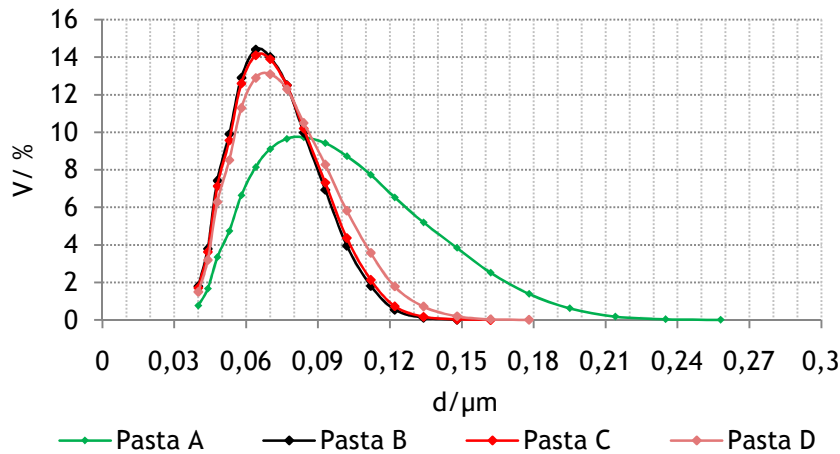


Figura 9- Representação da DTP para as pastas de titânio, em volume, após 1 minuto de ultra-sons.

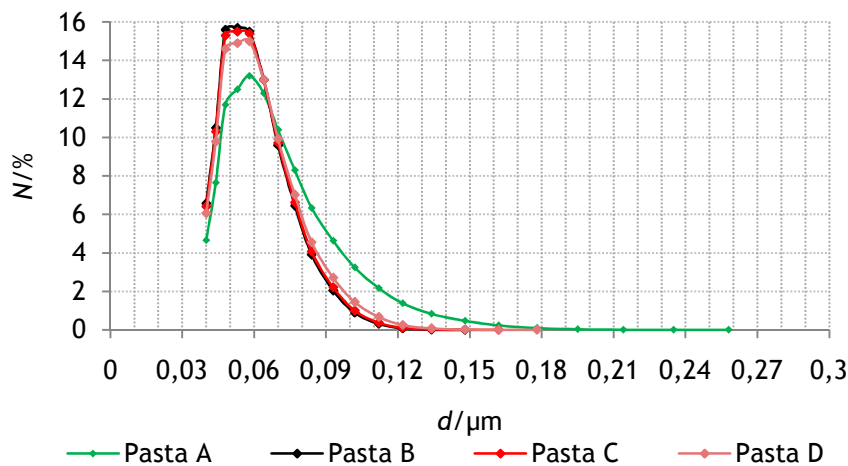


Figura 10- Representação da DTP para as pastas de titânio, em número, após 1 minuto de ultra-sons.

Após as pastas de titânio serem sujeitas a 1 minuto de agitação, pode-se verificar que para as pastas B, C e D os resultados são semelhantes aos anteriores, ou seja, as pastas já se encontravam no máximo de desaglomeração. Para a pasta A, o tamanho médio de partícula diminuiu para 0,09 μm , o que significa que ocorreu desaglomeração.

Analisando a Tabela 1, conclui-se que os resultados obtidos não retratam a realidade. A análise do modo de funcionamento do equipamento pode sugerir a seguinte conclusão, a DTP

refere-se a possíveis micelas formadas por outros constituintes destas pastas, como por exemplo os espessantes e não a partículas de pigmento.

No entanto, no que respeita a pasta A, verifica-se que a presença de TiO₂ é significativa, pois ocorreu uma desaglomeração das partículas com tamanhos superiores a 1 µm, correspondentes a partículas de pigmento.

4.1.1.2 Análise de TiO₂ em água

De modo a verificar que as conclusões relativas às análises das pastas de titânio estão correctas e para obter a DTP do pigmento, foram elaboradas amostras de TiO₂ disperso apenas água, eliminando deste modo as micelas.

A análise baseou-se em dois tipos de pigmentos distintos, que segundo as suas fichas técnicas apresentam as seguintes propriedades (Tabela 3).

Tabela 3- Propriedades dos pigmentos presentes nas dispersões.

Propriedades	Dispersão A	Dispersão B
Tratamento de superfície	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ e orgânico	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ e orgânico
d/µm	0,22	0,22
A ₀ /g·100 g ⁻¹ de pigmento	20	21

As dispersões foram sujeitas ao procedimento necessário (3.6) para a determinação da DTP (Figura 11).

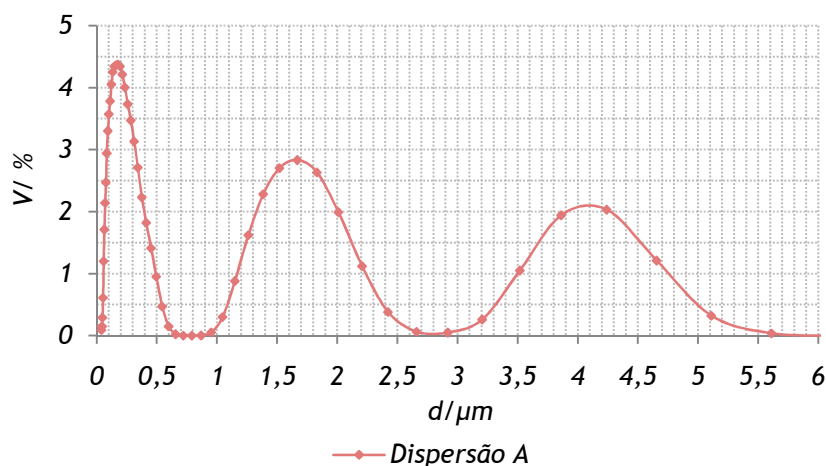


Figura 11- Representação da DTP para a amostra A, em volume, após 1+1 minutos de ultra-sons.

Após a amostra ser sujeita a agitação por meio de ultra-sons, durante dois minutos não consecutivos, apresenta muitos aglomerados, sendo o tamanho médio de partículas para esta dispersão de 0,74 µm.

Este resultado mostra que não ocorre boa dispersão do TiO₂ em água, o que se torna um obstáculo para a determinação da DTP. Deste modo, a dispersão B não foi analisada.

4.1.1.3 Análise de TiO₂ em etanol

Na tentativa de obter melhores resultados para a DTP, as dispersões A e B, foram previamente dispersas em etanol, de modo a melhorar a dispersão do pigmento e consequentemente diminuir a aglomeração das partículas.

Através do primeiro pico da DTP (Figura 12 e 14) pode-se concluir que o tamanho médio de partícula para a dispersão A e B, quando apenas dispersas em etanol, é cerca de 0,22 μm , valor este que coincide com o valor de referência. Tendo em conta o comportamento do segundo pico, verifica-se que ocorre reaglomeração de partículas. No entanto, em ambas as dispersões, o volume é maioritariamente representado por partículas de tamanhos na gama de 0,1 a 1 μm (Tabela 4).

Se compararmos estes resultados com a DTP teórica (Figura 4), verificamos que a DTP não apresenta uma boa dispersão. Contudo, numa tinta, o pigmento não se encontra nas mesmas condições em que foi analisado. Neste caso o pigmento encontra-se na presença de dispersantes. Acredita-se que nestas condições a DTP seja semelhante à DTP teórica.

Relativamente à DTP em número (Figura 13 e 15), pode verificar-se que a maioria das partículas apresenta tamanhos inferiores a 0,3 μm . Este resultado não é coerente com a DTP em volume, o que pode dever-se ao facto do modelo utilizado ser inadequado para descrever a distribuição em número.

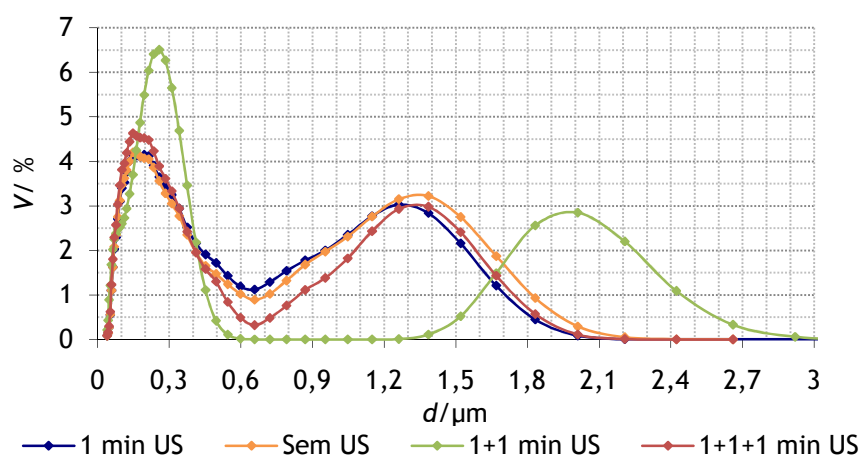


Figura 12- Representação da DTP para a dispersão A, em volume, com e sem ultra-sons.

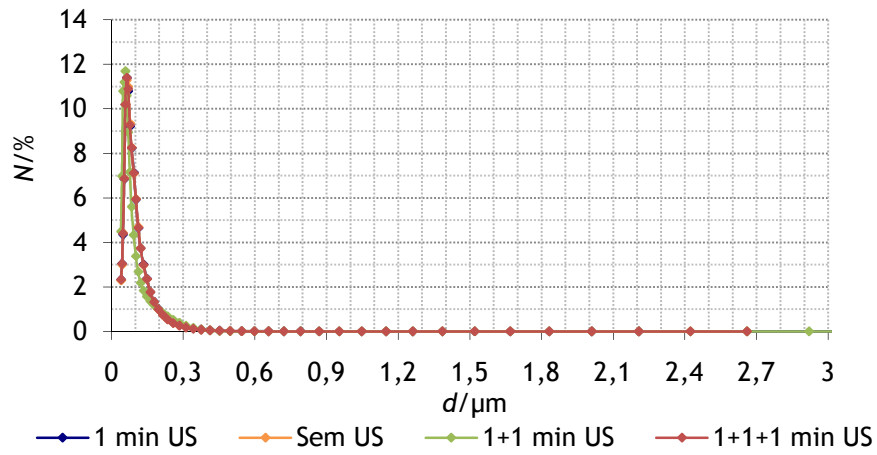


Figura 13- Representação da DTP para a dispersão A, em número, com e sem ultra-sons.

