

MÁRCIA MARIA SALGADO LOPES

**UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE GRANITO COMO CARGA
MINERAL EM TINTA LÁTEX ECONÔMICA PARA
CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA
MINAS GERAIS – BRASIL
2018

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa

T

L864u Lopes, Márcia Maria Salgado, 1993-
2018 Utilização do resíduo de granito como carga mineral em
tinta látex econômica para construção civil / Márcia Maria
Salgado Lopes. – Viçosa, MG, 2018.
xii, 69f. : il. ; 29 cm.

Orientador: Rita de Cássia Silva Sant Anna Alvarenga.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Inclui bibliografia.

1. Granito. 2. Tintas. 3. Pigmentos. I. Universidade Federal
de Viçosa. Departamento de Engenharia Civil. Programa de
Pós-graduação em Engenharia Civil. II. Título.

CDD 22 ed. 552.3

MÁRCIA MARIA SALGADO LOPES

**UTILIZAÇÃO DO RESÍDUO DE GRANITO COMO CARGA
MINERAL EM TINTA LÁTEX ECONÔMICA PARA
CONSTRUÇÃO CIVIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 05 de fevereiro de 2018.

André Fernando de Oliveira

Ricardo André Fiorotti Peixoto

José Carlos Lopes Ribeiro
(Coorientador)

Leonardo Gonçalves Pedroti
(Coorientador)

*Dedico este trabalho
aos meus pais,
Márcio e Maria José,
e à minha irmã Mirian.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela proteção e por todas as bênçãos que me foram concedidas.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Engenharia Civil pelo ensino de qualidade durante a graduação e pela possibilidade de cursar o mestrado.

À Professora Dr^a. Rita de Cássia Silva Sant'Anna Alvarenga, minha orientadora, pela confiança, amizade e oportunidade de trabalharmos juntas.

Ao Professor Dr. Leonardo Gonçalves Pedroti, meu coorientador, pela dedicação, acompanhamento diário e por dividir com a Professora Rita de Cássia a responsabilidade de me orientar no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. José Carlos Lopes Ribeiro, meu coorientador, pelas revisões, correções e sugestões.

Aos demais professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil pelos valiosos ensinamentos e pela ótima convivência.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Ao estudante de doutorado Fernando de Paula Cardoso e ao Professor Dr. Anôr Fiorini de Carvalho pelo empréstimo dos equipamentos do Projeto Cores da Terra e pelo conhecimento e experiências transmitidos.

Ao Laboratório de Materiais de Construção (DEC/UFV), ao Laboratório de Nanoscopia (DPF/UFV), ao Núcleo de Microscopia e Microanálise (UFV), aos Laboratórios de Mineralogia dos Solos e de Geoquímica (DPS/UFV), ao Laboratório de Engenharia Civil (LECIV/UENF) e ao Laboratório de Materiais de Construção (DECIV/UFOP), que foram utilizados no decorrer desta pesquisa.

Ao Professor Dr. José Ivo Ribeiro Júnior pelo auxílio na parte estatística.

Ao Professor Dr. André Fernando de Oliveira e à estudante de doutorado Lorryne Zampier pela contribuição com seus conhecimentos de química.

Aos técnicos dos Laboratórios de Materiais de Construção e de Geotecnia pela amizade e prestatividade.

Aos estagiários Camila Starling Sousa Morais, Henrique Rios Mendes e Matheus Sant'Anna Andrade pela ajuda na execução dos ensaios.

Aos amigos e colegas da pós-graduação pelo companheirismo e por tornarem meus dias mais alegres e descontraídos. Em especial, à Beatryz Mendes e Verônica Medeiros pelas horas de estudo e lazer e ao Gustavo Nalon pela parceria desde a graduação e boa vontade em ajudar no que fosse preciso.

Por fim, agradeço imensamente à minha mãe, Maria José, e ao meu pai, Márcio, pelo amor incondicional, apoio e por serem a minha base; à minha irmã, Mírian, pelo carinho e cumplicidade; ao meu namorado, Alan, por se fazer presente em todos os momentos, pelo incentivo e paciência; e aos demais familiares e amigos, pela lembrança, torcida e orações.

Todos vocês contribuíram, direta ou indiretamente, não apenas para a elaboração desta dissertação, mas para o meu crescimento pessoal e profissional.

*“A tarefa não é tanto ver
aquilo que ninguém viu, mas
pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que
todo mundo vê.”*

(Arthur Schopenhauer)

SUMÁRIO

| | |
|---|------------|
| LISTA DE FIGURAS..... | vii |
| LISTA DE TABELAS | x |
| RESUMO | xi |
| ABSTRACT | xii |
| INTRODUÇÃO GERAL | |
| 1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS | 1 |
| 2. OBJETIVOS..... | 4 |
| 3. JUSTIFICATIVA | 4 |
| 4. ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO | 6 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 6 |
| ARTIGO 1. INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DE | |
| GRANITO NO DESEMPENHO DE TINTAS À BASE DE PIGMENTOS DE | |
| SOLO | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 9 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 12 |
| 2.1. Materiais..... | 12 |
| 2.2. Caracterização dos pigmentos de solo e de resíduo de granito | 14 |
| 2.3. Modelo experimental | 14 |
| 2.4. Preparação e caracterização das amostras de tinta | 16 |
| 2.5. Determinação do desempenho das tintas | 18 |
| 2.6. Análise estatística | 20 |
| 2.7. Análises microscópicas | 21 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 22 |
| 3.1. Caracterização dos pigmentos | 22 |
| 3.2. Caracterização e desempenho das tintas | 25 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 37 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 38 |

ARTIGO 2. INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DAS PARTÍCULAS E DO pH NO DESEMPENHO DE TINTAS LÁTEX PVA À BASE DE RESÍDUO DE GRANITO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 43 |
| 2. MATERIAIS E MÉTODOS | 46 |
| 2.1. Materiais..... | 46 |
| 2.2. Caracterização dos pigmentos | 47 |
| 2.3. Modelo experimental | 47 |
| 2.4. Preparação e caracterização das amostras de tinta | 49 |
| 2.5. Determinação do desempenho das amostras de tinta..... | 50 |
| 2.6. Análise estatística | 51 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 51 |
| 3.1. Caracterização dos pigmentos | 51 |
| 3.2. Caracterização e desempenho das tintas | 53 |
| 4. CONCLUSÃO..... | 62 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 63 |
| CONCLUSÕES GERAIS | |
| 1. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 68 |
| 2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 69 |

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1

- Figura 1.1- Materiais utilizados: solo amarelo, solo vermelho e resíduo de granito, respectivamente. 12
- Figura 1.2- Processo de obtenção dos pigmentos de resíduo de granito e de solo: a) Dispersão com disco *Cowles* acoplado a agitador mecânico com velocidade de 1500 rpm; b) Material em plena agitação antes da estabilização do vórtice; c) Material em plena agitação após da estabilização do vórtice; d) Peneiramento em meio úmido, com peneira ASTM 80 mesh..... 13
- Figura 1.3- Design do planejamento experimental de misturas gerado pelo Minitab® 17. 16
- Figura 1.4- Processo de produção das tintas: a) Determinação da massa de certa quantidade de pigmentos de resíduos de granito e/ou de solo dispersos em água; b) Adição da resina PVA na proporção correta; c) Agitação da tinta; d) Determinação do tempo de escoamento da tinta, utilizando-se o viscosímetro copo Ford (orifício número 4)..... 17
- Figura 1.5- Aplicação da tinta de resíduo de granito sobre a cartela BYK ref. PA 2811: a) Nenhuma demão; b) Uma demão; c) Duas demãos; d) Três demãos. 18
- Figura 1.6- Ensaio de resistência à abrasão: a) Máquina de lavabilidade construída pelo projeto Cores da Terra; b) cartelas de PVC com película de tinta estendida antes da escovação; c) cartelas de PVC com película de tinta estendida depois do ensaio de abrasão..... 19
- Figura 1.7- Ensaio de resistência ao intemperismo das amostras de tinta: a) antes da fixação da chapa metálica; b) depois da fixação da chapa metálica. 20
- Figura 1.8- Perfil de uma tinta: a) determinação da espessura; b) determinação da rugosidade..... 21
- Figura 1.9- Curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos de resíduo de granito e dos solos amarelo e vermelho..... 22
- Figura 1.10- Resultado da análise de DRX dos pigmentos de resíduo de granito, solo amarelo e solo vermelho..... 24
- Figura 1.11- MEV das partículas de pigmento de resíduo de granito (Mag.= 5000 X). 25
- Figura 1.12- MEV das partículas de pigmento de solo amarelo (Mag.= 5000 X). 25
- Figura 1.13- MEV das partículas de pigmento de solo vermelho (Mag.= 5000 X). 25
- Figura 1.14- Cores das tintas produzidas com pigmentos de solo amarelo em função da porcentagem de resíduo e resina. 26
- Figura 1.15- Cores das tintas produzidas com pigmentos de solo vermelho em função da porcentagem de resíduo e resina. 26
- Figura 1.16- MEV das películas de tinta à base de solo amarelo (Mag.= 3000 X): a) amostra 2 (o único pigmento é o solo); b) amostra 7 (metade dos pigmentos são solo e metade resíduo); c) amostra 12 (o único pigmento é o resíduo)..... 29

| | |
|--|----|
| Figura 1.17- MEV das películas de tinta à base de solo vermelho (Mag.= 3000 X): a) amostra 2 (o único pigmento é o solo); b) amostra 7 (metade dos pigmentos são solo e metade resíduo); c) amostra 12 (o único pigmento é o resíduo)..... | 30 |
| Figura 1.18- Perfilometria das películas de tinta à base de solo amarelo: a) amostra 2 (o único pigmento é o solo); b) amostra 7 (metade dos pigmentos são solo e metade resíduo); c) amostra 12 (o único pigmento é o resíduo)..... | 30 |
| Figura 1.19- Perfilometria das películas de tinta à base de solo vermelho: a) amostra 2 (o único pigmento é o solo); b) amostra 7 (metade dos pigmentos são solo e metade resíduo); c) amostra 12 (o único pigmento é o resíduo)..... | 30 |
| Figura 1.20- Gráfico de desejabilidade para as tintas a base de solo amarelo e de solo vermelho, respectivamente. | 32 |
| Figura 1.21- Resultado do ensaio de resistência ao intemperismo das amostras de tintas após seis meses de exposição. | 33 |
| Figura 1.22- Tinta à base de pigmentos de solo vermelho (amostra 1): a) com 5 semanas de exposição; b) com 20 semanas de exposição; c) com 23 semanas de exposição. | 35 |
| Figura 1.23- Tinta à base de pigmentos de solo vermelho, com variação da porcentagem de resina, após seis meses de exposição: a) amostra 1; b) amostra 2; c) amostra 3. | 35 |
| Figura 1.24- Tinta à base de pigmentos de solo amarelo, com variação da porcentagem de resíduo, após seis meses de exposição: a) amostra 2; b) amostra 7; c) amostra 12..... | 36 |
| Figura 1.25- Tinta à base de pigmentos de solo vermelho, com variação da porcentagem de resíduo, após seis meses de exposição: a) amostra 2; b) amostra 7; c) amostra 12..... | 36 |
| Figura 1.26- Superfície de resposta de Delta-E para as tintas a base de solo amarelo e de solo vermelho, respectivamente..... | 37 |

ARTIGO 2

| | |
|--|----|
| Figura 2.1- Curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos de resíduo de granito moído e não moído..... | 52 |
| Figura 2.2- MEV das partículas de pigmento de resíduo de granito: a) não moído; b) moído (Mag.= 5000 X)..... | 53 |
| Figura 2.3- Gráfico das características das tintas <i>versus</i> % de resíduo de granito, com especificação dos limites inferior e superior de pH definidos por Yamak (2013). | 54 |
| Figura 2.4- Gráfico das propriedades de desempenho das tintas <i>versus</i> % de resíduo de granito, com especificação dos limites mínimos prescritos na ABNT NBR 15079:2011. | 55 |
| Figura 2.5- MEV das películas de tinta à base de resíduo de granito não moído (Mag.= 5000 X): a) amostra TR.1; b) amostra TR.5. | 55 |
| Figura 2.6- MEV das películas de tinta à base de resíduo de granito moído (Mag.= 5000 X): a) amostra TM.1; b) amostra TM.5..... | 56 |
| Figura 2.7- MEV das películas de tinta à base de resíduo de granito não moído com adição de tampão citrato (Mag.= 5000 X): a) amostra TT.1; b) amostra TT.5. | 56 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.8- MEV das películas de tinta à base de resíduo de granito não moído com adição de solução aquosa de ácido sulfúrico (Mag.= 5000 X): a) amostra TA.1; b) amostra TA.5. | 56 |
| Figura 2.9- Gráfico de desejabilidade para as tintas produzidas. | 61 |

LISTA DE TABELAS

INTRODUÇÃO GERAL

| | |
|---|---|
| Tabela 1- Limites mínimos dos requisitos de tintas látex..... | 3 |
|---|---|

ARTIGO 1

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1- Proporções em massa das tintas geradas pelo software estatístico Minitab® 17..... | 16 |
| Tabela 1.2- Composição das tintas produzidas em massa e seus respectivos tempos de escoamento. | 17 |
| Tabela 1.3- Caracterização física e química dos pigmentos. | 22 |
| Tabela 1.4- Resultados da análise de FRX dos pigmentos. | 23 |
| Tabela 1.5- Características e propriedades das tintas com pigmentos de solo..... | 27 |
| Tabela 1.6- Equações de regressão válidas para as séries de tintas com pigmentos de solo. | 27 |
| Tabela 1.7- Espessura e rugosidade das amostras de tinta selecionadas. | 30 |
| Tabela 1.8- Diferença de cor (delta-E) e manifestações patológicas identificadas nas amostras de tintas à base de solo amarelo e solo vermelho, respectivamente..... | 33 |
| Tabela 1.9- Dados meteorológicos registrados pela Estação Convencional de Viçosa.. | 34 |

ARTIGO 2

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1- Proporções em massa das tintas geradas pelo software estatístico Minitab® 17..... | 49 |
| Tabela 2.2- Composição em massa das tintas produzidas, viscosidade e <i>PVC</i> | 50 |
| Tabela 2.3- Caracterização física dos pigmentos de resíduo de granito. | 52 |
| Tabela 2.4- Resultados da análise de FRX dos pigmentos. | 53 |
| Tabela 2.5- Características e propriedades das tintas. | 54 |
| Tabela 2.6- Equações de regressão válidas para as séries de tintas produzidas..... | 55 |
| Tabela 2.7- Espessura e rugosidade das amostras de tinta produzidas..... | 57 |

RESUMO

LOPES, Márcia Maria Salgado, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2018. **Utilização do resíduo de granito como carga mineral em tinta látex econômica para construção civil.** Orientadora: Rita de Cássia Silva Sant'Anna Alvarenga. Coorientadores: Leonardo Gonçalves Pedroti e José Carlos Lopes Ribeiro.