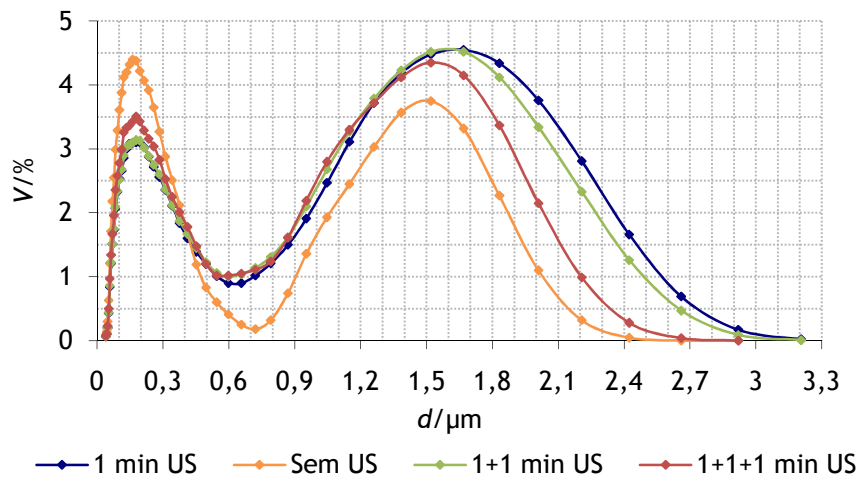


Figura 14- Representação da DTP para a dispersão B, em volume, com e sem ultra-sons.

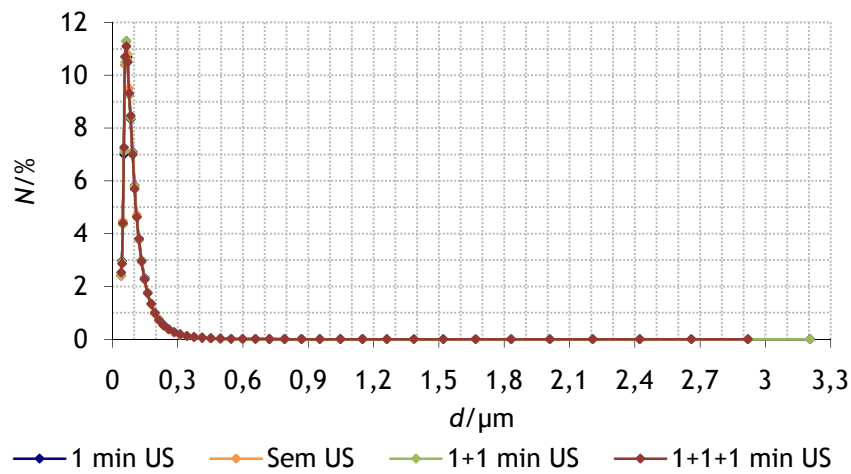


Figura 15- Representação da DTP para a dispersão B, em número, com e sem ultra-sons.

Tabela 4- Percentagem, em volume, correspondente a várias gamas de tamanho de partícula para as dispersões A e B, sem ultra-sons.

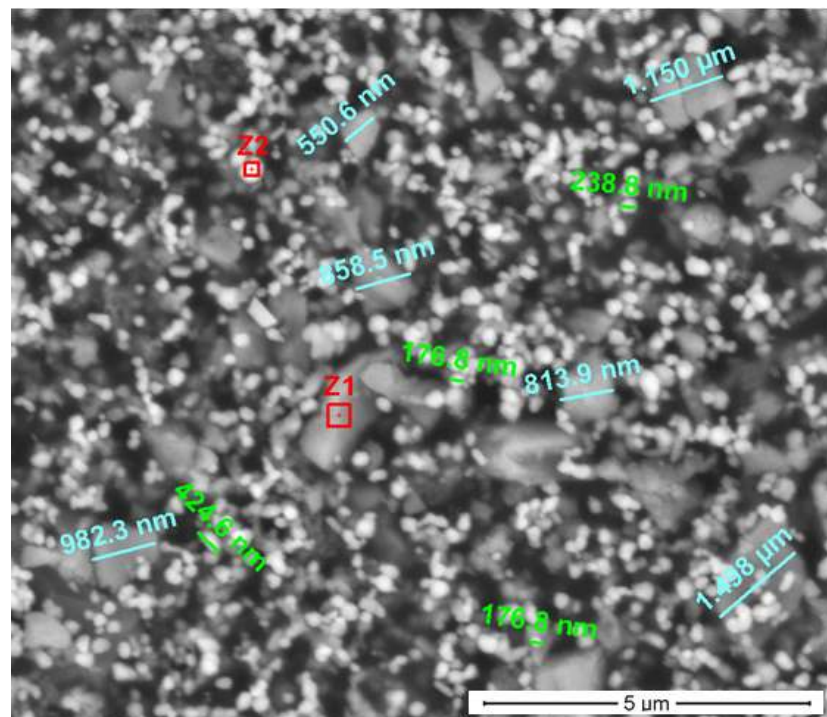
$d/\mu\text{m}$	$V_{\text{Dispersão A}} / \%$	$V_{\text{Dispersão B}} / \%$
<0,1	14	15
0,1 a 1	71	65
> 1	15	20

4.1.2 Microscopia

A microscopia electrónica permite visualizar a duas ou a três dimensões as partículas presentes numa amostra. Assim, recorreu-se a esta tecnologia de modo a verificar o tamanho de partículas entre outros parâmetros.

4.1.2.1 Microscopia Electrónica de Varrimento

As análises em SEM permitem visualizar e identificar cada partícula que constitui a amostra. A imagem obtida permitiu identificar as partículas que constituem a tinta analisada, assim como o ligante. Na Figura 16, para além de se verificar a existência de partículas de TiO₂, partículas mais pequenas, pode-se identificar também partículas de maior dimensão, referentes às cargas. As zonas mais escuras correspondem ao ligante.



Legenda: Z1- Partículas de cargas, Z2- Partículas de TiO₂

Figura 16- Imagem de uma tinta, obtida por microscopia electrónica de varrimento, ampliada 20 000 x.

4.1.2.2 Microscopia Electrónica de Transmissão

As análises em TEM permitem visualizar as partículas presentes numa amostra devido ao contraste criado pelas partículas. A amostra analisada consiste numa dispersão de TiO₂ em água, assim sendo, todas as partículas visíveis na Figura 17 correspondem a partículas de TiO₂.

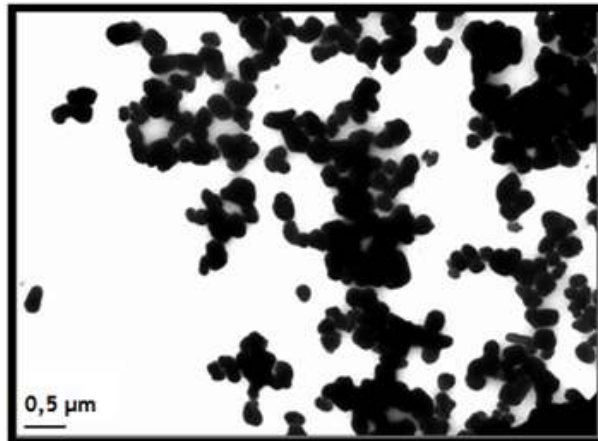


Figura 17- Imagem de uma dispersão de TiO₂ em água, obtida por microscopia electrónica de transmissão, ampliada 20 000 x.

As imagens obtidas em SEM e TEM mostram que os tamanhos de partícula são diversos e que se encontram, na maioria, na gama prevista pela fórmula de Weber (Eq. 1).

Após todas as análises efectuadas podemos concluir que, de facto, os tamanhos de partícula se encontram dentro da gama prevista pela fórmula de Weber. Assim, a dispersão da luz ocorre para os vários comprimentos de onda da luz visível.

4.2 Dispersão

A dispersão do pigmento na tinta é também um factor a ter em conta na formulação de uma tinta, pois influencia a opacidade.

Na tentativa de visualizar como as partículas se encontram dispersas e a influência dessa dispersão na opacidade, foram realizadas duas experiências distintas. Numa primeira fase, analisou-se em TEM três amostras de TiO₂ sujeitas a acções dispersoras distintas. Numa outra fase, foi medida a opacidade para duas tintas sujeitas a diferentes tipos de dispersão.

4.2.1 Análise em TEM

As imagens obtidas por TEM (Figura18), permitem visualizar a disposição das partículas, podendo-se obter informação sobre a sua aglomeração. Para verificar a influência da dispersão, foram elaboradas três amostras, de modo a comparar a aglomeração das partículas de TiO₂, quando sujeitas a diferentes condições de dispersão (Tabela 5).

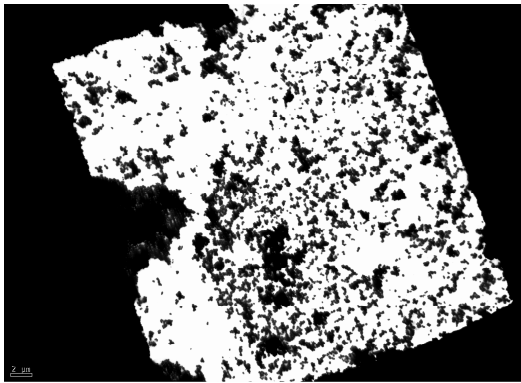
Tabela 5- Tipo de dispersão do pigmento para cada amostra.

<i>Amostra</i>	<i>Descrição</i>	<i>Tipo de dispersão</i>
A	Dispersão de TiO ₂ em água	Dispersão mecânica
B	Pasta de TiO ₂	Dispersão mecânica
C	Pasta de TiO ₂	Moagem em moinho de esferas de vidro(15 min)

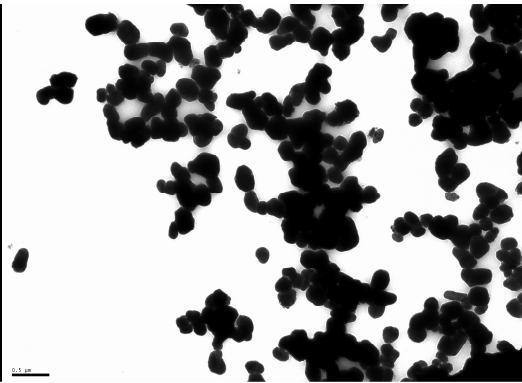
O número de imagens obtidas nesta técnica foi reduzido, devido à qualidade das redes usadas para visualizar as amostras, o que pode por em causa a veracidade das conclusões seguintes.

Com base nas imagens obtidas, pode-se verificar que a amostra A apresenta muita aglomeração, o que já se previa, tendo em conta os resultados obtidos em 4.1.1.2. No que respeita as amostras B e C, estas apresentam menos aglomeração e os aglomerados existentes são menores, comparativamente à amostra A. Isto acontece porque o dióxido de titânio se encontra na presença de um dispersante que, como o próprio nome indica, promovem a dispersão das partículas.

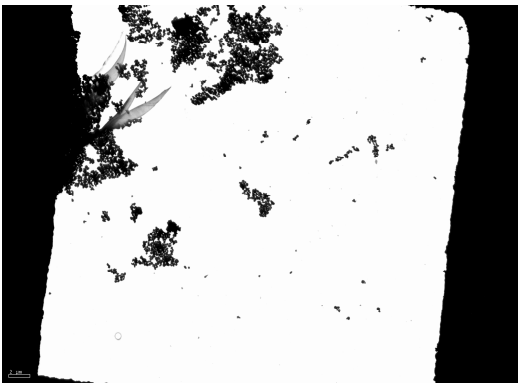
Contudo, existem diferenças a nível do tamanho dos aglomerados. Na amostra C, estes apresentam dimensões inferiores aos da amostra B, verificando-se que a moagem a que a amostra C foi sujeita teve influência na dispersão.



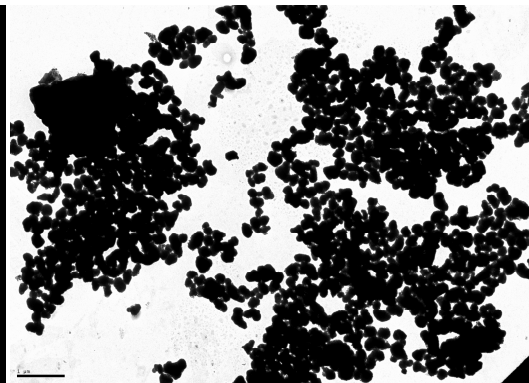
a₁) 3 000x



a₂) 20 000x



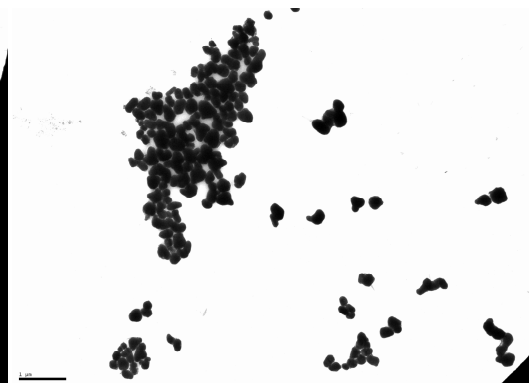
b₁) 3 000x



b₂) 12 000x



c₁) 3 000x



c₂) 12 000x

Figura 18- Imagem obtida por microscopia electrónica de transmissão, para a) amostra A b) amostra B e c) amostra C.

4.2.2 Medição da opacidade

Para avaliar se as diferenças causadas pela dispersão é significativa, foi elaborada uma tinta. Não contendo ainda o ligante, dividiu-se essa tinta em duas amostras. Numa das amostras acrescentou-se de imediato o ligante e procedeu-se à dispersão mecânica. A outra amostra foi sujeita a moagem num moinho de esferas de vidro, cerca de 15 minutos. Posteriormente acrescentou-se o ligante e procedeu-se novamente à dispersão mecânica.

Posteriormente ambas as tintas foram aplicadas numa carta em 100 µm de espessura húmida de modo a medir a opacidade, *Opc*, da tinta depois de seca. Em paralelo foi também medido o brilho, para avaliar o comportamento desta propriedade nestas condições (Tabela 6).

Tabela 6- Resultados obtidos para a opacidade e brilho, em condições de dispersão distintas.

Dispersão	Opc /%	Brilho /%		
		20°	60°	85°
Dispersão mecânica	94,83	5,2	33,4	43,5
Moagem em moinho de esferas de vidro	94,78	8,4	43,5	83,2

Esta experiência mostra que a diferença entre a dispersão das amostras não se traduz numa diferença significativa na opacidade. Neste caso específico, não há qualquer vantagem a nível da opacidade em moer as partículas, o mesmo não se conclui para o brilho. A amostra que foi sujeita a moagem, apresenta um aumento significativo do brilho, o qual se deve à diminuição dos aglomerados. Este resultado pode suscitar a necessidade de um ajuste na formulação da pasta de titânio utilizada, de modo a eliminar esta diferença. Tendo em conta o tempo destinado à realização do projecto, este ajuste não foi possível.

No entanto, a opacidade e o brilho vão-se alterando durante a fase de estabilização da tinta, ou seja, na fase em que a tinta permanece em condições de armazenamento. Para avaliar esta situação, as tintas realizadas anteriormente foram novamente aplicadas, após 15, 35 e 50 dias (Tabela 7).

Estes resultados retratam um aumento da opacidade com o decorrer do tempo. Verifica-se também que, a tinta que sofreu moagem apresenta valores mais baixos de opacidade. Tendo em conta os resultados obtidos até à data, pode visualizar-se uma estabilização da opacidade, para a tinta dispersada mecanicamente, após quarenta dias, enquanto que, para a outra tinta ocorre ainda um aumento desta propriedade óptica.

O brilho também aumenta ao longo do tempo, sendo que a tinta que sofreu moagem apresenta brilho superior, relativamente à tinta sujeita a dispersão por agitação mecânica. A

Figura 19, sugere que esta diferença é cada vez menor e tenderá a igualar-se. No entanto, o aumento registado para a opacidade e para o brilho não justificam esta espera.

Tabela 7- Evolução da opacidade e do brilho com o tempo, para diferentes dispersões.

t/dia	Dispersão mecânica				Moagem em moinho de esferas			
	Opc/%	Brilho/%			Opc/%	Brilho/%		
		20°	60°	85°		20°	60°	85°
20	95,05	5,9	36,3	78,6	94,88	6,4	39,9	81,8
35	95,27	6,8	39,7	82,5	94,92	8,4	44,4	87,3
50	95,25	8,4	43,8	86,2	95,10	9,9	46,4	87,9

4.3 Quantidade de pigmento

A quantidade de TiO₂ a usar na formulação de uma tinta é um dos factores mais tido em conta pela indústria de tintas, para tintas destinadas à decoração. Para efectuar uma abordagem geral do comportamento da principal propriedade afectada pela quantidade de pigmento, foram elaboradas várias experiências em tintas de modo a obter essa informação.

4.3.1 Variação da quantidade de TiO₂ a PVC constante

Para se dar início às experiências utilizou-se a formulação de uma tinta, que pertence à categoria das tintas acetinadas. De modo a não alterar esta categoria, procedeu-se ao aumento da quantidade de TiO₂ na tinta, mantendo o PVC constante. Para garantir, tanto quanto possível, as mesmas condições para todos os ensaios realizados e para diminuir o tempo de elaboração das tintas, elaborou-se uma pasta com todos os constituintes à excepção dos pigmentos de TiO₂ e as cargas de carbonato de cálcio (CaCO₃). As cargas utilizadas apresentam um tamanho médio de partícula de 1 µm e forma romboédrica.

Sendo a quantidade de resina constante e conseqüentemente o seu volume, a alteração da quantidade de TiO₂ exige a alteração da quantidade de cargas (Equação 2). Após a elaboração das tintas, foi medida a opacidade e o brilho, através das aplicações em cartas (Tabela 8).

Pela análise da Figura 19, verifica-se uma velocidade de aumento da opacidade para quantidades de TiO₂ até cerca de 15%. A partir deste ponto o aumento da opacidade torna-se mais lento. Isto acontece porque, para pequenas quantidades de pigmento, todas as partículas se encontram bem dispersas e funcionam como centros independentes de dispersão de luz. Quando se aumenta a quantidade de TiO₂, as partículas interferem umas com as

outras devido à elevada proximidade, o que provoca uma diminuição da eficiência na dispersão da luz, que não é compensada pelo aumento da quantidade do pigmento.

Tabela 8- Evolução da opacidade e do brilho, por variação da quantidade de TiO₂, para um PVC=28,9%.

TiO ₂ /%	PVC _{TiO₂} /%	CaCO ₃ /%	PVC _{CaCO₃} /%	Opc/%	Brilho/%		
					20°	60°	85°
3,9	2,9	24,2	26,0	74,04	2,8	21,1	70,1
9,6	7,1	19,7	21,8	88,53	3,1	21,9	70,1
16,5	12,8	13,9	16,1	94,12	4,7	30,3	77,1
18,3	14,3	12,6	14,6	94,83	5,2	33,4	75,7
19,8	15,7	11,3	13,2	94,91	4,9	30,1	73,1
21,4	17,1	10,0	11,8	95,38	4,6	31,7	78,7
23,0	18,5	8,7	10,4	95,50	6,1	37,1	78,4
24,6	19,9	7,4	9,0	96,22	8,0	43,2	85,0
26,0	21,1	6,2	7,8	96,35	8,1	45,4	86,4
27,5	22,8	4,9	6,1	96,54	8,0	45,3	86,3
28,9	24,3	3,7	4,6	96,83	13,7	57,4	89,4
30,5	25,6	2,6	3,3	97,04	20,3	67,9	91,3
33,7	28,9	0	0	97,29	23,7	71,6	92,2

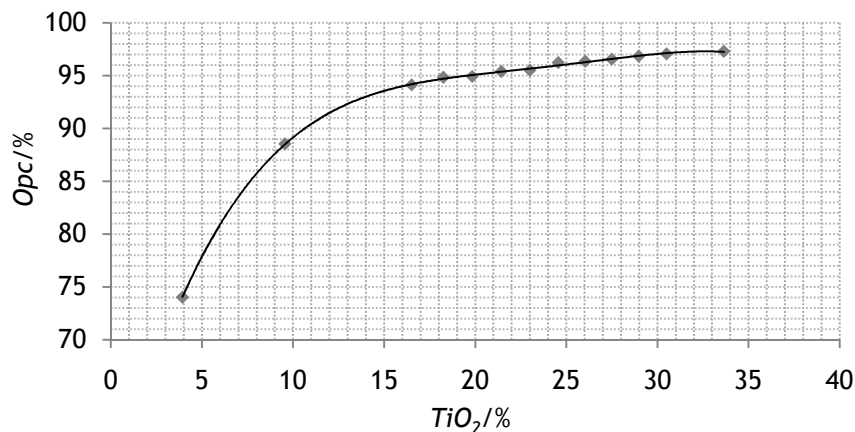


Figura 19- Evolução da opacidade com a quantidade de TiO₂, como polinómio de ajuste $Opc = -113,1 \times 10^{-6}TiO_2^4 + 109,9 \times 10^{-4}TiO_2^3 - 396,75 \times 10^{-2}TiO_2^2 - 64,9 \times 10^{-1}TiO_2 + 54$

A obtenção do polinómio de ajuste pode permitir identificar qual a quantidade óptima de TiO₂, ou seja, quantidade até à qual é favorável a aumento da quantidade de TiO₂. Sendo que a função obtida não exhibe máximos no intervalo considerado, adoptou-se outro critério.