O presente trabalho teve como objetivo investigar o potencial de utilização do resíduo do beneficiamento de rochas graníticas em tintas econômicas para a construção civil. Inicialmente, estudou-se a influência do resíduo de granito, atuando como carga mineral, no desempenho de tintas látex produzidas com pigmentos de solos e resina poliacetato de vinila (PVA). Para isso, foram selecionados dois tipos de solos e foi definido um planejamento experimental de mistura, variando-se as proporções do solo, do resíduo de granito e da resina PVA. A proporção de água variou em cada mistura, de modo a se manter a viscosidade dentro de uma faixa considerada ótima. Em seguida, foram realizados ensaios de poder de cobertura da tinta seca, resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva e resistência ao intemperismo. Verificou-se que, as tintas à base de solo apresentaram melhor poder de cobertura à medida que o resíduo de granito foi acrescentado à mistura. A interação entre o resíduo e a resina, no entanto, provocou a diminuição da resistência à abrasão das tintas, em decorrência, possivelmente, do aumento da rugosidade da película de tinta aliado ao aumento do pH da solução. O filme de tinta que apresentou melhor desempenho possuía 71% de resíduo de granito e 29% de resina. Isso evidenciou o potencial de utilização do resíduo de granito, como carga mineral, em tintas. Tal resultado foi comprovado no ensaio de resistência ao intemperismo, no qual as tintas constituídas de maiores teores de resíduo foram as que apresentaram menores danos. Após esta constatação, avaliou-se a influência da granulometria do resíduo e do pH no desempenho de tintas látex PVA à base de resíduo de granito. Para a produção das tintas, foram realizadas variações nas proporções do resíduo e da resina. As proporções de água e dos aditivos reguladores de pH foram determinados de modo a manter, respectivamente, a viscosidade e o pH da tinta dentro de intervalos considerados ótimos. Esse planejamento foi realizado ora com variação na granulometria do resíduo, ora com variação do pH da solução. Ensaio de poder de cobertura e resistência à abrasão foram realizados. Verificou-se que as tintas produzidas com o resíduo de granito moído, com diâmetro médio de 5 μm , ou com a adição do aditivo regulador de pH à base de ácido sulfúrico, para ajuste do pH na faixa de 4,5 a 5,5, apresentaram desempenho compatível com as especificações da ABNT NBR 15079:2011, para a categoria de tintas econômicas.

ABSTRACT

LOPES, Márcia Maria Salgado, M.Sc., Federal University of Viçosa, February, 2018.
Use of granite waste as mineral filler in economic latex paint for civil construction.
Adviser: Rita de Cássia Silva Sant'Anna Alvarenga. Co-advisers:
Leonardo Gonçalves Pedroti and José Carlos Lopes Ribeiro.

This study aims to investigate the potential use of the granite stone processing waste in economic paints for civil construction. Initially, the influence of the granite waste, used as mineral filler, on the performance of latex paints produced with soil pigments and polyvinyl acetate resin (PVA) was studied. For this purpose, two types of soils were selected, and an experimental planning of mixtures was defined, with varied proportions of soil, granite waste and PVA resin. The water proportion varied in each mixture in order to keep the viscosity within a range considered optimal. After that, experiments were performed to set the dry paint film hiding power, the wet abrasion resistance without abrasive paste and the weathering resistance. It was verified that the soil-based paints presented better hiding power as the granite waste was added to the mixture. However, the interaction between the waste and the resin caused a decrease in the abrasion resistance of the paints, possibly due to the increased roughness of the paint film, in addition to the increase in the pH of the solution. The paint film that presented the best performance is constituted by 71% of granite waste and 29% of resin. This result emphasized the potential to use the granite waste as mineral filler in paints. It was also verified in the test of weathering resistance, in which the paints constituted of higher waste contents were the ones that presented smaller damages. After that, the influence of the waste's granulometry and pH on the performance of PVA latex paints with granite waste pigments was evaluated. To produce the paints, variations in the waste and resin ratios were performed. The proportions of water and pH regulating additives were determined in order to maintain, respectively, the viscosity and the pH of the paint within ranges considered optimal. This planning was carried out sometimes with variation in the waste particle size, sometimes with variation of the pH of the solution. Tests for hiding power and abrasion resistance were performed. It was found that the paints produced with the milled granite waste, with average diameter of 5 μm , or with the addition of the pH regulating additive to the base of sulfuric acid, to adjust the pH in the range of 4.5 to 5.5, presented performance compatible with the specifications of ABNT NBR 15079: 2011, for the category of economic paints.

INTRODUÇÃO GERAL

1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nos últimos anos, o Brasil tem se destacado no grupo dos grandes produtores e exportadores mundiais do setor de rochas ornamentais. Dentre os estados brasileiros, o Espírito Santo evidencia-se como principal polo minerador e de beneficiamento de rochas ornamentais, com destaque para o granito (Sardou Filho *et al.*, 2013; ABIROCHAS, 2017). Isso implica em uma grande preocupação com o resíduo gerado neste setor industrial, pois a quantidade é extremamente significativa e ainda não se tem um estudo detalhado de todos os impactos que este resíduo pode causar quando lançado diretamente no meio ambiente (Mendonça *et al.*, 2014).

De modo geral, o resíduo em questão é obtido durante diversas etapas do processo de beneficiamento de rochas ornamentais de origem granítica (granitos, gabros e gnaisses), podendo-se citar as etapas de serragem dos blocos de rochas e polimento das chapas. Durante esse processo industrial, as partículas finas do granito e a água se misturam e formam uma lama (Singh *et al.*, 2016).

A lama proveniente do beneficiamento de rochas ornamentais é, na maioria das vezes, disposta em aterros com elevados custos e impacto ambiental negativo, o que afeta o desenvolvimento econômico e ambiental de tais produções industriais, bem como a saúde pública (Li *et al.*, 2013). Isso porque a deposição de grandes quantidades dessa lama pode causar sérios danos à flora e a fauna local. Além disso, após a secagem, partículas finas, ricas em sílica, podem ser inaladas, causando sérios problemas respiratórios aos seres humanos (Torres *et al.*, 2004). Diante deste contexto, este setor industrial é forçado a encontrar alternativas para reutilização desse resíduo.

O setor da construção civil, por sua vez, consome um volume enorme de recursos naturais, tornando-se uma opção para o reaproveitamento de rejeitos (Blankendaal, Schuur e Voordijk, 2014). Acredita-se que uma das possibilidades de destinação para o resíduo de granito seja sua aplicação em tintas, como pigmento inerte. Os pigmentos inertes, cargas minerais ou extensores são minerais quimicamente estáveis, podendo ser extraídos de jazidas ou obtidos por processos industriais. Esses minerais apresentam características adequadas de brancura e granulometria, além de baixo custo. Eles são incorporados na tinta por especificações técnicas ou apenas por razões econômicas, podendo colaborar para a melhoria de certas propriedades do produto, como a resistência mecânica do filme, a resistência química e às intempéries, a

porosidade, a permeabilidade, a lavabilidade, a flexibilidade, o poder de cobertura, o brilho, a uniformidade e desenvolvimento de cor, a dispersão, a reologia na produção, estocagem e aplicação. Talco, pirofilita, caulim, esmectitas, minerais micáceos, carbonatos, sílica, wollastonita, barita e filito são exemplos de materiais comumente utilizados como carga mineral na produção de tintas (Christidis, Makri e Perdikatsis, 2004; Kalendova, Vesely e Kalenda, 2006; Kontrec *et al.*, 2008; Çaglar *et al.*, 2014).

Além das cargas minerais, as tintas são formadas ainda por pigmentos ativos, resina, solvente e aditivos, sendo que a combinação desses componentes determina as propriedades de resistência e aspecto, tipo de aplicação e custo final do produto (Fazenda, 2009).

Os pigmentos ativos fornecem cor e cobertura; proporcionam um acréscimo de resistência ao intemperismo; aumentam o conteúdo de sólidos, controlando o brilho; conferem propriedades especiais, como, proteção anticorrosiva e prevenção de incrustações (Braun, Baidins e Marganski, 1992). Dentre os pigmentos ativos mais utilizados atualmente na produção de tintas tem-se o dióxido de titânio, o óxido de ferro, o hidróxido de ferro, o óxido de cromo e o óxido de cobalto. Ao longo da história, entretanto, os solos são os pigmentos ativos naturais mais utilizados. O uso do solo em materiais de construção oferece algumas vantagens em termos de sustentabilidade, já que trata-se de um material natural, geralmente não tóxico e ecológico, com baixa intensidade energética, baixas emissões de carbono e a maior parte deles estão disponíveis a uma curta distância do local da construção (Gomes, Faria e Gonçalves, 2018).

A resina é responsável pela formação da película de tinta, promovendo a continuidade do filme, selando e protegendo a superfície na qual o produto é aplicado. Dentre os ligantes mais utilizados para produção de tintas para a construção civil, têm-se as resinas acrílicas, vinílicas e alquídicas. Os solventes têm a função de solubilizar a resina, ajustar a viscosidade adequada à aplicação, auxiliar a formação e alastramento do filme, promover a molhabilidade do substrato e controlar a secagem. As alternativas de solventes comumente utilizados são a água, a aguarrás, o tinner e o querosene. Por fim, os aditivos são produtos químicos adicionados às tintas em baixas concentrações, geralmente menores que 5%, que conferem à mistura propriedades muito específicas que melhoram seu desempenho. Alguns exemplos são os agentes reológicos, os inibidores de corrosão, os dispersantes, os umectantes, os bactericidas e os coalescentes (Dutta, Karak e Jana, 2009; Fazenda, 2009; Ryu *et al.*, 2017).

As tintas devem apresentar desempenho compatível com sua finalidade. Para o caso das tintas látex, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabelece os requisitos de desempenho para três categorias de tintas, denominadas econômica, standard e premium. As tintas são enquadradas nas referidas categorias de acordo com o desempenho apresentado quando submetidas aos ensaios indicados pela ABNT NBR 15079: 2011, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1- Limites mínimos dos requisitos de tintas látex.

| Requisitos | Método de ensaio | Unidade | Categorias de tintas látex e limites mínimos dos requisitos de desempenho | | |
|--|------------------|-------------------|---|----------------------------|---------------------------|
| | | | Tinta látex econômica | Tinta látex standard fosca | Tinta látex premium fosca |
| Poder de Cobertura de Tinta Seca | NBR 14942 | m ² /L | 4 | 5 | 6 |
| Poder de Cobertura de Tinta Úmida | NBR 14943 | % | 55 | 85 | 90 |
| Resistência à Abrasão Úmida sem Pasta Abrasiva | NBR 15078 | Ciclos | 100 | - | - |
| Resistência à Abrasão Úmida com Pasta Abrasiva | NBR 14940 | Ciclos | - | 40 | 100 |

Fonte: ABNT NBR 15079:2011.

O poder de cobertura pode ser qualitativamente definido como a capacidade que uma tinta possui de ocultar qualquer superfície que seja pintada com a mesma. Quanto maior for o poder de cobertura da tinta, menor a quantidade de luz que atravessará o produto final. Os pigmentos são os principais responsáveis por essa propriedade. As características de granulometria, formato, cor e área superficial dos pigmentos exercem grande influência sobre o poder de cobertura. Além disso, os pigmentos precisam estar bem dispersos na mistura. Caso contrário, tem-se a formação de aglomerados de partículas que, além de comprometer o grau de cobertura do revestimento, podem afetar a cor, a textura, o brilho e outras características (Auger, Barrera e Stout, 2003; Legodi e Waal, 2007; Lin *et al.*, 2012).

A resistência à abrasão, por sua vez, está relacionada à capacidade que uma película de tinta possui de resistir ao desgaste mecânico provocado por escovação. Portanto, esta propriedade está diretamente ligada à durabilidade da tinta. O principal componente responsável pelo bom desempenho quanto à resistência a abrasão é o veículo ligante, sendo que os pigmentos também podem contribuir positivamente para

tal propriedade. Os fatores que afetam consideravelmente a resistência à abrasão são o tipo de resina, a capacidade de ligação entre o pigmento e a resina, e a granulometria das partículas de pigmento (ABNT NBR 15078:2006; Butler, Fellows e Gilbert, 2005).

Além dos ensaios especificados na ABNT NBR 15079:2011, o ensaio de intemperismo natural é uma das formas de se avaliar a durabilidade das tintas e é o teste que melhor simula o comportamento real da tinta ao longo da sua vida útil. Isso porque o revestimento é exposto a todos os fatores agressivos, tais como, luz solar, chuvas, umidade, poluentes atmosféricos e flutuações de temperatura. A realização desse tipo de ensaio, no entanto, tem suas desvantagens, podendo-se citar a existência de um grande número de fatores atuantes, o que dificulta a identificação do efeito que provocou falhas no revestimento; a ausência de controle, o que muitas vezes impede que exista reprodutibilidade; e a longa duração do ensaio (Jacques, 2000; Fekete e Lengyel, 2005).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é investigar o potencial de utilização do resíduo do beneficiamento de rochas graníticas em tintas econômicas para a construção civil.

Como objetivos específicos têm-se:

- i. Caracterizar física, química, mineralógica e morfológicamente o resíduo de granito (pigmento inerte) e os solos (pigmentos ativos) utilizados nesta pesquisa;
- ii. Produzir amostras de tintas a partir de um delineamento experimental de misturas e avaliar o desempenho das mesmas, em termos de poder de cobertura da tinta seca, resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva e resistência ao intemperismo;
- iii. Avaliar a influência da incorporação do resíduo de granito, como carga mineral, no desempenho de tintas látex PVA à base de pigmentos de solo;
- iv. Analisar a influência da granulometria das partículas e do pH no desempenho de tintas látex PVA à base de resíduo de granito.

3. JUSTIFICATIVA

A indústria de beneficiamento de rochas ornamentais graníticas produz grandes quantidades de resíduos sólidos, que, quando depositados inadequadamente acarretam prejuízos para o meio ambiente e para a saúde humana (Almeida, Branco e Santo, 2007;

Alves, Espinosa e Tenório, 2015). A proposta de incorporação desse resíduo industrial na fabricação de novos produtos visa, dentre outros fatores, reduzir o custo dos produtos confeccionados e contribuir para o desenvolvimento sustentável.