Com base na Figura 20, representação da derivada da função que descreve o comportamento da opacidade, verifica-se a estabilização do declive para 19,8% de TiO₂. Pela Tabela 8, verifica-se que, em termos práticos, a diferença entre a opacidade para 19,8 e

16,5% de TiO₂, pode não comprometer significativamente esta propriedade óptica. Para validar esta afirmação é necessário um estudo reológico das tintas elaboradas. No que respeita o restante trabalho, o ponto seleccionado para experiências posteriores corresponde 16,5% de TiO₂, 13,9% de CaCO₃, para um PVC de 28,9%.

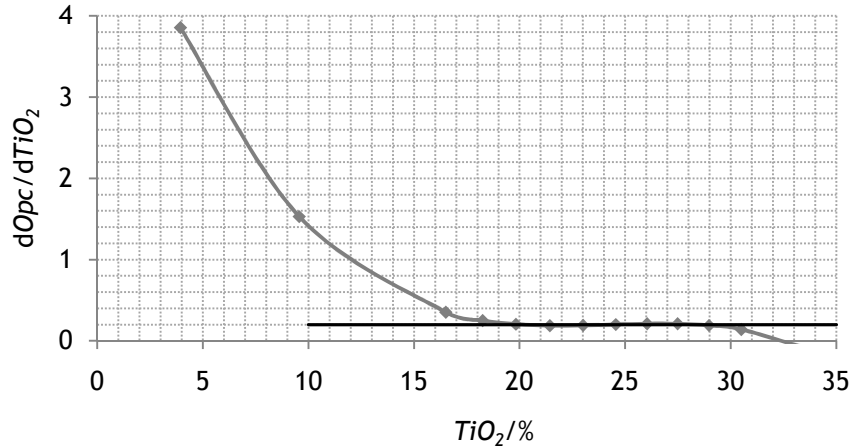


Figura 20- Comportamento da derivada da opacidade, descrito por

$$\frac{dOpc}{dTio_2} = 452,4 \times 10^{-6}TiO_2^3 + 329,7 \times 10^{-4}TiO_2^2 - 793,5 \times 10^{-2}TiO_2 - 64,9$$

4.3.2 Substituição do tipo de TiO₂ a PVC constante

A substituição do tipo TiO₂ utilizado na formulação de uma tinta, pode gerar alterações em muitos parâmetros da tinta, um dos quais é a opacidade. O pigmento utilizado em 4.3.1 (pigmento A) foi substituído por outro pigmento (pigmento B), sendo que os seus fabricantes são distintos. O pigmento B apresenta propriedades semelhantes às do pigmento A mas foi fabricado com o intuito de aumentar o brilho da tinta no qual se integra (Anexo 3).

Realizaram-se alguns ensaios para o pigmento B, de acordo com as formulações utilizadas para o pigmento A, para se obter o comportamento da opacidade (Tabela 9).

Tabela 9- Evolução da opacidade e do brilho, por variação da quantidade de TiO₂, para um PVC=28,9%.

TiO ₂ /%	PVC _{TiO₂} /%	CaCO ₃ /%	PVC _{CaCO₃} /%	Opc/%	Brilho/%		
					20°	60°	85°
3,9	2,9	23,93	26,1	73,69	2,5	18,6	68,2
9,6	5,7	19,51	23,2	88,93	3,7	26,7	75,7
16,5	12,8	14,00	16,1	94,18	8,0	41,7	83,6
18,3	14,3	12,57	14,7	95,09	6,3	41,2	83,6
23,1	18,5	8,60	10,4	95,6	13,3	53,5	88,2
29,1	24,2	3,71	4,7	96,61	18,9	65,3	89,9
33,7	28,9	0	0	97,07	38,1	84,8	96,5

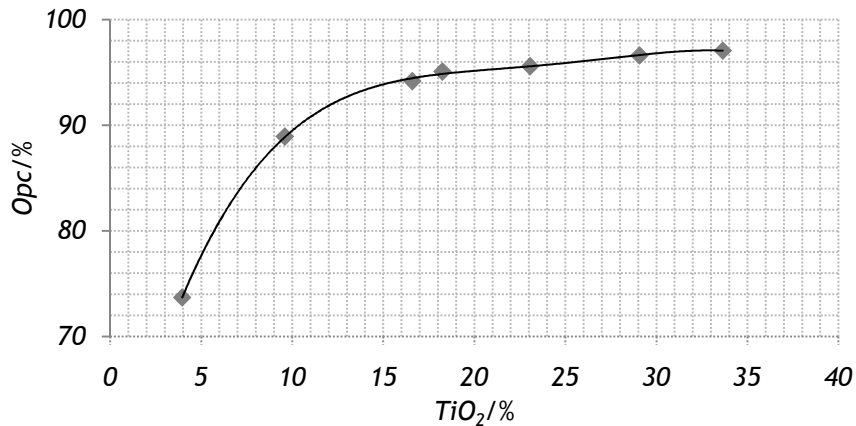


Figura 21- Evolução da opacidade com a quantidade de TiO₂, com o polinómio de ajuste
 $Opc = -120,8 \times 10^{-6}TiO_2^4 + 118,5 \times 10^{-4}TiO_2^3 - 429,1,7 \times 10^{-3}TiO_2^2 - 695,7 \times 10^{-2}TiO_2 + 52,2$

Após a análise destes resultados, conclui-se que a substituição do pigmento A pelo pigmento B não conduz a alterações significativas na opacidade, mas, de facto, ocorreu um aumento do brilho.

Deste modo, verifica-se que o pigmento B pode ser utilizado quando se pretende conferir um brilho superior ao proporcionado pelo pigmento A.

4.3.3 PVC variável

A variação de PVC pode resultar da alteração das quantidades de pigmento, cargas ou resina. Na realização deste projecto a quantidade de resina foi mantida constante, variando-se o PVC por a alteração das quantidades de pigmento e de cargas.

Quando ocorre a variação de PVC, as tintas podem encontrar-se acima ou abaixo do PVCC. Segundo a Equação 3, o PVCC depende da densidade do pigmento e do ligante, assim como, da absorção de óleo do pigmento. Para tintas formuladas com as matérias-primas em questão, o PVCC é de 55,3% (Anexo 1.3).

4.3.3.1 %TiO₂ constante

As partículas de cargas influenciam não só a opacidade, mas também o brilho. Como a adição de cargas à tinta promove a diminuição do brilho, utilizou-se o pigmento B para estudar a sua influência. Assim pela adição de cargas a uma tinta formulada com este pigmento não deverá originar brilhos inferiores aos obtidos com o pigmento A.

Na tentativa de promover um aumento da opacidade, na tinta com uma quantidade de TiO₂ de 16,5% do pigmento B, realizaram-se experiências para várias quantidades de cargas

para verificar a ocorrência de uma melhor dispersão do pigmento (Tabela 10). Após as experiências obteve-se a curva que descreve a variação da opacidade com o aumento do PVC.

Na Figura 22, verifica-se que, antes de se atingir o PVCC, a adição de cargas provoca uma diminuição da opacidade e do brilho. Isto acontece porque as cargas não estão a promover a dispersão das partículas de TiO₂, mas sim porque estão também a funcionar como centros de difracção de luz. Neste caso, ocorre uma competição entre as cargas de CaCO₃, que apresentam um índice de refração inferior ao do TiO₂ (Tabela 1), diminuindo a opacidade. Outro fenómeno que pode explicar o decréscimo da opacidade é a proximidade das partículas, o que impede que estas actuem como centros independentes de dispersão de luz. O brilho também decresce com o aumento do PVC (Figura 23).

Após o PVCC, ocorre um aumento da opacidade com o aumento do PVC. Verifica-se uma diminuição do brilho para os ângulos de incidência de 20 e 60°, enquanto para o ângulo de 85° ocorre um aumento do brilho após o PVCC.

Geralmente estes resultados são consequência da inserção de ar no filme. Esta experiência por si só é inconclusiva, não permitindo identificar a influência da adição das cargas após o PVCC. Estes resultados devem ser confrontados com resultados obtidos para variação do PVC, por aumento da quantidade de TiO₂ mantendo constante a quantidade de cargas.

Tabela 10- Evolução da opacidade e brilho, para diferentes quantidades de CaCO₃ e TiO₂=16,5%.

CaCO ₃ /%	PVC _{CaCO₃} /%	PVC _{TiO₂} /%	PVC/%	Opc/%	Brilho/%		
					20°	60°	85°
14,0	16,1	12,8	28,9	94,20	5,5	33,4	71,3
16,5	19,3	13,1	32,4	93,88	3,0	21,4	62,6
21,3	25,4	13,3	38,7	93,48	1,7	10,5	54,3
28,8	35,6	13,9	49,5	93,52	1,3	3,1	31,8
35,3	45,2	14,4	59,6	95,41	1,3	2,9	36,4
41,1	54,5	14,8	69,3	97,82	1,3	3,1	49,4
45,9	62,6	15,2	77,8	98,42	1,3	4,2	56,4

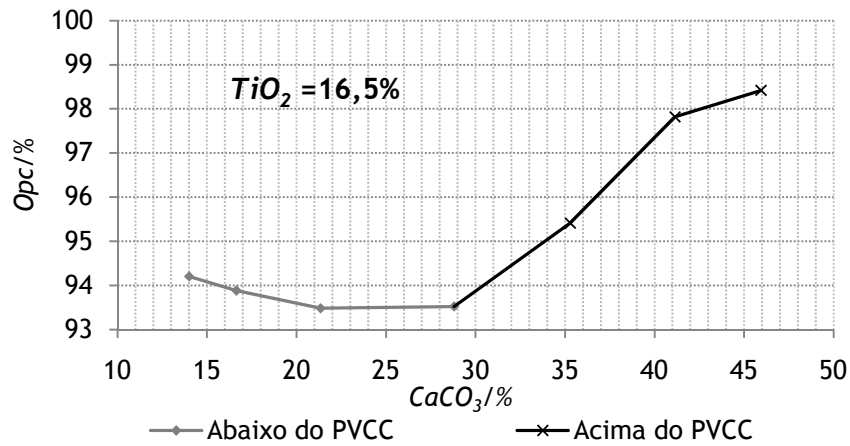


Figura 22- Evolução da opacidade com a quantidade de $CaCO_3$, para $TiO_2=16,5\%$.