Uma série de estudos mostra que o resíduo de granito possui alto potencial para ser utilizado como matéria-prima nas indústrias cerâmicas (Segadães, Carvalho, e Acchar, 2005; Torres *et al.*, 2009; Dhanapandian e Gnanavel, 2010) e como agregado ou aglomerante nas misturas de concretos e argamassas (Binici *et al.*, 2008; Marmol *et al.*, 2010; Abukersh e Fairfield, 2011). O resíduo de granito pode ser incorporado em telhas cerâmicas para reduzir a absorção de água sem aumentar a temperatura de sinterização e a deformação (Torres *et al.*, 2009). Nas misturas de argamassa e concreto, o resíduo de granito pode atuar como agregado ou material pozolânico devido à sua capacidade de melhorar as propriedades mecânicas, trabalhabilidade e resistência química (Binici *et al.*, 2008; Marmol *et al.*, 2010; Abukersh e Fairfield, 2011). Além disso, o resíduo de granito ainda pode ser usado como material de enchimento para estradas e aterros e para estabilização de solos (Singh, Nagar e Agrawal, 2016).

A quantidade de resíduo utilizada para essas aplicações, entretanto, é muito insignificante quando comparada ao grande volume de resíduos gerados no setor de beneficiamento do granito (Vijayalakshmi, Sekar e Ganesh Prabhu, 2013; Arivumangai1 e Felixkala, 2014). Assim, tornam-se necessários estudos sobre novas alternativas de reaproveitamento desse material.

O resíduo de granito é um material constituído, em grande parte, por fragmentos de rocha, cujas características químicas, físicas, mecânicas e mineralógicas sugerem que esse material possa ser utilizado como carga mineral ou pigmento inerte na produção de tintas.

A proposta de se produzir tintas econômicas, com pequeno impacto ambiental, fáceis de serem fabricadas e com bom desempenho necessita ser estudada, pois representa uma boa alternativa para diminuir o impacto ambiental causado pela deposição inadequada do resíduo. Além disso, seria possível reduzir os gastos deste setor industrial com o descarte ambientalmente adequado do resíduo, podendo-se citar os gastos com transporte, com as grandes áreas utilizadas como depósito e com o controle ambiental (Allam, Bakhom e Garas, 2014).

Essa proposta visa ainda minimizar o problema da falta de pintura que ocorre na maioria das edificações periurbanas brasileiras, em especial no estado do Espírito Santo, por estar mais próximo das fontes geradoras de resíduo de granito e, conseqüentemente, apresentar grande disponibilidade desse material.

4. ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho está dividido em quatro tópicos, conforme segue:

- *Introdução geral* – apresenta as considerações iniciais necessárias para contextualização deste trabalho; os objetivos do mesmo; a justificativa sobre a importância da realização deste estudo e a estruturação da dissertação.
- *Artigo 1: Influência da incorporação do resíduo de granito no desempenho de tintas à base de pigmentos de solo* – tem como objetivo avaliar o poder de cobertura, a resistência à abrasão e a resistência ao intemperismo de tintas à base de pigmentos de solos com adições de resíduo de granito, através de um planejamento experimental de misturas e, assim, definir as formulações que apresentam melhor desempenho.
- *Artigo 2: Influência da granulometria das partículas e do pH no desempenho de tintas látex PVA à base de resíduo de granito* – busca analisar o desempenho de tintas à base de resíduo de granito com variações na granulometria das partículas e no pH da solução, através da utilização de aditivos reguladores de pH, e, assim, determinar as formulações que atendem as prescrições da ABNT NBR 15079:2011.
- *Conclusões Gerais* – apresenta as considerações finais e as recomendações para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIROCHAS. Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais no 1º Semestre de 2017. Disponível em < http://www.abirochas.com.br/noticia.php?eve_id=4195>. Acesso em: 23 de outubro de 2017.
- ABUKERSH, S. A.; FAIRFIELD, C. A. Recycled aggregate concrete produced with red granite dust as a partial cement replacement. *Construction and Building Materials*, 25(10), p. 4088-4094, 2011.
- ALLAM, M. E.; BAKHOUM, E. S.; GARAS G. L. Re-use of granite sludge in producing green concrete. *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*, 9 (12), p. 2731-2737, 2014.
- ALMEIDA, N.; BRANCO, F.; SANTO, J. R. Recycling of stone slurry in industrial activities: Application to concrete mixtures. *Building and Environment*, 42, p. 810–819, 2007.
- ALVES, J. O.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Recovery of steelmaking slag and granite waste in the production of rock wool. *Materials Research*, 18 (1), São Carlos, 2015.

- ARIVUMANGAIL, A; FELIXKALA, T. Strength and Durability Properties of Granite Powder Concrete. *Journal of Civil Engineering Research*, 4(2A), p. 1-6, 2014.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15078 – Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva. Rio de Janeiro, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15079 – Tintas para construção civil - Especificação dos requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais - Tinta látex nas cores claras. Rio de Janeiro, 2011.
- AUGER, J. C.; BARRERA, R. G.; STOUT, B. Scattering efficiency of clusters composed by aggregated spheres. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 79–80, p. 521-531, 2003.
- BRAUN, J. H.; BAIDINS, A.; MARGANSKI, R. E. TiO₂ pigment technology: a review. *Progress in Organic Coatings*, 20, p. 105-138, 1992.
- BINICI, H. F.; SHAH, T.; AKSOGAN, O.; KAPLAN, H. Durability of concrete made with granite and marble as recycle aggregates. *Journal of Materials Processing Technology*, 208(1-3), p. 299-308, 2008.
- BLANKENDAAL, T.; SCHUUR, P.; VOORDIJK, H. Reducing the environmental impact of concrete and asphalt: a scenario approach. *Journal of Cleaner Production*, 66 , p. 27-36, 2014.
- BUTLER, L. N.; FELLOWS, C. M.; GILBERT, R. G. Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints. *Progress in Organic Coatings*, 53, p. 112-118, 2005.
- ÇAGLAR, D. I.; BASTÜRK, E.; OKTAY, B.; KAHRAMAN, M.V. Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd paints. *Progress in Organic Coatings*, 77, p. 81-86, 2014.
- CHRISTIDIS, G. E.; MAKRI, P.; PERDIKATSI, V. Influence of grinding on the structure and colour properties of talc, bentonite and calcite white fillers. *Clay Minerals*, 39, p. 163–175, 2004.
- DHANAPANDIAN, S.; GNANAVEL, B. Using granite and marble sawing power wastes in the production of bricks: spectroscopic and mechanical analysis. *Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology*, 2(1), p. 73-86, 2010.
- DUTTA, S.; KARAK, N.; JANA, T. Evaluation of Mesua ferrea L. seed oil modified polyurethane paints. *Progress in Organic Coatings*, 65, p. 131–135, 2009.
- FAZENDA, J. M. R. Tintas e vernizes: Ciência e tecnologia. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009, 1146 p.
- FEKETE, E.; LENGYEL, B. Accelerated testing of waterborne coatings. *Progress in Organic Coatings*, 54, p. 211–215, 2005.
- GOMES, M.I.; FARIA, P.; GONÇALVES, T.D. Earth-based mortars for repair and protection of rammed earth walls. Stabilization with mineral binders and fibers. *Journal of Cleaner Production*, 172, p. 2401-2414, 2018.
- JACQUES, L. F. E. Accelerated and outdoor/natural exposure testing of coatings. *Progress in Polymer Science*, 25, p. 1337-1362, 2000.

- KALEDOVA, A.; VESELY, D.; KALENDA, P. A study of the effects of pigments and fillers on the properties of anticorrosive paints. *Pigment & Resin Technology*, 35(2), p. 83–94, 2006.
- KONTREC, J.; KRALJ, D.; BRECEVIC, L.; FALINI, G. Influence of some polysaccharides on the production of calcium carbonate filler particles. *Journal of Crystal Growth*, 310, p. 4554-4560, 2008.
- LEGODI, M. A.; WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, 74, p. 161-168, 2007.
- LI, Y.; YU, H.; ZHENG, L.; WEN, J.; WU, C.; TAN, Y. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes. *Construction and Building Materials*, 38, p. 1–7, 2013.
- LIN, J. C.; HEESCHEN, W.; REFFNER, J.; HOOK, J. Three-Dimensional Characterization of Pigment Dispersion in Dried Paint Films Using Focused Ion Beam–Scanning Electron Microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 18, p. 266–271, 2012.
- MARMOL, I.; BALLESTER, P.; CERRO, S.; MONROS, G.; MORALES, J.; SANCHEZ, L. Use of granite sludge wastes for the production of coloured cement-based mortars. *Cement and Concrete Composites*, 32(8), p. 617-622, 2010.
- MENDONÇA, J. M. F.; CAPITANO, C.; PERI, G.; JOSA, A.; RIERDEVALL, J.; GABARRELL, X. Environmental management of granite slab production from an industrial ecology standpoint. *Journal of Cleaner Production*, 84, p. 619-628, 2014.
- RYU, Y. S.; LEE, Y. H.; KIM, J. S.; PARK, C. C.; KIM, H. D. Preparation and properties of emulsifier-/solvent-free polyurethane-acrylic hybrid emulsions for binder materials: Effect of the glycidyl methacrylate/acrylonitrile content. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(8), 2017.
- SARDOU FILHO, R.; MATOS, G. M. M.; MENDES, V. A.; IZA, E. R. H. F. Atlas de rochas ornamentais do estado do Espírito Santo. Brasília, 2013.
- SEGADÃES, A. M.; CARVALHO, M. A.; ACCHAR, W. Using marble and granite rejects to enhance the processing of clay products. *Applied Clay Science*, 30(1), p. 42-52, 2005.
- SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V. A review on properties of sustainable concrete using granite dust as replacement for river sand. *Journal of Cleaner Production*, 126, p. 74-87, 2016.
- SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V.; RANA, A.; TIWARI, A. Sustainable utilization of granite cutting waste in high strength concrete. *Journal of Cleaner Production*, 116, p. 223-235, 2016.
- TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; AGATHOPOULOS, S.; TULYAGANOV, D.U.; FERREIRA, J. M. F. Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. *Journal of the European Ceramic Society*, 24, p. 3177–3185, 2004.
- TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; OLHERO, S.; FERREIRA, J. M. F. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(1), p. 23-30, 2009.
- VIJAYALAKSHMI, M.; SEKAR, A. S. S.; GANESH PRABHU, G. Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste. *Construction and Building Materials*, 46, p. 1-7, 2013.

ARTIGO 1.

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DO RESÍDUO DE GRANITO NO DESEMPENHO DE TINTAS À BASE DE PIGMENTOS DE SOLO

Resumo:

A grande quantidade de resíduos sólidos gerados durante o beneficiamento de rochas ornamentais é uma preocupação para a sociedade. Uma possível solução é a incorporação de tais resíduos em tintas para construção civil, a fim de promover melhorias em suas propriedades e contribuir para o desenvolvimento sustentável. O objetivo deste trabalho é estudar a influência do resíduo de granito, atuando como carga mineral, no desempenho de tintas látex PVA produzidas com pigmentos de solos. Para a produção das amostras de tintas, foram selecionados dois tipos de solos e foi definido um planejamento experimental de misturas, variando-se as proporções do solo, do resíduo de granito e da resina poliacetato de vinila (PVA). Nesse planejamento, a proporção de água variou em cada mistura, de modo a se manter a viscosidade dentro de uma faixa constante, considerada ideal para a aplicação do produto. Em seguida, foram realizados ensaios para determinação do poder de cobertura da tinta seca, da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva e da resistência ao intemperismo em cada uma das amostras. Verificou-se que, para os dois tipos de solos utilizados, as tintas apresentaram melhor poder de cobertura à medida que o resíduo de granito foi acrescentado, em decorrência do aumento gradual do teor de sólidos das misturas. A interação entre o resíduo e a resina PVA, no entanto, provocou a diminuição da resistência à abrasão das tintas, em virtude, possivelmente, do aumento da rugosidade da película de tinta aliado ao aumento do pH da solução. As tintas com elevados teores de resíduo e baixas quantidades de resina apresentaram resultados satisfatórios de poder de cobertura, mostrando-se uma opção de revestimento para ambientes internos. Já as tintas com elevadas quantidades de resina evidenciaram resultados aceitáveis de resistência à abrasão, sendo mais indicadas para ambientes externos e áreas molhadas. No ensaio de resistência ao intemperismo, as tintas que continham maiores teores de resíduo foram as que apresentaram ausência de manifestações patológicas e alteração de cor aceitável.

1. INTRODUÇÃO

De acordo com Singh, Nagar e Agrawal (2016a), a produção industrial de granito nos últimos anos tem testemunhado um crescimento acentuado em todo o mundo. Segundo a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais, ABIROCHAS (2017), só no primeiro semestre de 2017, o Brasil exportou mais de 500 mil toneladas de chapas de granito e afins, o que representa aproximadamente 43% do volume das exportações de rochas do país.

Segundo Torres *et al.* (2004) e Vijayalakshmi, Sekar e Ganesh Prabhu (2013), nas diferentes etapas do beneficiamento das rochas graníticas, a quantidade de resíduo

gerada atinge cerca de 20 a 25% da produção global, o que significa milhares de toneladas de resíduos por ano, só no Brasil. Isso implica em uma grande preocupação com o resíduo gerado nesse setor industrial, pois a quantidade é extremamente significativa e, quando eliminado inadequadamente, pode causar sérios problemas ao meio ambiente e à saúde humana (Mashaly *et al.*, 2016).

De modo geral, o resíduo em questão é um subproduto dos processos de corte dos blocos de rochas e polimento das chapas. Durante esses processos, as partículas finas do granito e a água se misturam formando uma lama. Quando essa é disposta em aterros sanitários, o seu teor de água é reduzido drasticamente, restando apenas um grande volume de resíduo sólido não biodegradável (Singh, Nagar e Agrawal, 2016b). Diante desse contexto, uma alternativa utilizada para garantir o equilíbrio entre a preservação da natureza e o desenvolvimento econômico é o reaproveitamento desse resíduo para a fabricação de novos produtos.

Muitos trabalhos sobre o aproveitamento do resíduo do beneficiamento de rochas ornamentais graníticas em materiais de construção já foram desenvolvidos. Dentre eles, pode-se destacar a produção de cimentos (Li *et al.*, 2013; Medina *et al.*, 2017a), materiais cerâmicos (Torres *et al.*, 2009; Hojamberdiev, Eminov e Xu, 2011; Acchar, Avelino e Segadães, 2016), concretos (Elmoaty, 2013; Vijayalakshmi, Sekar e Ganesh Prabhu, 2013; Singh, Nagar e Agrawal, 2016b; Sharma *et al.*, 2017) e argamassas (Mármol *et al.*, 2010; Ramos *et al.*, 2013). Os resultados obtidos na maioria desses estudos foram satisfatórios, no que se refere ao desempenho dos materiais de construção produzidos com adições do resíduo. Entretanto, para Vijayalakshmi, Sekar e Ganesh Prabhu (2013), a quantidade de resíduo reutilizado ainda é insignificante, o que torna necessária sua aplicação em outros projetos.

Acredita-se, então, que uma das possibilidades de destinação para o resíduo de granito seja sua aplicação, como carga mineral, em tintas de baixo custo para construção civil. Dessa forma, além de reduzir os impactos ambientais causados pela disposição inadequada do resíduo, seria possível minimizar o problema da falta de pintura verificado na maioria das edificações periurbanas brasileiras, que, segundo Cardoso *et al.* (2016a), advém do elevado custo dos produtos voltados para o acabamento e compromete a qualidade estética e a durabilidade das alvenarias.

Alguns estudos sobre o aproveitamento de resíduos industriais em tintas já foram realizados. Saxena e Dhimole (2006) utilizaram o resíduo obtido durante a extração do metal cobre, que é um material que contém sílica, como extensor no desenvolvimento de tintas. Legodi e Waal (2007) estudaram a utilização do pó gerado nas operações de

acabamento de aço inoxidável para a produção de pigmentos de óxido de ferro. Ahmed *et al.* (2015) desenvolveram um novo pigmento anticorrosivo contendo sílica, que é um subproduto resultante da produção de ferro silício e de silício metálico em fornos elétricos. No melhor do conhecimento dos autores, no entanto, a utilização do resíduo de granito na produção de tintas não foi relatada na literatura recente.

Algumas características do resíduo de granito, tais como cor esbranquiçada, granulometria fina, dureza e baixa reatividade (Tchadjie *et al.*, 2016; Medina *et al.*, 2017b; Aydin, Kaya e Karakurt, 2017), sugerem que esse material pode atuar como pigmento inerte ou carga mineral em tintas. As cargas minerais são substâncias inertes adicionadas para reduzir o custo do produto e para melhorar suas propriedades físicas, de dureza, rigidez, propriedades ópticas, propriedades térmicas e de resistência ao impacto (Çaglar *et al.*, 2014).

Além do pigmento inerte, as tintas ainda apresentam em sua composição os pigmentos ativos, que são responsáveis, dentre outras funções, por fornecer cor à mistura. Os solos, por sua vez, destacam-se por serem os pigmentos ativos naturais mais usados ao longo da história. De acordo com Genestar e Pons (2005), pinturas utilizando terras naturais podem ser encontradas em obras de arte em qualquer lugar e em qualquer período histórico devido à sua disponibilidade, alta capacidade de coloração e estabilidade sob diversas condições climáticas.

Murray (1991), Hradil *et al.* (2003), Grygar *et al.* (2003) e Barnett, Miller e Pearce (2006) são alguns dos autores que estudaram a origem, preparação, uso e identificação dos pigmentos de solos. Soluções mais tecnológicas para a produção das tintas à base de terra estão sendo estudadas nos últimos anos, procurando-se melhorar o desempenho das mesmas e desenvolver revestimentos mais aceitáveis ambientalmente. Cardoso *et al.* (2016a) produziram e avaliaram o desempenho de tintas com pigmentos de solos, visando à obtenção de suspensões homogêneas e estáveis. Entretanto nenhuma de suas misturas atendeu todas às especificações de desempenho prescritas pela norma brasileira, simultaneamente.

Diante desse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do resíduo de granito, atuando como carga mineral, no desempenho de tintas para a construção civil à base de pigmentos de solos. No processo de produção das tintas buscou-se atender aos requisitos de uma tecnologia social. Isso significa que os materiais utilizados nesta pesquisa são acessíveis e de baixo custo e que o processo de produção da tinta é de fácil compreensão e replicação, podendo ser desenvolvido pela própria população.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para realização deste trabalho baseou-se em uma série de processos desenvolvidos para um contexto de tecnologia social. Nesse sentido, as principais referências utilizadas foram as experiências desenvolvidas pelo projeto Cores da Terra, iniciado na Universidade Federal de Viçosa em 2005, e por Cardoso *et al.* (2016a).

2.1. Materiais

Para a realização dessa pesquisa, foram selecionados dois solos comumente encontrados no município de Viçosa- MG, e que já eram utilizados pela população local para a produção de tintas, sendo um do tipo amarelo ocre e outro do tipo vermelho ocre. A amostra de solo amarelo foi obtida no Bairro Violeira, nas coordenadas geográficas 20° 43' 75" S e 42° 50' 96" O. Já a amostra de solo vermelho foi coletada no limite da Universidade Federal de Viçosa com a rodovia BR120, nas coordenadas geográficas 20° 44' 62" S e 42° 51' 07" O.

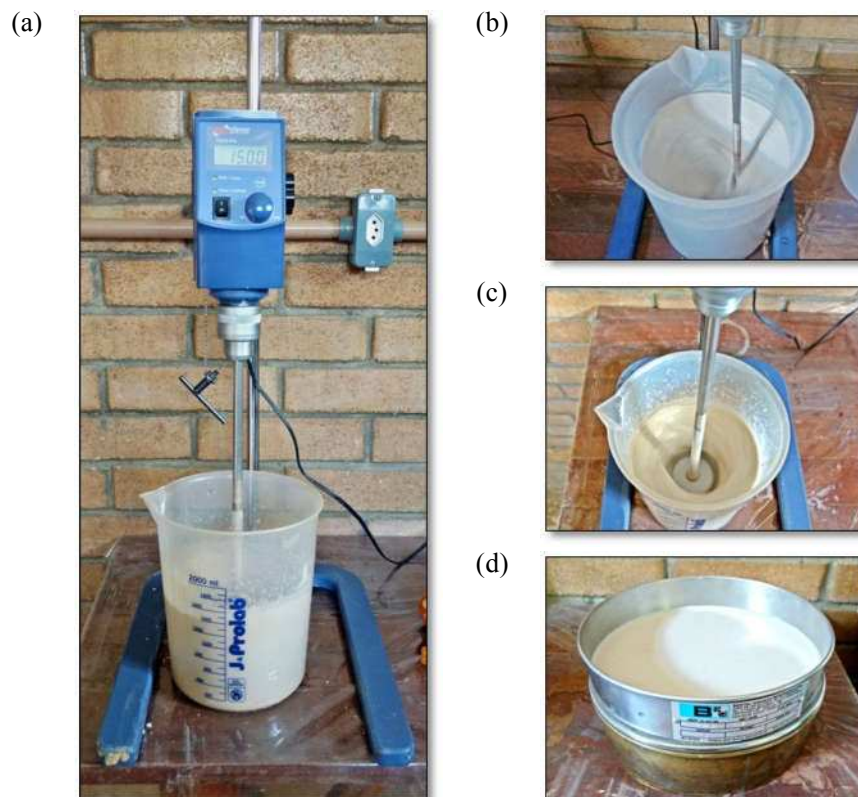
O resíduo de granito utilizado foi obtido através do processo de corte por fio diamantado. Este material foi fornecido pela Empresa Decolores Mármore e Granitos, situada na região sul do estado do Espírito Santo, após ser submetido ao tratamento de perda de umidade no equipamento filtro prensa. Na Figura 1.1 são apresentados esses três materiais.

Figura 1.1- Materiais utilizados: solo amarelo, solo vermelho e resíduo de granito, respectivamente.



Os solos e o resíduo de granito coletados foram submetidos a um tratamento inicial de desaglomeração e dispersão mecânica das partículas em meio aquoso, utilizando-se o disco *Cowles* acoplado a um agitador mecânico, com velocidade de 1500 rpm. O tempo de desaglomeração e dispersão variou em função das características dos solos e do resíduo. O processo se deu por encerrado quando ocorreu a estabilização da viscosidade da mistura, o que indica a situação na qual não há mais adsorção de água pelas partículas. Em seguida, foi realizado o peneiramento em meio úmido, com peneira ASTM 80 mesh (abertura de 0,177 mm). A utilização da referida peneira, apesar de permitir a passagem de silte e de areia em frações finas, é explicada pela correspondência de sua abertura com a das meias de nylon, facilitando, assim, a reprodução dessa tecnologia de caráter social. Todo esse processo é ilustrado na Figura 1.2.

Figura 1.2- Processo de obtenção dos pigmentos de resíduo de granito e de solo: a) Dispersão com disco *Cowles* acoplado a agitador mecânico com velocidade de 1500 rpm; b) Material em plena agitação antes da estabilização do vórtice; c) Material em plena agitação após a estabilização do vórtice; d) Peneiramento em meio úmido, com peneira ASTM 80 mesh.



O solvente escolhido foi a água devido à sua maior disponibilidade e para diminuir a poluição ambiental e os danos à saúde humana, causados pela liberação de

compostos orgânicos voláteis, visto que uma das principais fontes são os solventes orgânicos convencionais usados em formulações de tintas (Schieweck e Bock, 2015). Esse solvente apresentou massa específica de 1,00 g/cm³ e pH médio de 6,62. Já o veículo ligante selecionado foi a resina poliacetato de vinila (PVA) da marca *Cascorez*, categoria Universal. Tal resina apresentou densidade de 1,05 g/cm³, pH na faixa de 4,00 à 5,00 e teor de sólidos de 50%. O uso da resina PVA se deve a duas razões: ser solúvel em água e facilmente encontrado no mercado (Cardoso *et al.*, 2016a).

Aditivos, como, dispersantes, espessantes, antiespumantes e outros, não foram utilizados. Tais substâncias proporcionam características especiais às tintas ou melhorias nas suas propriedades (Fazenda, 2009). Entretanto, trata-se de produtos de difícil acesso, geralmente, de alto custo e adicionados em quantidades muito reduzidas, o que poderia dificultar o atendimento dos requisitos de uma tecnologia social.

2.2. Caracterização dos pigmentos de solo e de resíduo de granito

Os solos e o resíduo de granito foram caracterizados física, química, mineralógica e morfológicamente após serem submetidos aos processos de desaglomeração, dispersão e peneiramento descritos no item 2.1.

Para a caracterização física, determinou-se a curva de distribuição granulométrica, com base nas prescrições da ABNT NBR 7181:2016; a densidade de partículas, em conformidade com a metodologia da Embrapa (1997); a superfície específica pelo método BET, através do equipamento *Quantachrome NOVA*, utilizando adsorção de nitrogênio; e a porcentagem de matéria orgânica presente nos materiais, de acordo com a Embrapa (1997).

Na caracterização química, determinou-se o pH dos materiais, conforme Embrapa (1997); e a Fluorescência de raios X (FRX), utilizando-se o equipamento *Shimadzu EDX-700*. Para a caracterização mineralógica, realizou-se a Difração de raios X (DRX), por meio do difratômetro *X'Pert Pro MPD (Panalytical)* com radiação Co-K α ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$). Por fim, para a caracterização morfológica, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), com equipamento *Leo 1430VP*.

2.3. Modelo experimental

Para atingir o objetivo proposto neste trabalho, optou-se pela utilização de um delineamento experimental de misturas, que permite estudar e otimizar as variáveis de

resposta em função de algumas variáveis de controle ou variáveis independentes, a partir de um número reduzido de experimentos (Fatemi *et al.*, 2006).

Definiu-se que a água deveria variar em cada mistura, de modo a se manter a viscosidade dentro de uma faixa constante, que permita a boa aplicação da tinta. Isso significa que a tinta deve ter uma viscosidade suficientemente alta para que não escorra do substrato, e ao mesmo tempo, uma viscosidade suficientemente baixa para que seja fácil de aplicar. Assim, após uma série de ensaios preliminares, definiu-se que a viscosidade cinemática considerada ideal para aplicação das tintas estudadas corresponde ao tempo de escoamento de 12 ± 1 segundos, medido pelo viscosímetro copo Ford com orifício número 4, seguindo a metodologia de ensaio da ABNT NBR 5849:2015.

As variáveis independentes do planejamento de mistura são os pigmentos de solo e de resíduo de granito, sofrendo variações de 0 a 80%, e a resina, variando de 20 a 40% (considerando-se a resina total, isto é, parte volátil e não volátil). Tais faixas de variação foram definidas tomando-se como base os teores de pigmentos e resina das tintas látex PVA comerciais estudadas por Silva e Uemoto (2005) e estão de acordo com os valores de *PVC* (*pigment volume concentration*) esperados para uma tinta fosca econômica.

Na indústria de tintas, o *PVC* é usado como parâmetro-chave para determinação das formulações das misturas. Esse parâmetro é obtido pela razão entre o volume de pigmentos (ativos e inertes) e o volume total de sólidos do filme seco (Fazenda, 2009). Quanto maior o *PVC*, menor a quantidade de resina presente na tinta, e, conseqüentemente mais econômica ela se torna. Segundo Tiarks *et al.* (2003), tintas de alto brilho podem apresentar *PVC* próximo à 20%, enquanto tintas foscas mais econômicas apresentam *PVC* de até 85%. No estudo em questão, o *PVC* das tintas apresenta variações na faixa de 55 a 80%.

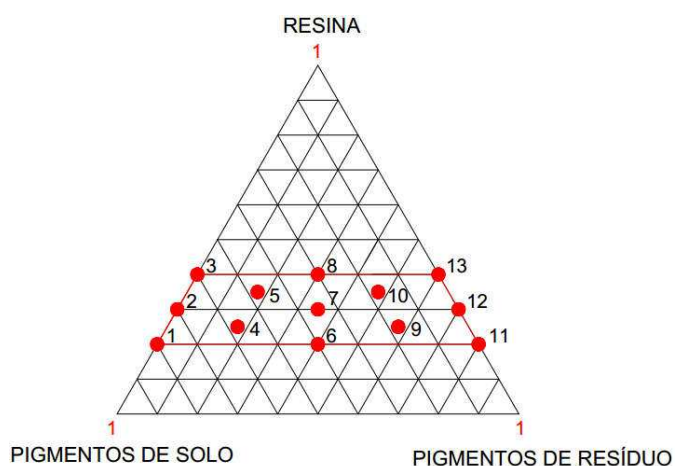
A partir daí, para definição das misturas, elaborou-se um delineamento experimental em vértices extremos de grau três (cúbico completo), com três componentes, aumentado dos pontos central e axiais, utilizando-se o software de análise estatística *Minitab*® 17.

Na Tabela 1.1 e na Figura 1.3 são apresentadas, respectivamente, as formulações das tintas e o *design* do planejamento experimental gerados no *Minitab*® 17. Enfatiza-se que este delineamento foi reproduzido duas vezes, ora usando os pigmentos de solo amarelo, ora usando os pigmentos de solo vermelho.

Tabela 1.1- Proporções em massa das tintas geradas pelo software estatístico Minitab® 17.

| Experimento | Resina PVA | Pigmento de solo | Pigmento de resíduo de granito |
|-------------|------------|------------------|--------------------------------|
| 1 | 0,2 | 0,8 | 0 |
| 2 | 0,3 | 0,7 | 0 |
| 3 | 0,4 | 0,6 | 0 |
| 4 | 0,25 | 0,575 | 0,175 |
| 5 | 0,35 | 0,475 | 0,175 |
| 6 | 0,2 | 0,4 | 0,4 |
| 7 | 0,3 | 0,35 | 0,35 |
| 8 | 0,4 | 0,3 | 0,3 |
| 9 | 0,25 | 0,175 | 0,575 |
| 10 | 0,35 | 0,175 | 0,475 |
| 11 | 0,2 | 0 | 0,8 |
| 12 | 0,3 | 0 | 0,7 |
| 13 | 0,4 | 0 | 0,6 |

Figura 1.3- Design do planejamento experimental de misturas gerado pelo Minitab® 17.