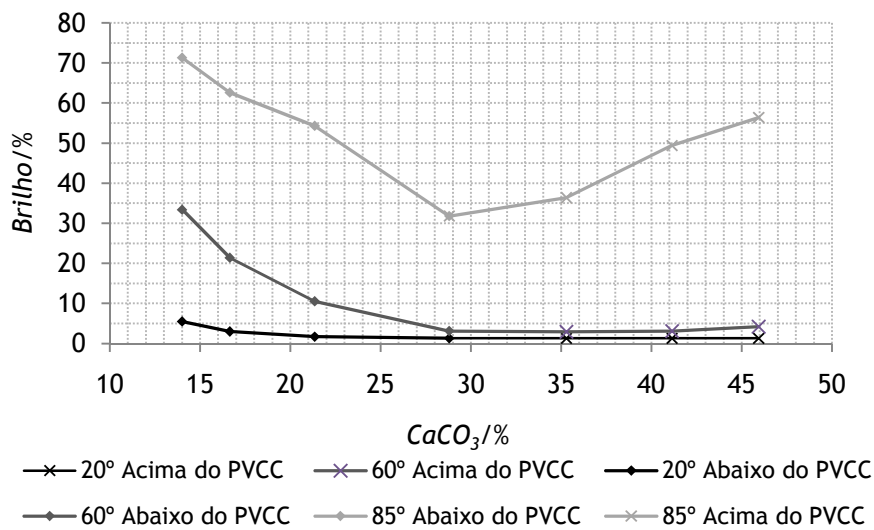


Figura 23- Evolução do brilho com a quantidade de $CaCO_3$, para $TiO_2=16,5\%$.

4.3.3.2 TiO_2 variável

Na experiência que se segue a variação do PVC é resultante da alteração das quantidades de TiO_2 e de $CaCO_3$. Devido à falta de tempo foram realizadas apenas tintas que se encontram abaixo do PVC. Os resultados obtidos para a opacidade e brilho encontram-se na Tabela 11.

Nestas condições, pode verificar-se uma diminuição da opacidade e do brilho (Figura 24 e 25). O decréscimo da opacidade deve-se ao aumento da quantidade de $CaCO_3$, que provoca uma diminuição da quantidade de TiO_2 na tinta. Assim, existem cada vez menos partículas de TiO_2 e cada vez mais partículas de $CaCO_3$ a contribuir para a opacidade.

Tabela 11- Evolução da opacidade e brilho, para diferentes quantidades de CaCO₃ e TiO₂.

CaCO ₃ /%	PVC _{CaCO₃} /%	TiO ₂ /%	PVC _{TiO₂} /%	PVC/%	Opc/%	Brilho/%		
						20°	60°	85°
3,3	3,7	19,5	14,7	18,4	95,29	30,4	69,1	86,8
6,3	7,1	18,7	14,2	21,3	94,34	18,4	61,1	88,3
11,6	13,3	17,2	13,2	26,5	93,87	6,3	36,3	77,2
16,2	18,6	16,0	12,5	31,1	93,76	3,1	23,7	73,8
20,1	23,4	14,9	11,7	35,1	93,47	1,9	13,5	63,0

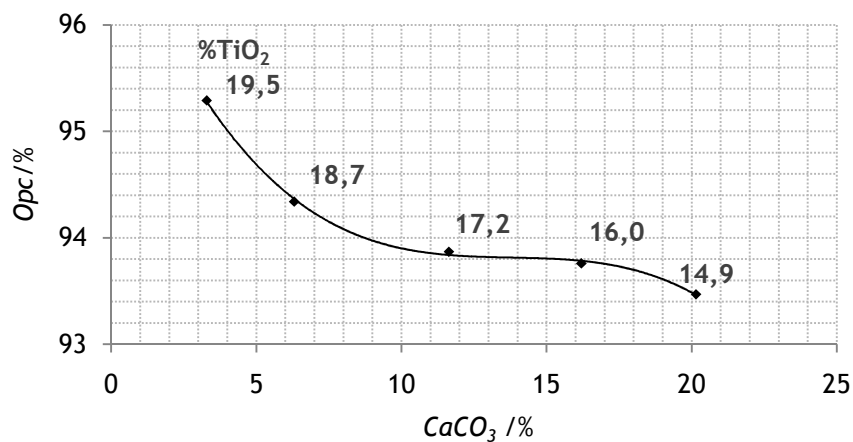


Figura 24- Evolução da opacidade com a quantidade de CaCO₃, para TiO₂ variável, com o polinômio de ajuste $Opc = -12,2 \times 10^{-4}CaCO_3^3 + 50,5 \times 10^{-3}CaCO_3^2 - 70,1 \times 10^{-2}CaCO_3 + 97,1$

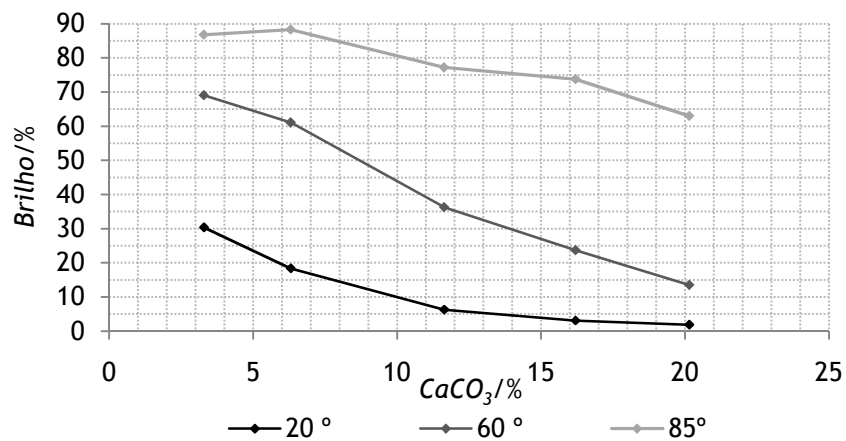


Figura 25- Evolução do brilho com a quantidade de CaCO₃, para %TiO₂ variável.

4.3.4 Carga opacificante

Existem vários tipos de cargas na indústria das tintas, geralmente distinguidas pelo seu tamanho de partícula e forma. As tintas elaboradas anteriormente contêm cargas com tamanho médio de 1 µm e forma romboédrica. No entanto, existem no mercado outros compostos químicos utilizadas como cargas, como é o caso dos talcos. Estas partículas apresentam-se sob a forma lamelar e podem promover o aumento da opacidade.

Para verificar a veracidade desta afirmação, foi efectuada uma experiência na qual se adicionou cargas lamelares, de tamanho médio de partícula de 1 µm, à uma tinta elaborada inicialmente apenas como cargas de carbonato de cálcio romboédricas.

Devido ao teor de sólidos da pasta destas cargas ser diferente, houve a necessidade de elaborar uma pasta usando uma sequência distinta da descrita em 3.2. Assim sendo, esta experiência tem como único propósito a comparação entre resultados para as experiências apresentadas na Tabela 12.

Nesta tabela verifica-se que, nas condições apresentadas ocorre um aumento de opacidade e uma diminuição do brilho. Tal facto deve-se à existência das cargas lamelares que dificultam a passagem da luz através do filme de tinta, provocando um aumento de opacidade. A diminuição do brilho está associada ao facto de as cargas lamelares apresentarem uma absorção de óleo superior às cargas utilizadas anteriormente.

Tabela 12- Resultados obtidos para a opacidade e brilho para a Tinta A e B.

<i>TiO₂</i>	<i>PVC_{TiO₂}</i>	<i>CaCO₃</i>	<i>PVC_{CaCO₃}</i>	<i>Talco</i>	<i>PVC_{Talco}</i>	<i>PVC</i>	<i>Opc</i>	<i>Brilho/%</i>		
								20°	60°	85°
16,5	14,3	14,0	14,6	0	0	28,9	94,81	4,0	31,9	80,2
16,5	12,9	3,0	3,5	11,0	12,2	28,6	95,36	2,6	20,7	75,4

5 Conclusões

Na presente tese estudaram-se vários factores que influenciam a opacidade, como o tamanho de partícula, a dispersão do pigmento e a quantidade de TiO_2 .

No estudo da DTP não se obteve a distribuição do pigmento, nas condições em que este se encontra na tinta. No entanto, os resultados obtidos mostram que os pigmentos apresentam tamanhos de partícula dentro da gama aconselhada.

Segundo as experiências realizadas para a dispersão do pigmento, por dispersão mecânica e por moagem, verifica-se que, a opacidade não é influenciada, ao contrário do brilho. Para tintas sujeitas a moagem, ocorre um aumento do brilho comparativamente a tintas sujeitas apenas a dispersão mecânica. Este resultado indica a necessidade de ajustes na formulação da tinta.

Na abordagem realizada à quantidade de TiO_2 , foram obtidas várias conclusões. Para a tinta estudada, obteve-se o polinómio que descreve a variação da opacidade com a quantidade de TiO_2 . Devido aos resultados obtidos estabeleceu-se determinado critério, concluindo-se que a quantidade a usar de TiO_2 é de 16,5%, 13,9% de CaCO_3 , para um PVC de 28,9%.

Para as mesmas quantidades acima mencionadas, a substituição do TiO_2 utilizado por outro pigmento de TiO_2 com propriedades semelhantes, não altera a opacidade. No entanto, ocorre um aumento do brilho pois o próprio fabrico do novo TiO_2 tem esse propósito.

De modo a reduzir o brilho do pigmento, deve-se adicionar cargas à tinta. Para uma quantidade de TiO_2 constante, verifica-se que este procedimento leva à diminuição da opacidade, para tintas abaixo do PVCC.

Verificou-se que aumentando a quantidade de CaCO_3 e TiO_2 , ocorria novamente uma diminuição da opacidade. As quantidades de TiO_2 adicionadas, não são suficientes para manter a opacidade com o aumento da quantidade de cargas.

A substituição parcial de cargas de CaCO_3 com tamanho de partícula de 1 μm e de forma romboédrica, por um talco, com o mesmo tamanho de partícula, originou um aumento significativo da opacidade.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objectivos Realizados

O estudo de factores como o tamanho de partícula e dispersão do pigmento, foi realizado com um grau satisfatório, tendo em conta os obstáculos encontrados para a sua realização.

A avaliação do comportamento da opacidade, perante a variação da quantidade de TiO₂, para PVC constante foi conseguida, assim como, a influência da substituição do tipo de TiO₂.

No que respeita os outros objectivos, como influência da quantidade de cargas na opacidade, conseguiu-se obter alguma informação. No entanto a falta de tempo não permitiu efectuar todas as experiências necessárias neste tema, assim como no estudo da influência de cargas opacificantes. Neste último caso, fez-se apenas uma tinta.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

No âmbito da integração na área das tintas foram, inicialmente, realizadas várias experiências com interesse para a empresa. Fizeram parte desta integração a elaboração de pastas (3.1), testes a espessantes, solventes e a resinas.