2.4. Preparação e caracterização das amostras de tinta

Para produção das amostras de tinta, realizou-se a mistura de certa quantidade dos pigmentos de solo e de resíduo de granito dispersos em água, conforme abordado no item 2.1, com a resina PVA, de modo que a massa de pigmentos e resina obedeça às proporções definidas na Tabela 1.1. Para isso, utilizou-se o disco *Cowles* acoplado ao agitador mecânico, produzindo agitação por 10 minutos a uma velocidade de 500 rpm.

Em seguida, fez-se a medição da viscosidade da mistura com o viscosímetro copo Ford, provido de orifício número 4. A correção da viscosidade da tinta, quando necessária, se deu com a adição de um ou mais componentes à mistura, seguida de agitação e nova medição da viscosidade, até que essa apresentasse o tempo de

escoamento de 12 ± 1 segundos, conforme definido no item 2.3. Ressalta-se que tais correções sempre respeitaram as proporções dos pigmentos e da resina definidos na Tabela 1.1. Na Figura 1.4 é apresentado todo esse processo de produção das tintas. Além disso, na Tabela 1.2 são apresentadas as formulações finais de cada amostra de tinta, bem como o tempo de escoamento médio das mesmas.

Figura 1.4- Processo de produção das tintas: a) Determinação da massa de certa quantidade de pigmentos de resíduos de granito e/ou de solo dispersos em água; b) Adição da resina PVA na proporção correta; c) Agitação da tinta; d) Determinação do tempo de escoamento da tinta, utilizando-se o viscosímetro copo Ford (orifício número 4).

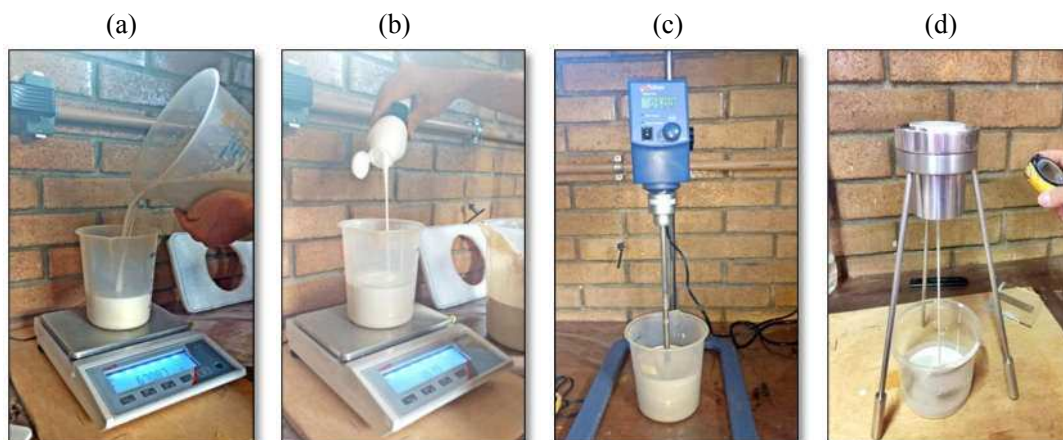


Tabela 1.2- Composição das tintas produzidas em massa e seus respectivos tempos de escoamento.

| Amostra | Tintas à base de pigmentos de solo amarelo | | | | | Tintas à base de pigmentos de solo vermelho | | | | |
|---------|--|-------------------------------|----------------|----------|------------------------|---|-------------------------------|----------------|----------|------------------------|
| | Pig. solo ^a (g) | Pig. resíduo ^b (g) | Resina PVA (g) | Água (g) | Visc. ^c (s) | Pig. solo ^a (g) | Pig. resíduo ^b (g) | Resina PVA (g) | Água (g) | Visc. ^c (s) |
| 1 | 120,0 | 0,0 | 30,0 | 474,8 | 12,2 | 120,0 | 0,0 | 30,0 | 586,0 | 12,3 |
| 2 | 120,0 | 0,0 | 51,4 | 494,8 | 12,6 | 120,0 | 0,0 | 51,4 | 596,0 | 11,1 |
| 3 | 120,0 | 0,0 | 80,0 | 554,8 | 12,3 | 120,0 | 0,0 | 80,0 | 626,0 | 12,9 |
| 4 | 100,0 | 30,4 | 43,5 | 423,6 | 12,5 | 100,0 | 30,4 | 43,5 | 532,5 | 12,3 |
| 5 | 100,0 | 36,8 | 73,7 | 443,5 | 12,8 | 100,0 | 36,8 | 73,7 | 562,3 | 12,9 |
| 6 | 90,0 | 90,0 | 45,0 | 432,0 | 11,9 | 90,0 | 90,0 | 45,0 | 515,6 | 12,6 |
| 7 | 90,0 | 90,0 | 77,1 | 464,0 | 11,8 | 90,0 | 90,0 | 77,1 | 575,6 | 12,8 |
| 8 | 80,0 | 80,0 | 106,7 | 446,9 | 11,6 | 80,0 | 80,0 | 106,7 | 591,2 | 12,9 |
| 9 | 60,0 | 197,1 | 85,7 | 416,1 | 11,4 | 60,0 | 197,1 | 85,7 | 475,9 | 12,7 |
| 10 | 60,0 | 162,9 | 120,0 | 435,2 | 11,4 | 60,0 | 162,9 | 120,0 | 500,5 | 12,9 |
| 11 | 0,0 | 400,0 | 100,0 | 311,0 | 12,9 | 0,0 | 400,0 | 100,0 | 311,0 | 12,9 |
| 12 | 0,0 | 380,0 | 162,9 | 353,2 | 12,9 | 0,0 | 380,0 | 162,9 | 353,2 | 12,9 |
| 13 | 0,0 | 320,0 | 213,3 | 401,8 | 12,7 | 0,0 | 320,0 | 213,3 | 401,8 | 12,7 |

Legenda: ^a Pig. Solo- pigmentos de solo; ^bPig. Resíduo- pigmentos de resíduo de granito; ^cVisc.- viscosidade (tempo de escoamento da tinta).

Para caracterização das amostras, determinou-se as cores de cada uma das tintas através do padrão de cores CMYK (*Cyan, Magenta, Yellow and Black*), utilizando-se o software *Photoshop*®. O sistema CMYK é uma variação do sistema RGB (*Red, Green and Blue*) e reproduz de maneira mais fiel a maioria das cores do espectro visual, se comparado ao RGB (Rosi *et al.*, 2016). Além disso, determinou-se o teor de sólidos de cada mistura com base na ASTM-D 3723-05:2011 e mediu-se o pH das mesmas com o pHmetro *Digimed* modelo DM-23.

2.5. Determinação do desempenho das tintas

Para determinação do desempenho das tintas, foram realizados ensaios de determinação do poder de cobertura da tinta seca e de resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva, tomando-se como base as prescrições das normas brasileiras. Realizou-se também o ensaio de resistência ao intemperismo natural em todas as amostras de tinta produzidas.

O poder de cobertura da tinta seca foi determinado com base na metodologia da ABNT NBR 14942:2016. De acordo com essa norma, o poder de cobertura é dado pela área máxima aplicada (m^2) por unidade de volume (L), que apresente razão de contraste de 98,5%. A razão de contraste é obtida pela razão entre o valor de refletância obtido sobre a parte preta da cartela de ensaio e o valor de refletância obtido sobre a parte branca da cartela de ensaio. Essa cartela é apresentada na Figura 1.5.

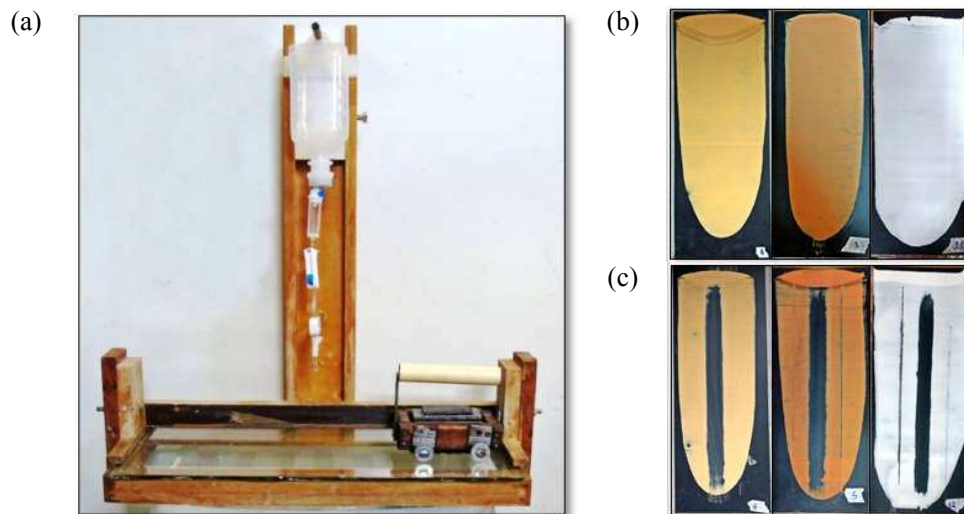
O valor da refletância, por sua vez, foi determinado seguindo-se a metodologia de Cardoso *et al.* (2016b). As cartelas foram digitalizadas utilizando-se o scanner *HP Officejet 4500 G510a-f*, com resolução de 600 dpi. Em seguida, realizou-se a leitura do fator B (Brilho) do padrão de cores HSB, por meio do software *Photoshop*®. Isso porque o fator B considera a luminosidade ou o escurecimento relativo da cor, medido como uma porcentagem de 0 (preto) a 100 (branco). Assim, medindo-se o fator B sobre os fundos preto e branco da cartela, obtém-se o quanto de preto e branco ainda estão atravessando a película de tinta seca.

Figura 1.5- Aplicação da tinta de resíduo de granito sobre a cartela BYK ref. PA 2811:
a) Nenhuma demão; b) Uma demão; c) Duas demãos; d) Três demãos.



Já a resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva foi determinada segundo a ABNT NBR 15078:2006, sendo dada pelo número de ciclos que uma película de tinta é capaz de resistir até o desgaste de no mínimo 80% da área percorrida pela escova. Para realização deste ensaio utilizou-se a máquina de lavabilidade construída pelo Projeto Cores da Terra, que seguiu as especificações da ABNT NBR 15078:2006. Na Figura 1.6 são apresentadas a máquina de lavabilidade utilizada e as cartelas de PVC antes e depois da escovação.

Figura 1.6- Ensaio de resistência à abrasão: a) Máquina de lavabilidade construída pelo projeto Cores da Terra; b) cartelas de PVC com película de tinta estendida antes da escovação; c) cartelas de PVC com película de tinta estendida depois do ensaio de abrasão.



Por fim, o ensaio de resistência ao intemperismo foi realizado com base nas especificações da ASTM G7:2013, com as devidas adaptações. Placas de argamassa, composta por cimento, cal e areia, traço 1:1:6 (em volume), foram utilizadas como substrato para aplicação das tintas. Tais placas apresentam área de 20x40 cm² e espessura de 2,5-3,0 cm, representando o revestimento externo utilizado nas construções. Cada uma das amostras de tinta foi aplicada em uma placa de argamassa, num total de três demãos, conforme especificações dos fabricantes de tintas látex da linha econômica. Essas placas foram, então, fixadas, aleatoriamente, em uma estrutura de madeira (Figura 1.7a). Essa estrutura foi orientada para o norte com uma inclinação de 20° em relação à vertical, porque o município de Viçosa- MG encontra-se na latitude de 20° 45' 14" S. Dessa forma, as películas das tintas foram expostas à incidência máxima de radiação. Por fim, as placas de argamassa devidamente pintadas foram parcialmente cobertas com uma chapa metálica (Figura 1.7b), de modo que apenas metade do filme de tinta seco ficasse exposto ao intemperismo.

Figura 1.7- Ensaio de resistência ao intemperismo das amostras de tinta: a) antes da fixação da chapa metálica; b) depois da fixação da chapa metálica.



O ensaio de resistência ao intemperismo iniciou-se no dia 10 de julho de 2017 e teve duração de seis meses. O monitoramento foi realizado semanalmente através da inspeção visual e registro de imagens, procurando-se identificar o surgimento e desenvolvimento de manifestações patológicas nas películas das tintas. As mudanças identificadas foram ligadas aos dados de temperatura, incidência do sol e precipitação obtidos através da Estação Climatológica Principal de Viçosa (UFV, 2017; UFV, 2018). Além disso, ao final do ensaio, as chapas metálicas foram removidas, permitindo a comparação entre a parte submetida ao intemperismo e a parte protegida pela chapa. Tal comparação se deu através da determinação da diferença de cor pelo método delta-E.

O método delta-E consiste em se obter quantitativamente a diferença entre duas cores no sistema RGB. O delta-E é um valor compreendido entre 0 e 100, que representa a diferença de distância euclidiana entre os espectros Vermelho, Verde e Azul de um RGB. Esse é o método adotado pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE), pois é o que melhor representa a percepção de cor pelos seres humanos (Baldevbhai e Anand, 2012; Galvão *et al.*, 2017). O valor RGB da película de tinta protegida e da película exposta ao intemperismo foi determinado a partir da média dos valores de RGB de dez pontos selecionados aleatoriamente em cada uma das partes estudadas, utilizando-se o software *Photoshop*®. Em seguida, determinou-se o delta-E entre as partes protegida e exposta de cada amostra utilizando-se o software *Delta-E Calculator* (COLORMINE, 2018).

2.6. Análise estatística

Após a obtenção dos resultados do teor de sólidos, pH, poder de cobertura e resistência a abrasão das amostras de tinta produzidas, realizou-se a análise estatística

através do ajuste de modelos polinomiais de mistura aos dados experimentais, respeitando-se a significância dos termos (p -valor $< 0,05$). Além disso, determinou-se também o coeficiente de determinação (R^2), para verificar o ajuste do modelo.

A determinação das regiões ótimas para os parâmetros de desempenho prescritos pela ABNT NBR 15079: 2011, isto é, poder de cobertura e resistência à abrasão, se deu através da função estatística desejabilidade. Essa função envolve a transformação de cada variável resposta para um valor de desejabilidade individual, que varia de 0 a 1. Zero significa um valor inaceitável e 1 (um) o valor mais desejável. Para se determinar a desejabilidade total de cada amostra, utilizou-se a média geométrica simples das desejabilidades individuais. A proporção ideal dos componentes é aquela cujo valor da desejabilidade total estiver mais próximo de um (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2003). Os valores considerados alvo foram $4 \text{ m}^2/\text{L}$ para o poder de cobertura da tinta seca e 100 ciclos para a resistência a abrasão úmida sem pasta abrasiva, conforme prescrito na ABNT NBR 15079: 2011, para a classe de tintas econômicas.

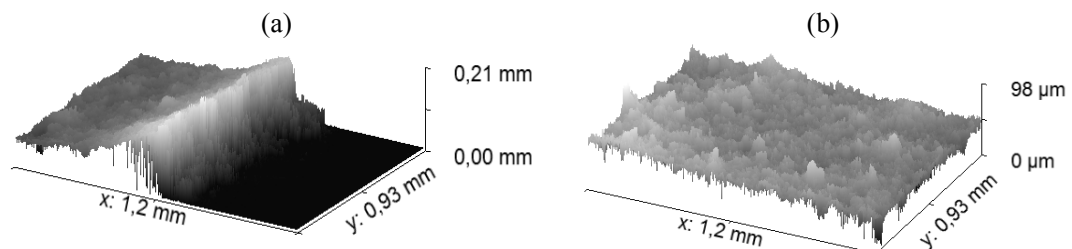
Todas essas análises estatísticas foram feitas no software *Minitab*® 17.

2.7. Análises microscópicas

As formulações 2, 7 e 12 definidas no delineamento estatístico foram selecionadas para obtenção de imagens das películas das tintas, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura *Leo 1430VP*.

Além disso, realizou-se a determinação da espessura e da rugosidade das películas, por meio do perfilômetro ótico 3D, modelo *Contour GTK*, conforme apresentado na Figura 1.8. A medição da espessura de cada película de tinta (Figura 1.8a) foi realizada pela diferença de altura entre a parte com tinta e a parte sem tinta, desconsiderando-se o excesso de tinta ocorrido na transição entre essas duas regiões. Já a rugosidade (Figura 1.8b) foi determinada na parte mais central da película, sendo determinada a rugosidade média e a raiz quadrática média da rugosidade. Tais medições foram realizadas em três regiões distintas, calculando-se a média entre elas.

Figura 1.8- Perfil de uma tinta: a) determinação da espessura; b) determinação da rugosidade.



Essas análises foram realizadas em lâminas de vidro (perfilometria) e *stubs* (microscopia eletrônica de varredura) pintados com as amostras das tintas selecionadas, num total de três demãos, tal como foi feito no ensaio de resistência ao intemperismo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos pigmentos

Na Figura 1.9 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos estudados e na Tabela 1.3 estão apresentados os resultados da caracterização física e do pH desses materiais.

Figura 1.9- Curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos de resíduo de granito e dos solos amarelo e vermelho.

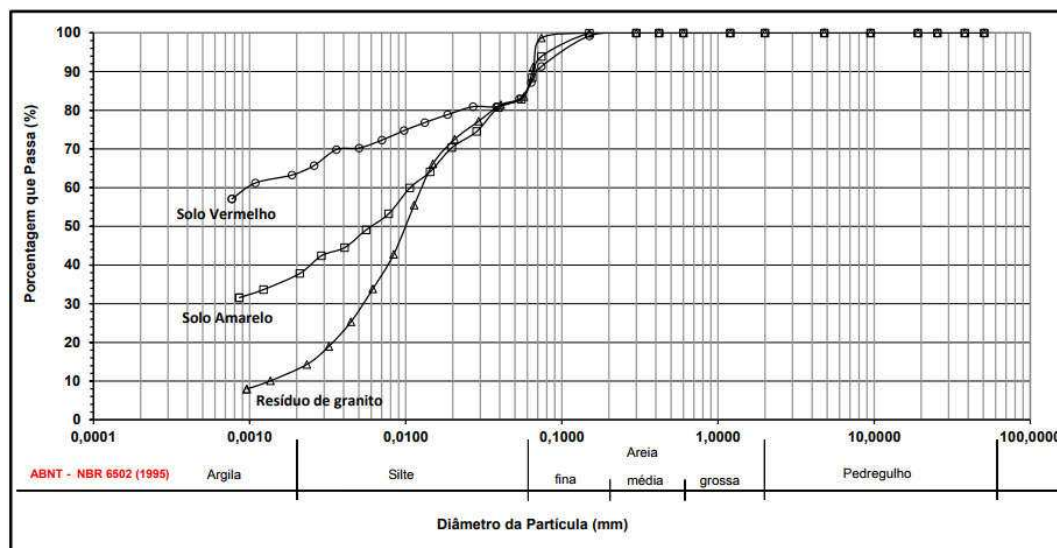


Tabela 1.3- Caracterização física e química dos pigmentos.

| Pigmento | Densidade de partículas (g/cm ³) | Superfície específica (m ² /g) | Granulometria (%) | | | Diâmetro médio (µm) | Matéria orgânica (% em massa) | pH |
|--------------------|--|---|-------------------|-------|------------|---------------------|-------------------------------|-----|
| | | | Argila | Silte | Areia fina | | | |
| Resíduo de Granito | 2,56 | 4,42 | 13,1 | 73,1 | 13,8 | 10 | 0,67 | 8,0 |
| Solo Amarelo | 2,46 | 34,55 | 37,5 | 48,4 | 14,2 | 5,5 | 0,27 | 5,6 |
| Solo Vermelho | 2,65 | 48,14 | 63,8 | 21,9 | 14,3 | < 1 | 0,27 | 6,2 |

As curvas de distribuição granulométrica permitem concluir que o solo vermelho é muito argiloso, enquanto o solo amarelo é um silte argiloso. Já o resíduo de granito apresenta partículas com tamanho predominantemente similar ao da fração silte. Verifica-se, conforme os valores de diâmetro médio (D50) apresentados na Tabela 1.3,

que o resíduo de granito apresenta partículas com granulometria superior às partículas dos solos. Entretanto, de acordo com Oates (2008), para ser utilizado na produção de tintas, o tamanho das partículas de uma carga mineral pode variar até 15 µm.

Além do tamanho das partículas, a superfície específica é uma característica importante para os materiais utilizados como pigmentos. Isso porque, quanto maior a superfície específica dos grãos, maior a quantidade de resina necessária para recobrir completamente as partículas de pigmento no filme de tinta seca, levando à geração de formulações com maiores teores de resina e, conseqüentemente, com menor competitividade no custo (Karakas e Celik, 2012). Observa-se que o resíduo de granito apresenta superfície específica muito inferior à superfície específica dos solos. Tal característica é vantajosa para a fabricação de tintas mais econômicas.

Nota-se ainda que a porcentagem de matéria orgânica presente em todos os materiais é praticamente desprezível, menor que 1%. A presença de quantidades significativas de matéria orgânica nesses materiais pode prejudicar o desempenho das tintas e levar ao surgimento de manifestações patológicas no revestimento, como, por exemplo, o aparecimento de fungos (Hoecke *et al.*, 2011).

No que se refere à caracterização química, observa-se que o resíduo de granito apresenta pH mais básico que os solos. Outros materiais comumente utilizados como carga mineral em tintas também apresentam pH básico, podendo-se citar carbonato de cálcio e alumina hidratada (Çaglar *et al.*, 2014).

Os resultados da fluorescência de raios X (FRX) são apresentados na Tabela 1.4. Observa-se que o resíduo de granito é composto, principalmente, de SiO₂, enquanto os solos são formados sobretudo de SiO₂ e Al₂O₃.

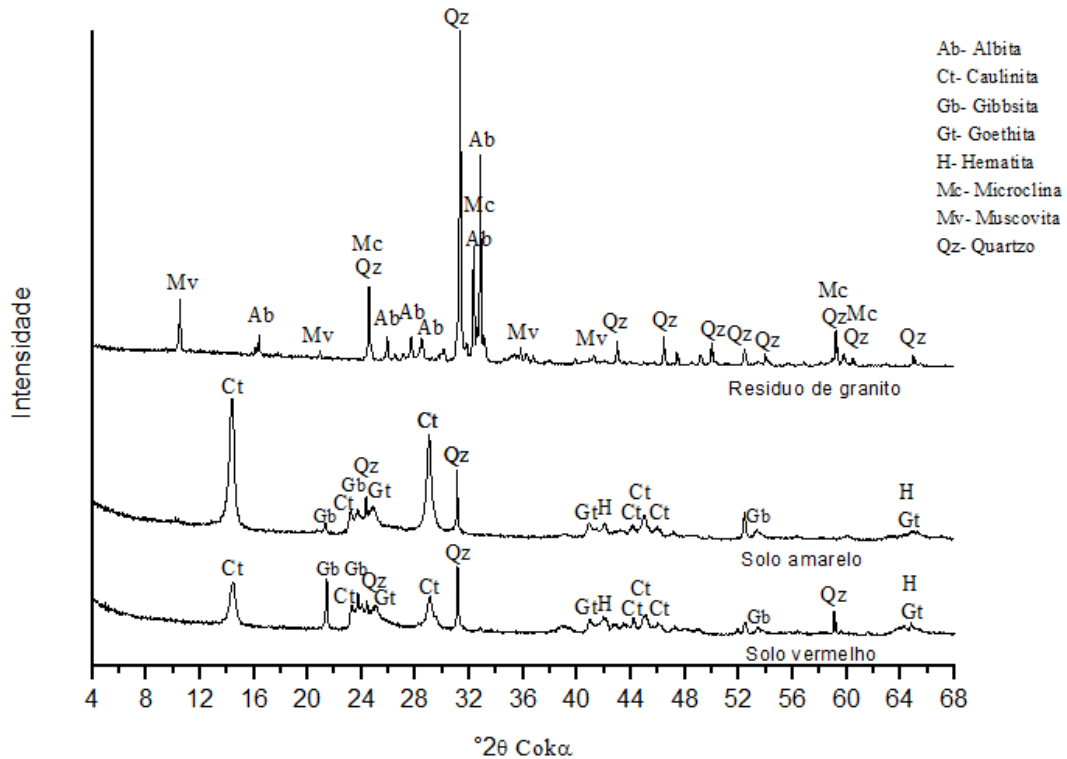
Tabela 1.4- Resultados da análise de FRX dos pigmentos.

| Pigmento | SiO₂ | Al₂O₃ | K₂O | Na₂O | Fe₂O₃ | Outros |
|--------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|------------------------|------------------------------------|---------------|
| Resíduo de granito | 73,35 | 16,09 | 6,47 | 1,83 | 0,54 | 1,74 |
| Solo amarelo | 42,67 | 40,69 | - | - | 12,07 | 4,57 |
| Solo vermelho | 34,48 | 43,34 | - | - | 17,96 | 4,22 |

Os resultados de caracterização mineralógica através da difração de raios X (DRX) dos pigmentos de resíduo de granito, solo amarelo e solo vermelho são apresentados na Figura 1.10. Verifica-se que o resíduo apresenta picos mais intensos de quartzo (SiO₂) e albita (NaAlSi₃O₈) e picos pouco intensos de muscovita (KAl₂Si₃AlO₁₀(OH,F)₂) e microclina (KAlSi₃O₈). O solo amarelo possui picos mais intensos de caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)₄) e quartzo, e picos de pequena intensidade de

gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e hematita (Fe_2O_3). O solo vermelho possui picos mais intensos de caulinita, gibbsita e quartzo e alguns picos de menor intensidade de goethita e hematita.

Figura 1.10- Resultado da análise de DRX dos pigmentos de resíduo de granito, solo amarelo e solo vermelho.



Com relação à caracterização morfológica, nas Figuras 1.11, 1.12 e 1.13 estão apresentadas as morfologias das partículas do resíduo de granito, do solo amarelo e do solo vermelho, respectivamente. Segundo Karakas, Hassas e Celik, (2015) e Ewulonu, Igwe e Onyeagoro (2016), o formato das partículas interfere no empacotamento das mesmas e consequentemente, no poder de cobertura do filme da tinta.

O resíduo de granito (Figura 1.11) é um material que possui distribuição variada do diâmetro, composto por partículas com morfologia irregular e cantos angulosos. Essa morfologia deve-se ao processo de corte dos blocos de rochas ornamentais (Singh, Nagar e Agrawal, 2016b). O solo amarelo (Figura 1.12) é constituído de partículas lamelares e granulares, de diferentes tamanhos, como caulinita e óxidos de ferro, respectivamente. Já o solo vermelho (Figura 1.13) é formado em sua maior parte por partículas granulares de dimensões muito pequenas, como óxidos de ferro, que tendem naturalmente a aglomerar.

Figura 1.11- MEV das partículas de pigmento de resíduo de granito (Mag.= 5000 X).

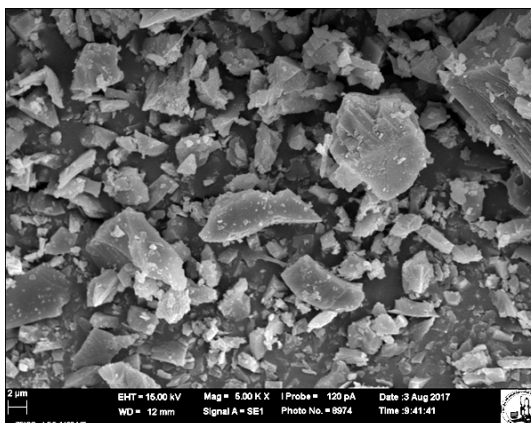


Figura 1.12- MEV das partículas de pigmento de solo amarelo (Mag.= 5000 X).

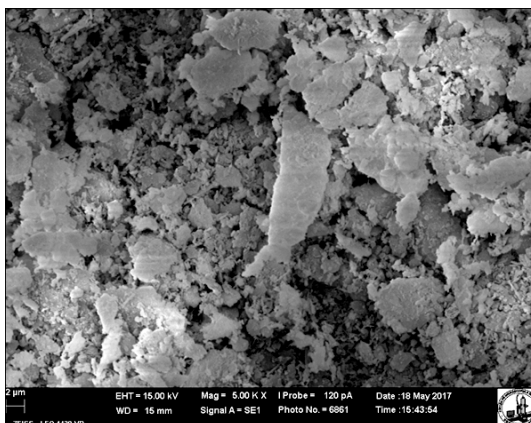
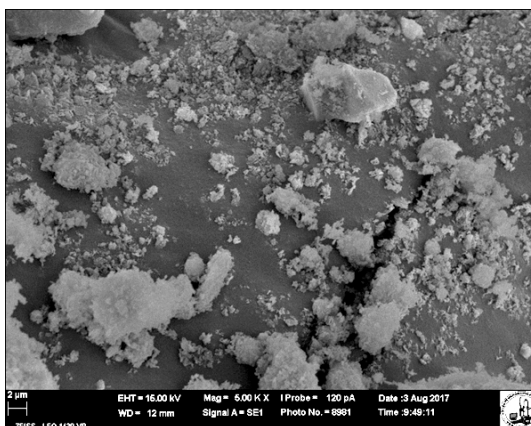


Figura 1.13- MEV das partículas de pigmento de solo vermelho (Mag.= 5000 X).