6.2.1 Testes a matérias-primas

Efectuaram-se alguns testes a matérias-primas como espessantes, resinas e coalescentes, com o intuito de melhorar a reologia da tinta a usar como base do projecto.

6.2.1.1 Teste a espessantes

Os aditivos são constituintes adicionais que provocam melhorias na tinta. Os espessantes são um exemplo de aditivos utilizado na indústria das tintas. A sua função é alterar a reologia de uma tinta, isto é, alterar a viscosidade. A viscosidade de uma tinta é uma propriedade de extrema importância, visto que interfere em fenómenos como lacagem, formação de escorridos e tem grande influência do ponto de vista da aplicação do filme num substrato.

Estudou-se dois tipos de espessantes, acrílicos e de celulose. Distinguem-se fundamentalmente pelas propriedades reológicas que conferem ao filme no qual estão inseridos.

Para avaliar as alterações provocadas pela substituição de um espessante de celulose por um espessante acrílico, foram elaboradas duas tintas, segundo a mesma formulação. Para a mesma percentagem mássica de espessantes na tinta, verificou-se que o espessante acrílico

não confere a viscosidade mínima exigida à tinta. Outro aspecto importante nessa experiência foi o abaixamento do pH. Este fenómeno ocorreu devido ao facto dos espessantes acrílicos reagirem com o ião OH⁻ diminuindo a sua concentração na tinta. Assim, para obtermos uma viscosidade dentro dos limites estabelecidos para este fluido, verificou-se que é necessário o dobro da quantidade de regulador de pH e o sêxtuplo de espessante acrílico relativamente ao espessante de celulose. No que respeita a lacagem da tinta verificou-se que nestas condições, o espessante acrílico apresenta vantagens reológicas. Embora sejam necessárias maiores quantidades do espessante acrílico e de regulador de pH, o que implica um aumento de preço da tinta final, este factor não é significativo relativamente às propriedades reológicas adquiridas pelo seu uso.

6.2.1.2 Teste a coalescentes

Os solventes apresentam várias funções na formulação de uma tinta, como por exemplo, coalescência. Para analisar o desempenho de vários coalescentes elaboraram-se ensaios que continham apenas resina, anti-espuma e o coalescente a testar, bem como um ensaio em branco (ausência de coalescente). Posteriormente, verificou-se parâmetros como o brilho, formação de estrias e aglomerados, pegajosidade, e lacagem. Para causar estrias no filme e promover a formação de aglomerados, a aplicação em carta foi previamente congelada e depois descongelada à temperatura ambiente, todas os restantes parâmetros foram avaliados pela aplicação dos filmes em vidro.

Pela análise da Tabela 13, pode verificar-se que a escolha dos coalescentes não é óbvia e que devem ser usados de acordo com a situação específica. No caso do coalescente 3, a presença de aglomerados é imperceptível devido à elevada quantidade de estrias.

Note-se que estes resultados podem variar quando o teste é efectuado com outra resina. Neste caso específico decidiu-se manter o coalescente já utilizado, nomeadamente o coalescente C₁, pois a alteração do solvente iria gerar uma série de testes, os quais não são o objectivo principal deste projecto.

Tabela 13- Resultados obtidos para os parâmetros avaliados para cada coalescente.

<i>Parâmetros</i>	<i>Ensaio em branco</i>	<i>C₁</i>	<i>C₂</i>	<i>C₃</i>	<i>C₄</i>
<i>Brilho</i>	66,4	75,6	68,5	75,5	66,2
<i>Estrias</i>	Algumas	Muitas	Nenhumas	Muitas	Nenhumas
<i>Pegajosidade</i>	Ausência	Ausência	Pouca	Muita	Alguma
<i>Lacagem</i>	Intermédia	Má	Boa	Má	Má
<i>Aglomerados</i>	Alguns	Alguns	Muitos	Inconclusivo	Poucos

6.2.1.3 Teste a resinas

As resinas são utilizadas como ligantes na formulação de uma tinta. Este constituinte liga os pigmentos e proporcionar integridade e adesão ao filme. Para além disso, afecta propriedades como resistência à formação de bolhas, lacagem e desenvolvimento do brilho de um filme.

As resinas a testar apresentam um teor de sólidos de 55 %, mas apresentam viscosidades diferentes (Tabela 14).

Tabela 14- Viscosidade das resinas a testar, para várias velocidades de rotação, usando a hélice 4.

v/rpm	$\mu/\text{mPa}\cdot\text{s}$	
	R_A	R_B
0,3	29 300	85 300
50	928	1 740
100	594	1 067

A resina A apresenta características que lhe permitem ter um bom desempenho tanto para tintas de interior como de exterior, ao contrário da resina B, que apenas deve ser utilizada para tintas de interiores. Para avaliar outros parâmetros como brilho, opacidade e lacagem procedeu-se à aplicação dos filmes de tinta em cartas, com uma espessura húmida de 100 μm .

Os resultados obtidos permitem identificar um aumento do brilho e uma diminuição da opacidade da Resina B comparativamente à Resina A. No que respeita a lacagem, a Resina B apresenta melhorias. Assim, esta resina mostra-se uma boa alternativa para substituição da Resina A para tintas de aplicação exclusiva em interiores, originando diminuição do preço das mesmas.

6.2.2 Análise de tintas em SEM

Como foi anteriormente referido, a Microscopia Electrónica de Varrimento permite visualizar uma amostra em 3D, numa escala nanométrica. Esta ferramenta é bastante útil quando se pretende analisar parâmetros como topografia, composição química, bem como a disposição das partículas no interior do filme.

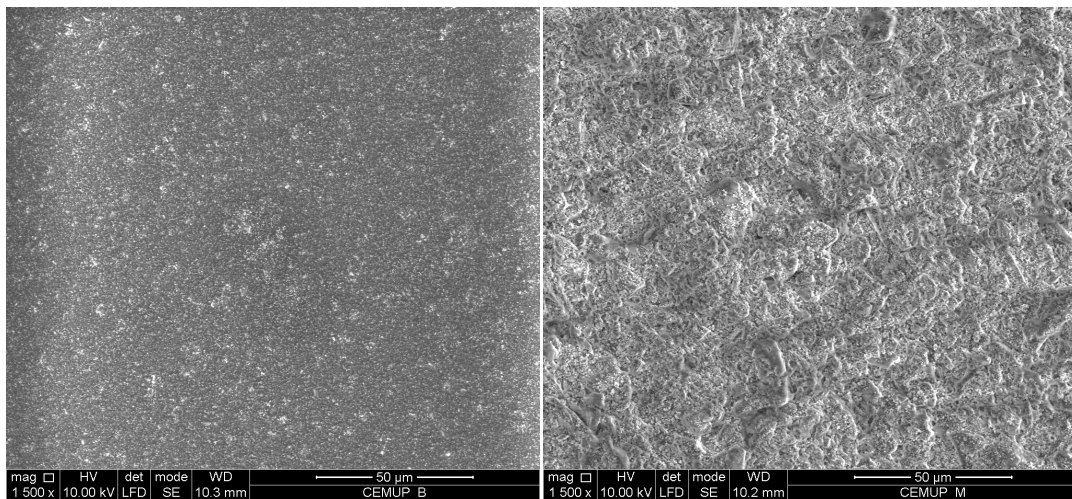
Para uma abordagem inicial desta técnica, analisaram-se duas tintas muito distintas. A tinta A apresenta um PVC inferior ao PVCC e apresenta dois tipos de partículas distintas, ao

* Medição efectuada no viscosímetro Brookfield® RVT

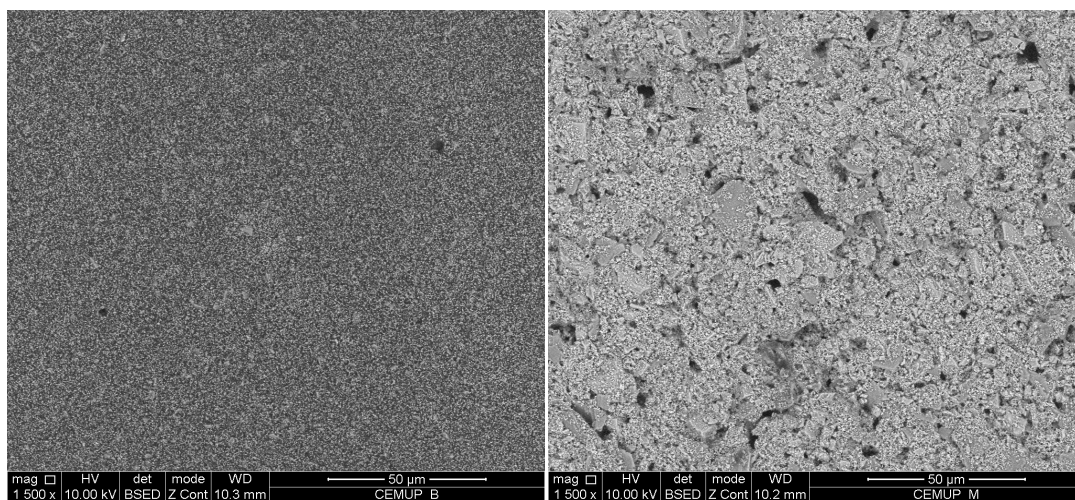
contrário da tinta B, que apresenta um PVC superior ao PVCC e é constituída por três tipos de partículas, uma das quais se apresenta sobre a forma lamelar.

De acordo com o funcionamento do microscópio electrónico de varrimento, existem dois tipos de sinais que devem ser analisados, os sinais gerados pelos electrões secundários e retrodifundidos, assim como, os sinais associados a raio-X. Os electrões secundários (SE) fornecem informação sobre a topografia da amostra, enquanto os electrões retrodifundidos (Z cont) se relacionam com o número atómico das espécies químicas gerando um contraste associado a essa diferença. Os raio-X permitem identificar, por meio do espectro de absorção, quais os elementos químicos que estão presentes na zona analisada.

A Figura 26, relativa aos electrões secundários, permite visualizar a homogeneidade da topografia de ambas as tintas. Na figura seguinte verifica-se que na tinta A existe uma melhor distribuição das espécies químicas comparativamente à tinta B, na qual se verifica a existência de partículas maiores distribuídas de forma desigual.