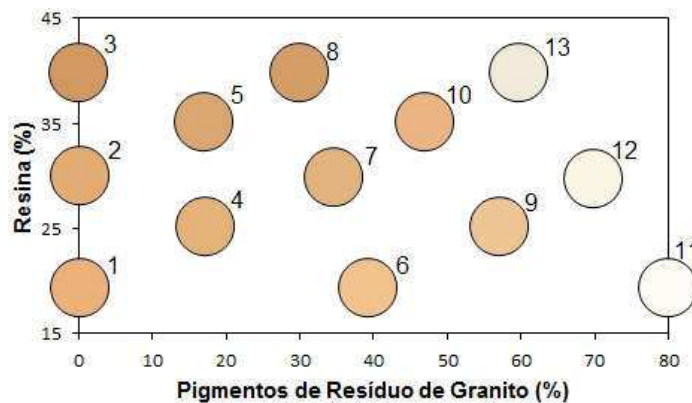


3.2. Caracterização e desempenho das tintas

Nas Figuras 1.14 e 1.15 são apresentadas as cores de cada uma das tintas produzidas com os pigmentos de solo amarelo e vermelho, respectivamente, em função

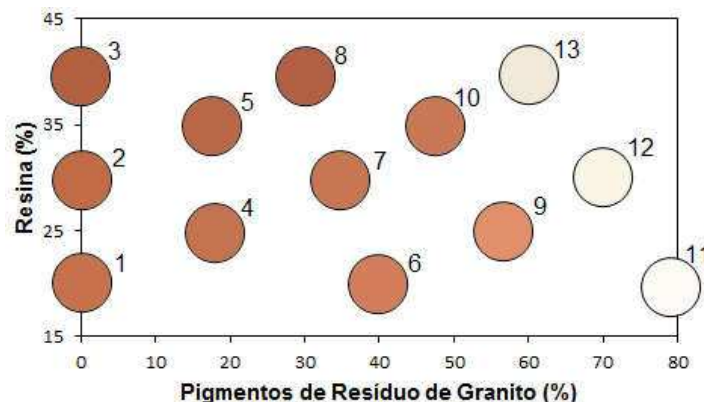
da porcentagem de resíduo e resina presentes na mistura. Observa-se que à medida que o resíduo foi acrescentado às tintas de solo, suas cores foram suavizadas. Além disso, as tintas produzidas apenas com pigmentos de resíduo (amostras 11, 12 e 13) apresentaram cor esbranquiçada. Nota-se ainda que, quanto maior a porcentagem de resina, mais escura se tornou a película de tinta. Uma das características mais importantes dos materiais usados como extensores é a alvura. Cargas minerais de cor branca, tal como o resíduo de granito, podem ser usadas nas formulações de tintas para fornecer opacidade e proporcionar maior uniformidade da cor (Lecka, Dukarska e Matelewsk, 2013).

Figura 1.14- Cores das tintas produzidas com pigmentos de solo amarelo em função da porcentagem de resíduo e resina.



Nota: cores determinadas pelo padrão CMYK: amostra 1 (7, 37, 56, 0); amostra 2 (10, 39, 59, 0); amostra 3 (18, 46, 67,0); amostra 4 (10, 36, 56,0); amostra 5 (16, 40, 60, 0); amostra 6 (3, 30, 48, 0); amostra 7 (12, 35, 55, 0); amostra 8 (18, 44, 65, 0); amostra 9 (7, 27, 46, 0); amostra 10 (7, 35, 52, 0); amostra 11 (2, 2, 7, 0); amostra 12 (4, 4, 14, 0); amostra 13 (7, 9, 19, 0).

Figura 1.15- Cores das tintas produzidas com pigmentos de solo vermelho em função da porcentagem de resíduo e resina.



Nota: cores determinadas pelo padrão CMYK: amostra 1 (23, 68, 74, 0); amostra 2 (25, 71, 77, 0); amostra 3 (33, 76, 79,1); amostra 4 (23, 67, 73,0); amostra 5 (29, 72, 76, 0); amostra 6 (17, 62, 67, 0); amostra 7 (22, 66, 71, 0); amostra 8 (32, 76, 77, 1); amostra 9 (10, 54, 60, 0); amostra 10 (22, 64, 70, 0); amostra 11 (2, 2, 7, 0); amostra 12 (4, 4, 14, 0); amostra 13 (7, 9, 19, 0).

Na Tabela 1.5 estão apresentados os resultados das características das amostras de tintas produzidas, teor de sólidos (TS) e pH, e os resultados de desempenho das mesmas, isto é, poder de cobertura (PC) e resistência à abrasão (RA). São apresentados ainda os valores de desejabilidade (DSJ) de cada uma das amostras.

Tabela 1.5- Características e propriedades das tintas com pigmentos de solo.

| Amos- tra | Tintas à base de pigmentos de solo amarelo | | | | | Tintas à base de pigmentos de solo vermelho | | | | |
|--------------|---|------|---------------------------|----------------|------|--|------|---------------------------|----------------|------|
| | TS (%) | pH | PC (m ² /l) | RA (ciclos) | DSJ | TS (%) | pH | PC (m ² /l) | RA (cycles) | DSJ |
| 1 | 21,33 | 5,11 | 2,69 | 18,33 | 0,26 | 17,64 | 5,43 | 2,39 | 20,00 | 0,08 |
| 2 | 21,15 | 5,04 | 2,40 | 54,00 | 0,65 | 18,15 | 5,19 | 2,22 | 75,00 | 0,76 |
| 3 | 20,09 | 4,94 | 2,02 | 142,00 | 0,76 | 18,51 | 5,09 | 2,02 | 249,00 | 0,73 |
| 4 | 24,82 | 6,79 | 3,20 | 42,67 | 0,57 | 20,73 | 6,82 | 3,07 | 52,50 | 0,60 |
| 5 | 26,15 | 6,67 | 2,46 | 101,00 | 0,78 | 21,53 | 6,80 | 2,12 | 146,67 | 0,71 |
| 6 | 30,14 | 7,15 | 3,42 | 28,33 | 0,51 | 26,49 | 7,25 | 3,46 | 25,67 | 0,46 |
| 7 | 29,22 | 7,09 | 2,92 | 89,67 | 0,73 | 25,14 | 7,15 | 2,53 | 84,33 | 0,77 |
| 8 | 28,64 | 6,84 | 2,57 | 121,50 | 0,73 | 23,79 | 7,03 | 1,62 | 163,33 | 0,63 |
| 9 | 38,45 | 7,27 | 3,61 | 47,00 | 0,71 | 35,14 | 7,34 | 3,51 | 57,33 | 0,75 |
| 10 | 34,71 | 7,13 | 2,65 | 70,33 | 0,77 | 32,05 | 7,24 | 2,40 | 172,00 | 0,75 |
| 11 | 53,57 | 7,25 | 6,54 | 38,50 | 0,64 | 53,57 | 7,25 | 6,54 | 38,50 | 0,67 |
| 12 | 49,14 | 7,15 | 3,92 | 74,33 | 0,80 | 49,14 | 7,15 | 3,92 | 74,33 | 0,85 |
| 13 | 43,34 | 6,94 | 1,76 | 107,67 | 0,70 | 43,34 | 6,94 | 1,76 | 107,67 | 0,68 |

Na Tabela 1.6 estão apresentadas as equações de regressão, explicadas pelo modelo estatístico para teor de sólidos (TS), pH, poder de cobertura (PC) e resistência à abrasão (RA) das tintas com pigmentos de solo amarelo e vermelho, respectivamente.

Tabela 1.6- Equações de regressão válidas para as séries de tintas com pigmentos de solo.

| Parâ- metro | Tintas à base de pigmentos de solo amarelo | | Tintas à base de pigmentos de solo vermelho | |
|------------------------|--|----------------|---|----------------|
| | Equações de regressão | R ² | Equações de regressão | R ² |
| TS (%) | $\hat{y} = 16,86a + 23,20b + 61,91c - 43,54bc$ | 0,99 | $\hat{y} = 14,45a + 20,06b + 62,73c - 64,66bc$ | 0,99 |
| pH | $\hat{y} = 5,893a + 4,844b + 7,556c + 8,064bc$ | 0,95 | $\hat{y} = 5,981 + 5,086 + 7,544c + 7,957bc$ | 0,94 |
| PC (m ² /l) | $\hat{y} = 2,04a + 2,46b + 11,98c - 25,18ac$ | 0,90 | $\hat{y} = 1,14a + 2,83b + 12,94c - 26,47ac - 4,64bc$ | 0,97 |
| RA (ciclos) | $\hat{y} = 502,6a - 111b + 11c - 428,2ac$ | 0,93 | $\hat{y} = 901a - 224b + 48c - 1088ac$ | 0,89 |

Legenda: a- resina PVA; b- pigmentos de solo; c- pigmentos de resíduo de granito.

Com relação ao poder de cobertura (PC), observa-se, conforme Tabelas 1.5 e 1.6, que a maior contribuição positiva a essa propriedade foi do resíduo de granito. Isso porque a utilização do resíduo, como carga mineral, permitiu um aumento no teor de

sólidos (TS) das tintas, mantendo a viscosidade dentro da faixa considerada ideal para aplicação do produto. A explicação para este resultado pode ser obtida com base nas interações entre as partículas de resíduo, uma vez que este é considerado um material inerte. Logo se trata de um material que tem pouca solubilidade na água e que não mostra problemas de aglomeração, isto é, não há atração eletrostática significativa entre partículas. Tal resultado também foi relatado por Karakas, Hassas e Celik, (2015), considerando o carbonato de cálcio. Segundo Silva e Uemoto (2005), o teor de sólidos das tintas látex PVA encontradas no mercado apresentam valores na faixa de 35,6-52,0%. Assim, com adições elevadas de resíduo de granito, isto é, acima de 75% do teor de pigmentos, é possível obter um teor de sólidos dentro da faixa de variação citada, para as tintas com pigmentos de solo amarelo e com pigmentos de solo vermelho.

Observa-se ainda que, conforme Tabela 1.6, no caso das tintas à base de pigmentos de solo vermelho, o poder de cobertura apresenta interação negativa entre o solo e o resíduo, o que evidencia que o solo vermelho prejudica a opacidade das tintas. Esse resultado está relacionado às características dos solos. O solo amarelo apresenta partículas com morfologia lamelar, o que proporciona maior poder de cobertura das superfícies, conforme observado por Ewulonu, Igwe e Onyeagoro (2016). De maneira oposta, o solo vermelho é constituído, principalmente, pela fração de argila, rica em óxido de ferro. Tais partículas são muito pequenas, logo apresentam uma elevada superfície específica, propiciando mais interações entre os grãos e a formação de aglomerados.

Essa existência de aglomerados na mistura pode ser resultado de uma dispersão de baixa eficiência. Portanto, é evidenciada a necessidade de se melhorar o tratamento de preparação dos pigmentos de solo, principalmente do solo vermelho. Uma boa dispersão não deve ser apenas capaz de separar os aglomerados de pigmentos, mas também estabilizar as partículas eletrostaticamente, a fim de evitar a reaglomeração das mesmas (Tiarks *et al.*, 2003; Karakas e Celik, 2012).

De acordo com a ABNT NBR 15079:2011, uma tinta da categoria econômica deve apresentar no mínimo 4 m²/L de poder de cobertura da tinta seca. Com base nos resultados apresentados nas Tabelas 1.5 e 1.6, nota-se que apenas as tintas com elevadas concentrações de resíduo de granito e baixos teores de resina são capazes de atender a essa especificação. Logo, é possível afirmar que o resíduo de granito apresenta potencial para ser utilizado como carga mineral na produção de tintas, melhorando a dispersão dos pigmentos e proporcionando bons resultados nas propriedades ópticas do produto.

Com relação ao quesito de resistência à abrasão (RA), observa-se que a resina é a principal responsável por proporcionar bons resultados nessa propriedade. O resíduo de granito, por sua vez, também contribui com a resistência à abrasão, porém de forma bem menos significativa que a resina. Este resultado está possivelmente relacionado com a composição do resíduo, constituído de fragmentos de rocha. A presença de quartzo no resíduo de granito provavelmente é responsável pelas propriedades de dureza e abrasividade do material (Aydin, Kaya e Karakurt, 2017). Entretanto, a interação entre o resíduo e a resina prejudica a resistência à abrasão das tintas. Esta constatação pode estar relacionada com o fato de que à medida que o resíduo de granito foi adicionado às tintas, obteve-se valores de pH mais alcalinos. Para Suma, Jacob e Joseph (2009), o PVA, em condições alcalinas, sofre uma baixa estabilidade hidrolítica, em decorrência da diminuição do índice de reatividade do aglutinante. De acordo com Yamak (2013), o pH ótimo para as emulsões de poliacetato de vinila está compreendido entre 4,5 e 5,5. Essa faixa de pH só é obtida nas amostras de tinta que não apresentam adições de resíduo, que são as amostras 1, 2 e 3.

Além do tipo de resina e da capacidade de ligação entre o pigmento e a resina, outro fator que afeta os resultados de resistência à abrasão é o tamanho das partículas (Butler, Fellows e Gilbert, 2005). Quanto maior a granulometria do pigmento, maior a rugosidade do filme de tinta, maior o atrito e menor a resistência à abrasão. Nas Figuras 1.16 e 1.17 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das películas das tintas referentes às amostras número 2 (o único pigmento é o solo), 7 (metade dos pigmentos são de solo e metade de resíduo), e 12 (o único pigmento é o resíduo) das tintas à base de solo amarelo e de solo vermelho, respectivamente. Além disso, nas Figuras 1.18 e 1.19 são apresentadas imagens de perfilometria de cada uma dessas tintas e na Tabela 1.7 apresentam-se os valores de espessura e rugosidade das tintas, determinadas a partir do perfilômetro óptico 3D.

Figura 1.16- MEV das películas de tinta à base de solo amarelo (Mag.= 3000 X): a) amostra 2 (o único pigmento é o solo); b) amostra 7 (metade dos pigmentos são solo e metade resíduo); c) amostra 12 (o único pigmento é o resíduo).