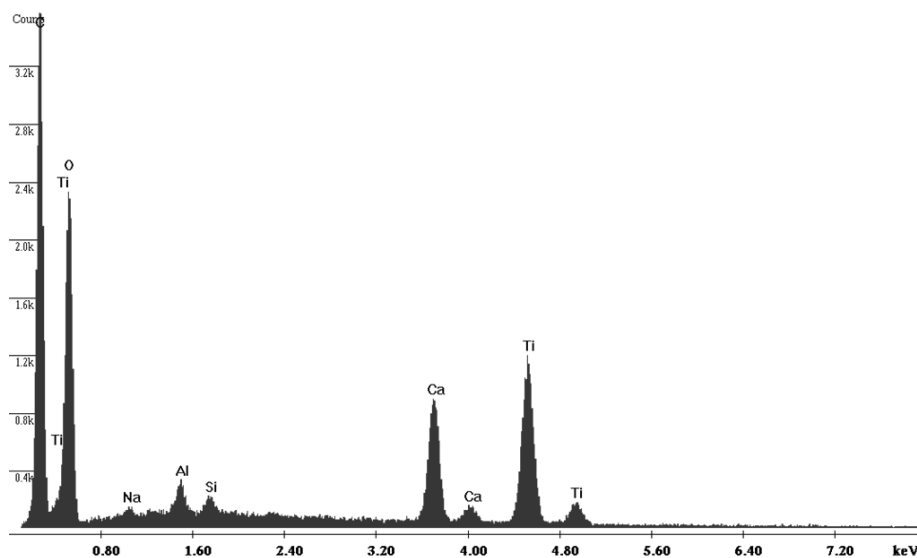


a) b)
 Figura 26- Imagens obtidas em SEM, modo SE para a a) Tinta A e b) Tinta B, para ampliação de 1 500 x.

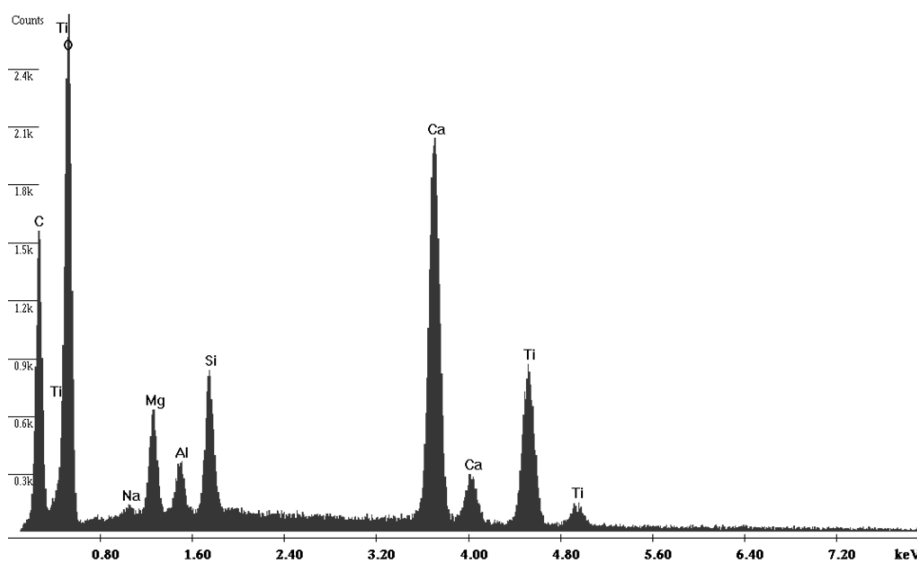


a) b)
 Figura 27- Imagens obtidas em SEM, modo Z cont para a a) Tinta A e b) Tinta B, ampliadas 1 500 x.

Nesta zona da amostra, foi ainda efectuada uma análise de raio-X, de modo a obter o espectro geral da tinta (Figura 28). Através da informação fornecida conclui-se que a ambas as tintas são constituídas por compostos elementares como carbono, oxigénio, titânio, sódio, alumínio, silício e cálcio. A tinta B é também constituída por magnésio.



a)



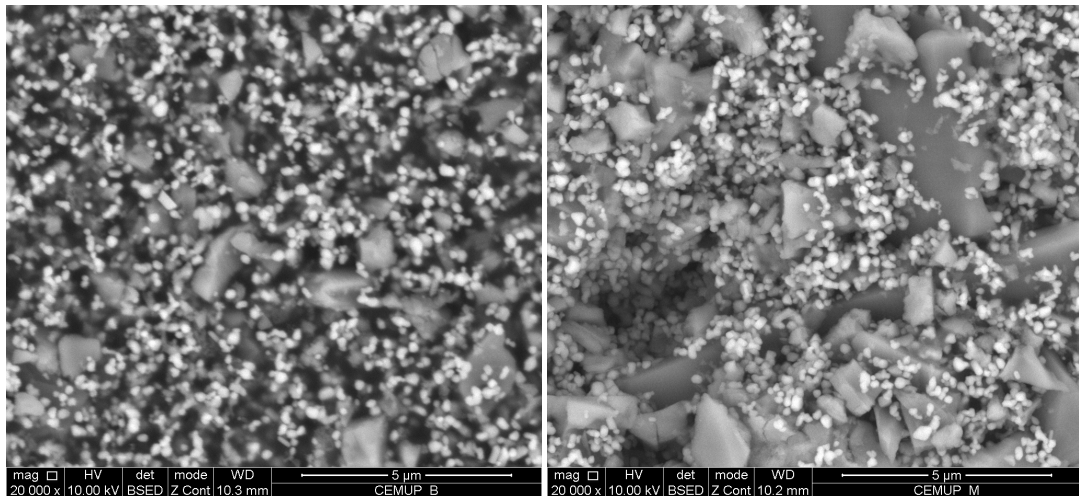
b)

Figura 28- Espectro de raio-X da tinta a)A e b)B.

A técnica de microscopia utilizada permite ampliar a zona seleccionada, o que possibilita uma visualização mais pormenorizada da tinta.

Após a imagem ser ampliada 20 000 x, consegue-se diferenciar as partículas existentes no filme de tinta analisado (Figura 29). Nesta ampliação, consegue-se identificar também

identificar que essas partículas apresentam uma composição química distinta, o que resulta do contraste associado ao seu número atômico.

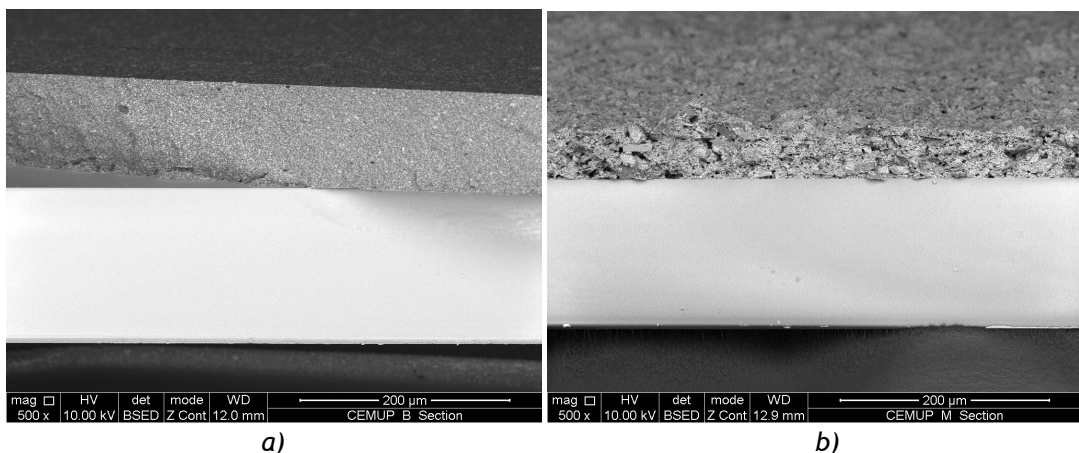


a)

b)

Figura 29- Imagens obtidas em SEM, modo Z cont, para a a) Tinta A e b) Tinta B, ampliadas 20 000 x.

O conhecimento da topografia é de extrema importância para analisar a homogeneidade resultante da aplicação da tinta num substrato. No entanto, a visualização do interior do filme é também muito relevante, no sentido de visualizar fenómenos como sedimentação e possíveis irregularidades. A Figura 30 mostra o corte axial do filme de tinta. Para a tinta A pode verificar-se a existência de uma irregularidade, na zona mais à esquerda enquanto na tinta B não há percepção de irregularidades. De modo a analisar mais pormenorizadamente a irregularidade avistada, procedeu-se à ampliação da zona em questão (Figura 31). Embora não se detectem anomalias na tinta B, por uma questão de mera curiosidade procedeu-se também à ampliação desta amostra.



a)

b)

Figura 30- Imagens obtidas em SEM, modo Z cont, para a a) Tinta A e b) Tinta B, ampliadas 500 x.

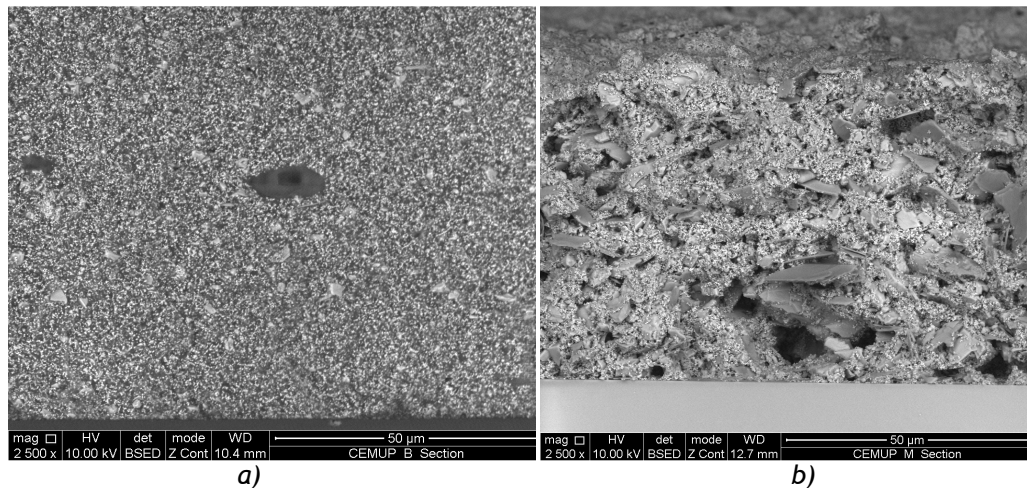


Figura 31- Imagem obtida em SEM, modo Z cont, para a a) Tinta A e b) Tinta B, ampliadas 2 500 x.

A análise por raio-X permite verificar quais o elemento químico na zona analisada, nesta situação verificou-se que os compostos predominantes eram o carbono, o que nos mostra que a zona analisada era constituída fundamentalmente por um composto orgânico, ou seja, a resina usada como ligante nesta tinta. A existência desta irregularidade pode ter origem numa partícula de resina seca que se introduziu na tinta e que permaneceu no interior do filme quando este foi aplicado. Por lapso, este espectro não se encontra disponível.

A constituição das amostras analisadas é conhecida, mas esta técnica é bastante útil para amostras desconhecidas. No entanto, não deve ser a técnica utilizada para se obter a composição química, mas sim para obter informações semelhantes às anteriores assim como os mapas de distribuição de cada elemento químico.

6.3 Limitações e Trabalho Futuro

A opacidade é uma propriedade que depende de vários factores. Neste trabalho efectuou-se uma análise geral desses factores, em que algumas dessas análises envolviam a utilização de equipamentos e técnicas nunca usadas anteriormente pela empresa.

A utilização do Counter-Coulter® LS 230 gerou alguns obstáculos na determinação da distribuição de tamanhos de partícula. O uso de Microscopia Electrónica sem qualquer conhecimento das potencialidades desta técnica impede, de certo modo, a obtenção de informação relevante.

No que respeita os trabalhos a desenvolver futuramente, existe um vasto leque de escolhas. Aqui ficam algumas abordagens que apresentam algum potencial:

- Variação do PVC de TiO₂ e comparação com os resultados obtidos em 4.3.2.1
- Substituição do TiO₂ utilizado por outro que apresentem características distintas

- Substituição do tipo de cargas
- Substituição de cargas com tamanhos inferiores a 0,5 µm
- Continuação do estudo da influência de cargas opacificantes
- Realização das experiências realizadas para outras tintas

6.4 Apreciação final

A oportunidade de desenvolver um projecto a nível empresarial foi, de todo, uma experiência extremamente enriquecedora, quer no que respeita o trabalho direccionado para o projecto, quer outros trabalhos de menor importância assim como a visão geral sobre o que é verdadeiramente o mundo da indústria. O desenvolvimento do projecto promoveu o assimilar de conceitos já conhecidos mas que não tinham sido aplicados numa componente prática. O que mais me cativou foi perceber a complexidade que existe num produto que se parece tão simples, assim como a oportunidade de conhecer e tirar proveito de tecnologias nunca utilizadas na empresa, como a microscopia electrónica que me permitiu observar a tinta a uma escala nanométrica.

No que respeita os resultados obtidos, considero que são uma ferramenta útil para perceber o comportamento dos parâmetros estudados, mas principalmente para direccionar outros projectos.

Referências

- Amaro, M. F. (2007). *Estudo Comparativo de Tintas para Fachadas (Volume I)*. Tese de Mestrado, Instituto Técnico de Lisboa, Lisboa.
- Brock, T., Groteklaes, M., & Michke, P. (2000). *European Coating Handbook*. Vincentz
- Dietz, P. F. (2003). *The Effect of Fine-Particle-Size Extenders and Entrapped Air on TiO₂ in Emulsion Paints, Paint and Coating Industry*. Obtido em 22 de Novembro de 2009, de: http://www.pcimag.com/Articles/Feature_Article/a8663548fa6a7010VgnVCM100000f932a8c0_____
- DuPont. (2007). *Polymers, light and the science of TiO₂*. Obtido em 30 de Outubro de 2009, de: http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Plastics/PL_B_Polymers_Light_Science.pdf
- DuPont. (2007). *Titanium dioxide for coatings*. Obtido em 30 de Outubro de 2009, de: http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Coatings/C_O_B_H_65969_Coatings_Brochure.pdf
- IUCN *Hyaena Specialist Group*. Obtido em 21 de Dezembro de 2009, de <http://www.hyaenidae.org/Hyaenas-in-art-literature.html>
- Luciano, R. M. (2007). *Síntese de partículas poliméricas ocas através da polimerização em emulsão*. Tese de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.
- Malvern. (2005). *Titanium Dioxide Dispersion Monitoring for Pigment Applications Using the Mastersizer 2000 From Malvern Instruments*. Obtido em 26 de Novembro de 2009, de: <http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=2809>
- Marrion, A. R. (2004). *The chemistry and physics of coatings*.
- Nogueira, J. L. (2008). *Noções Básicas de Tintas e Vernizes*. ARCP.
- Webexhibits. (2008). Obtido em 22 de Novembro de 2009, de *Pigments through the ages*: <http://www.webexhibits.org/pigments/>

Anexo 1 Exemplos de cálculo

1.1. Tamanhos de partícula

Com base na equação 1 pode obter-se o tamanho de partícula necessário para difractar um comprimento de onda de 400 nm (0,4 μm), sendo o índice de refração das resinas cerca de 1,5 e do pigmento de TiO₂ rutilo de 2,73 (Tabela 1). De acordo com estes parâmetros obtém-se um tamanho de partícula de 0,21 μm.

$$d = \frac{2 \times 0,4}{\pi (2,73 - 1,5)} = 0,21 \mu m$$

1.2. PVC de uma tinta

A formulação das tintas encontra-se sob a forma de massas, assim para calcular o PVC são necessárias previamente outras informações como é o caso da densidade. Esta propriedade física consta nas fichas técnicas dos produtos. Pela relação $V = m/\rho$, obtém-se o respectivo volume. Na Tabela 15 encontram-se tabeladas os dados necessários ao cálculo do PVC e os volumes correspondentes a cada constituinte.

Tabela 15- Parâmetro para cada constituinte.

<i>Constituinte</i>	<i>m/g</i>	<i>ρ/g·cm⁻³</i>	<i>V/cm³</i>
<i>Pigmento</i>	241,0	4,0	60,3
<i>Cargas</i>	166,8	2,7	61,8
<i>Ligante</i>	312,9	1,04	300,9

Para calcular o PVC desta tinta, utiliza-se a equação 2, obtendo assim um PVC de 28,9%.





$$PVC = \frac{60,3 + 61,8}{60,3 + 61,8 + 300,9} \times 100 = 28,9 \%$$

1.3. PVCC de uma tinta

Pela equação 3 verifica-se que para calcular o PVCC de uma tinta são necessárias informações sobre as densidades do pigmento e da resina (Tabela 15). É também necessário conhecer a absorção de óleo do pigmento. Este valor consta na ficha técnica do produto, e no caso dos pigmentos utilizados neste projecto a absorção de óleo é de 21 g/100g_{pigmento}.

$$PVCC = \frac{100\%}{1 + \frac{4,0 \cdot 21,0}{1,04 \cdot 100}} = 55,3 \%$$

Anexo 2 Carta para medição da opacidade

Data: _____	
Código da Cor: _____	
Produto: _____	
Ensaio: _____	Fórmula
_____	<div style="border: 1px solid black; height: 60px; width: 100%;"></div>
Espessura: _____ μm	
Briho 20° _____ 60° _____ 85° _____	
	
	
	
	

Anexo 3 Informação Técnica

3.1. Pigmento A

TiO₂ pigment belongs to a group of modern alumina-silica-polyol surface treated multipurpose rutile grades. It has high outdoor durability, excellent dispersibility and very good optical properties such as bluish clean undertone, gloss and opacity. fast and easy wetting and dispersibility characteristics make it an ideal

multipurpose grade for paint production by a high speed dissolver alone or by a combination of HSD and a bead mill. As is a multipurpose grade it is recommended equally to decorative and industrial coatings, solvent and water-based systems. It can also be used in printing inks, paper coatings, PVC and polyolefin plastics.

TYPICAL PROPERTIES

Refractive index	2.7
Relative tint reducing power	1850
Oil absorption, g/100 g pigment	21
TiO ₂ content, %	min 93
Surface treatment	Al ₂ O ₃ – SiO ₂ , organic
pH	7.6 – 8.6
Moisture when packed, %	max 0.4
Sieve residue (325 mesh), %	max 0.01
Crystal size (mean), nm	ca 220
Specific gravity, g/cm ³	4.0
Bulk density, kg/m ³	800
Bulk density (tamped), kg/m ³	1000

CLASSIFICATION

ISO 591, DIN 55912 R2
 ASTM D476 II, IV
 Colour Index 77891
 Pigment White 6
 CAS no. (TiO₂) 13463-67-7
 EINECS no. (TiO₂) 2366755
 Components listed in TSCA, EINECS

The manufacture of products is within the scope of the ISO 9001 certified Quality Management System. The Pori plant also has the ISO 14001 certified Environmental Management System.

SAFETY PRECAUTIONS

Please see the Material Safety Data Sheet before handling the material.

Warranty. This information herein is offered as a guide and is believed to be accurate and reliable as of the date of the printing. The values given are not to be considered as a warranty and they are subject to change without prior notice. For additional information regarding our products or for information concerning current specifications, please contact our Technical Service. 05/2007

TiO₂ pigment belongs to a group of modern alumina-silica-polyol surface treated multipurpose rutile grades. It has high outdoor durability, excellent dispersibility and very good optical properties such as bluish clean undertone, gloss and opacity. fast and easy wetting and dispersibility characteristics make it an ideal

multipurpose grade for paint production by a high speed dissolver alone or by a combination of HSD and a bead mill. As is a multipurpose grade it is recommended equally to decorative and industrial coatings, solvent and water-based systems. It can also be used in printing inks, paper coatings, PVC and polyolefin plastics.

3.2. Pigmento B

is alumina surface treated rutile titanium dioxide pigment. It shows good outdoor durability and excellent high gloss. High gloss, tint reducing power and opacity as well as low abrasion result from very easy dispersibility and fine particle size control. In all development work where highest achievable gloss is desired is

recommended to be used as a first hand choice. is recommended as a premium pigment for a variety of high quality printing inks covering surface printing, lamination and reverse printing. has also a strong established position both in solvent and water-borne industrial and decorative coatings.

TYPICAL PROPERTIES

Refractive index	2.7
Relative tint reducing power	1900
Oil absorption, g/100 g pigment	21
TiO ₂ content, %	min 94
Surface treatment	Al ₂ O ₃ , organic
pH	7 – 8
Moisture when packed, %	max 0.5
Sieve residue (325 mesh), %	max 0.01
Crystal size (mean), nm	ca 220
Specific gravity, g/cm ³	4.0
Bulk density, kg/m ³	800
Bulk density (tamped), kg/m ³	1000

CLASSIFICATION

ISO 591, DIN 55912 R2
 ASTM D476 II
 Colour Index 77891
 Pigment White 6
 CAS no. (TiO₂) 13463-67-7
 EINECS no. (TiO₂) 2366755
 Components listed in TSCA, EINECS

The manufacture of products is within the scope of the ISO 9001 certified Quality Management System. The Pori plant also has the ISO 14001 certified Environmental Management System.

SAFETY PRECAUTIONS

Please see the Material Safety Data Sheet before handling the material.

Warranty. This information herein is offered as a guide and is believed to be accurate and reliable as of the date of the printing. The values given are not to be considered as a warranty and they are subject to change without prior notice. For additional information regarding our products or for information concerning current specifications, please contact our Technical Service.

05/2007