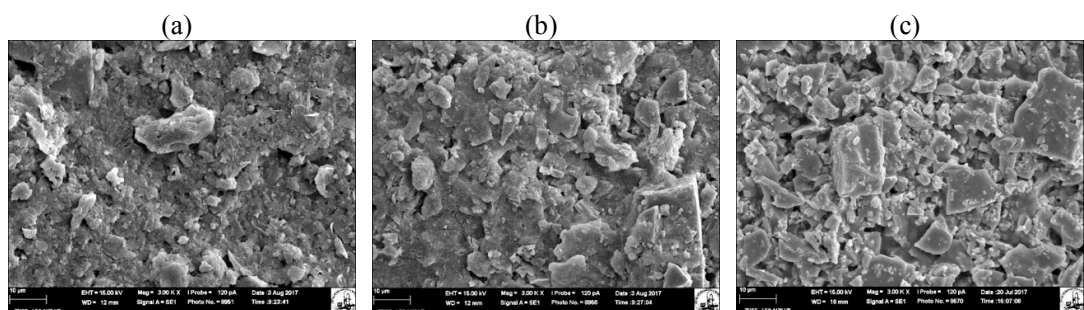


Figura 1.17- MEV das películas de tinta à base de solo vermelho (Mag.= 3000 X): a) amostra 2 (o único pigmento é o solo); b) amostra 7 (metade dos pigmentos são solo e metade resíduo); c) amostra 12 (o único pigmento é o resíduo).

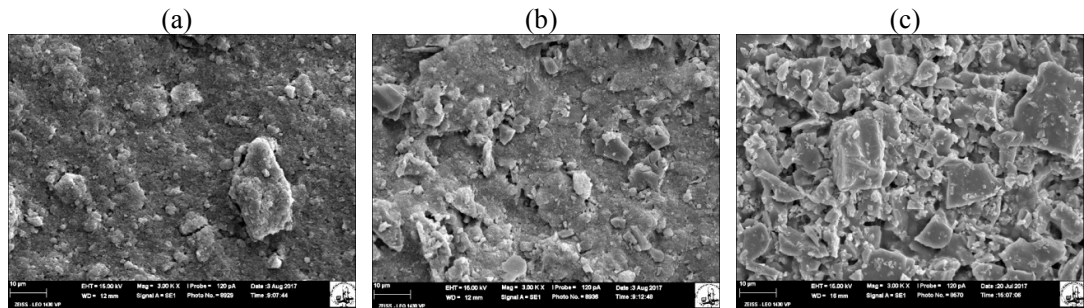


Figura 1.18- Perfilometria das películas de tinta à base de solo amarelo: a) amostra 2 (o único pigmento é o solo); b) amostra 7 (metade dos pigmentos são solo e metade resíduo); c) amostra 12 (o único pigmento é o resíduo).

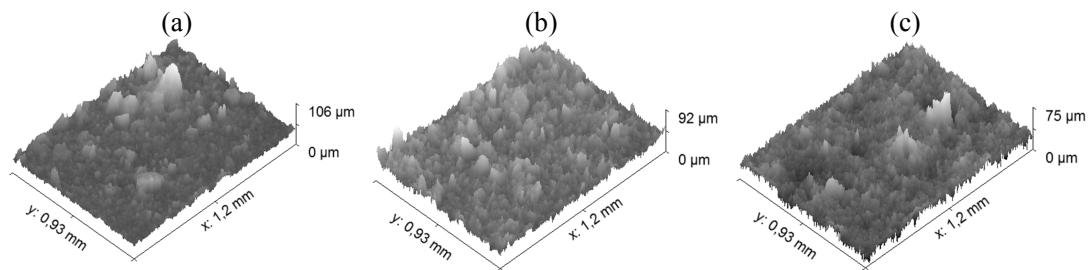


Figura 1.19- Perfilometria das películas de tinta à base de solo vermelho: a) amostra 2 (o único pigmento é o solo); b) amostra 7 (metade dos pigmentos são solo e metade resíduo); c) amostra 12 (o único pigmento é o resíduo).

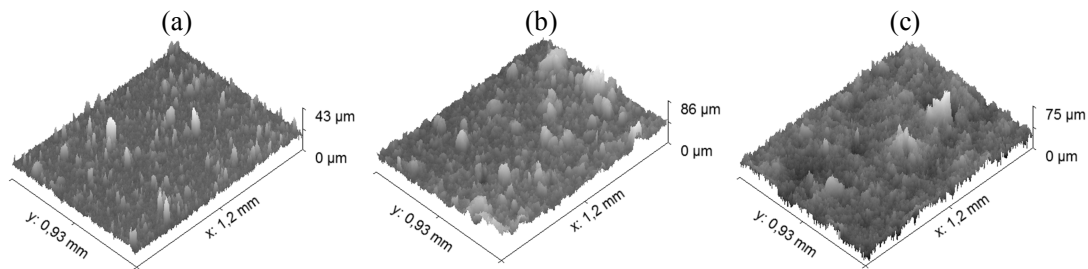


Tabela 1.7- Espessura e rugosidade das amostras de tinta seleccionadas.

| Tinta | Amostra de tinta | Espessura média (µm) | Rugosidade média (µm) | Raiz quadrática média da rugosidade (µm) |
|---|------------------|----------------------|-----------------------|--|
| Tintas à base de pigmentos de solo amarelo | 2 | 37,25 | 4,35 | 6,25 |
| | 7 | 53,69 | 5,63 | 7,34 |
| | 12 | 72,38 | 9,44 | 13,83 |
| Tintas à base de pigmentos de solo vermelho | 2 | 16,94 | 1,70 | 2,61 |
| | 7 | 42,46 | 5,36 | 7,56 |
| | 12 | 72,38 | 9,44 | 13,83 |

Observa-se, conforme Figuras 1.16 à 1.19 e Tabela 1.7, que à medida que o resíduo de granito foi acrescentado à mistura, o filme de tinta tornou-se mais denso, mais espesso e com maior rugosidade, o que também pode ter afetado negativamente os resultados de resistência à abrasão, além do pH. Para teores baixos de resina, no entanto, a resistência à abrasão das tintas com apenas pigmentos de solo é menor que a das tintas com adições de resíduo. Isso se deve ao fato de que quanto maior a superfície específica, maior a quantidade de resina necessária para recobrir completamente as partículas de pigmento no filme seco de tinta.

O tamanho das partículas pode também justificar a maior resistência à abrasão obtida nas tintas à base de pigmentos de solo vermelho, em comparação com as tintas à base de pigmentos de solo amarelo, principalmente quando a resina apresenta valores elevados, como é o caso da amostra 3. Isso porque o solo vermelho é constituído em sua maior parte de partículas com granulometria menor, o que promove a formação de películas de tinta com uma rugosidade muito pequena, conforme Tabela 1.7.

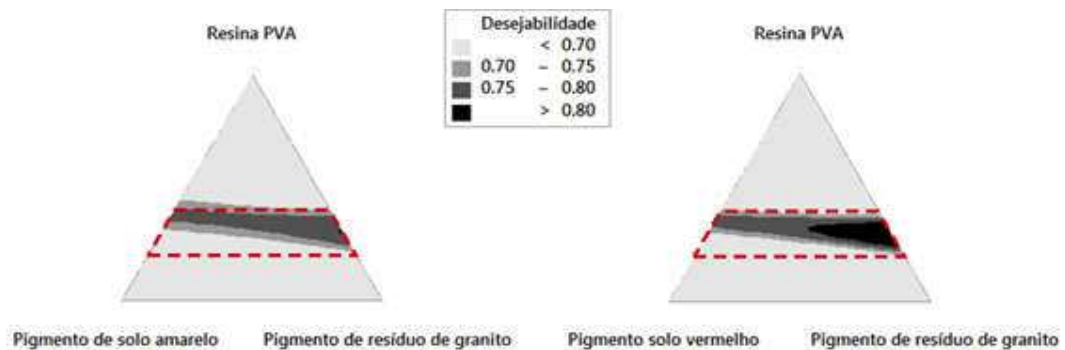
De acordo com a ABNT NBR 15079:2011, uma tinta da categoria econômica deve apresentar no mínimo 100 ciclos de resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva. Observa-se, conforme Tabelas 1.5 e 1.6, que esta especificação só foi atendida nos casos em que a porcentagem de resina presente na tinta foi muito elevada.

Com relação ao parâmetro estatístico desejabilidade, conforme já apresentado, este foi calculado com base nas especificações para o poder de cobertura da tinta seca e a resistência a abrasão úmida sem pasta abrasiva de tintas da linha econômicas da ABNT NBR 15079:2011. Observa-se, conforme Tabela 1.4, que nenhuma das amostras produzidas atendeu às especificações de norma simultaneamente, isto é, apresentaram desejabilidade igual a 1,00. Isso porque o poder de cobertura e a resistência à abrasão possuem efeito antagônico. Para melhorar o poder de cobertura da película de tinta, é necessário aumentar o teor de pigmentos e, conseqüentemente, diminuir o teor de resina. Já para melhorar a resistência à abrasão é necessário fazer o contrário. Entretanto, pelo gráfico de desejabilidade, apresentado na Figura 1.20, observa-se que muitas misturas apresentam valores de desejabilidade altos (superiores a 0,75), aproximando-se muito do máximo (igual a 1,00). Isso significa que é possível variar muito o teor dos componentes e ainda obter tintas com desempenho próximo dos recomendados por norma.

Para os dois casos analisados, isto é, para as tintas com pigmentos de solo amarelo e com pigmentos de solo vermelho, a formulação da tinta que apresentou maior desejabilidade foi a tinta com 29% de resina PVA e 71% de resíduo de granito. Tal

amostra apresenta uma desejabilidade total superior a 80%, ou seja, atende em 80% as propriedades que a conferem qualidade técnica. Para essa mistura, o poder de cobertura tem 99% de atendimento às especificações da norma brasileira. Enquanto, com menos atendimento, tem-se a resistência à abrasão, que satisfaz apenas 64% da especificação normativa.

Figura 1.20- Gráfico de desejabilidade para as tintas a base de solo amarelo e de solo vermelho, respectivamente.



Esse resultado não impossibilita, entretanto, a utilização das tintas estudadas. Mesmo porque, em relatório elaborado pelo Inmetro sobre a qualidade de tintas imobiliárias látex da categoria econômica presentes no mercado brasileiro, chegou-se ao resultado de que apenas 46% das tintas estudadas atenderam às especificações de poder de cobertura e resistência à abrasão, simultaneamente (Inmetro, 2008). Isso significa que as tintas estudadas neste trabalho apresentam desempenho similar a 54% das tintas convencionais, que são comumente utilizadas.

Os resultados obtidos nesta pesquisa revelam que é possível se obter duas formulações de tintas, que apresentam aplicações distintas. Uma mais indicada para ambientes internos e outra indicada para ambientes externos e áreas molhadas. As tintas recomendadas para interior são aquelas que apresentam os melhores resultados de poder de cobertura, isto é, aquelas que apresentam elevados teores de resíduo de granito e pequenas concentrações de resina. Esta opção caracteriza-se por ser uma alternativa mais sustentável e econômica. Já as tintas mais recomendadas para ambientes externos são aquelas que apresentam menores teores de resíduo de granito e elevados teores de resina. Esta opção é menos recomendada, pois apresenta altos custos e baixo reaproveitamento do resíduo. Por fim, observa-se que novos estudos precisam ser realizados para se obter formulações que atendam às especificações de poder de cobertura e resistência à abrasão, simultaneamente, buscando-se, principalmente, otimizar o processo de dispersão dos pigmentos e o desempenho da resina PVA.

No que se refere ao ensaio de resistência ao intemperismo, na Figura 1.21 são apresentadas imagens das placas de argamassa pintadas com as amostras de tintas produzidas, ao final dos seis meses de exposição. Ao passo que, na Tabela 1.8 são apresentados os resultados de diferença de cor, quantificada pelo delta-E, entre a metade da película de tinta protegida e a metade exposta às intempéries, de todas as amostras estudadas. Nessa tabela são apresentadas ainda as manifestações patológicas identificadas nas amostras de tinta, no decorrer dos seis meses de exposição. Além disso, na Tabela 1.9 são apresentados os dados meteorológicos de temperatura, brilho solar e precipitação, registrados pela Estação Convencional de Viçosa, sob os quais as amostras das tintas foram submetidas.

Figura 1.21- Resultado do ensaio de resistência ao intemperismo das amostras de tintas após seis meses de exposição.



Tabela 1.8- Diferença de cor (delta-E) e manifestações patológicas identificadas nas amostras de tintas à base de solo amarelo e solo vermelho, respectivamente.

| Amos- tra | Tintas à base de pigmentos de solo amarelo | | | Tintas à base de pigmentos de solo vermelho | | |
|--------------|--|---------------------------|---------------|---|---------------------------|---------------|
| | Alteração de cor (delta-E) | Manifestações patológicas | | Alteração de cor (delta-E) | Manifestações patológicas | |
| | | Microfissuras | Descascamento | | Microfissuras | Descascamento |
| 1 | 3,30 | Ausente | Ausente | 27,07 | Presente | Presente |
| 2 | 2,95 | Ausente | Ausente | 13,36 | Presente | Presente |
| 3 | 2,44 | Ausente | Ausente | 7,21 | Presente | Presente |
| 4 | 2,36 | Ausente | Ausente | 10,87 | Presente | Presente |
| 5 | 1,51 | Ausente | Ausente | 4,51 | Presente | Presente |
| 6 | 2,23 | Ausente | Ausente | 4,89 | Ausente | Ausente |
| 7 | 1,54 | Ausente | Ausente | 4,4 | Ausente | Ausente |
| 8 | 1,26 | Ausente | Ausente | 4,14 | Ausente | Ausente |
| 9 | 1,92 | Ausente | Ausente | 2,04 | Ausente | Ausente |
| 10 | 1,57 | Ausente | Ausente | 1,52 | Ausente | Ausente |
| 11 | 2,74 | Ausente | Ausente | 2,74 | Ausente | Ausente |
| 12 | 1,42 | Ausente | Ausente | 1,42 | Ausente | Ausente |
| 13 | 1,38 | Ausente | Ausente | 1,38 | Ausente | Ausente |

Tabela 1.9- Dados meteorológicos registrados pela Estação Convencional de Viçosa.

| Mês/Ano | Dados Meteorológicos | | | | | | |
|----------------|----------------------|--------|--------|------------------|--------|-------------------|--------|
| | Temperatura (°C) | | | Brilho solar (h) | | Precipitação (mm) | |
| | Média | Mínima | Máxima | Médio | Máximo | Média | Máxima |
| Julho/2017* | 16,3 | 8,4 | 28,0 | 6,3 | 10,0 | 0,0 | 0,0 |
| Agosto/2017 | 17,6 | 7,2 | 31,8 | 6,8 | 11,0 | 0,0 | 0,0 |
| Setembro/2017 | 19,5 | 8,0 | 32,8 | 9,1 | 12,5 | 0,6 | 13,8 |
| Outubro/2017 | 22,6 | 13,8 | 34,6 | 7,1 | 11,9 | 1,3 | 17,4 |
| Novembro/2017 | 21,6 | 15,0 | 33,2 | 3,7 | 10,9 | 5,8 | 79,4 |
| Dezembro/2017 | 22,9 | 16,5 | 34,0 | 5,1 | 11,1 | 8,9 | 87,2 |
| Janeiro/2018** | 25,4 | 19,0 | 35,1 | - | - | 7,9 | 23,4 |

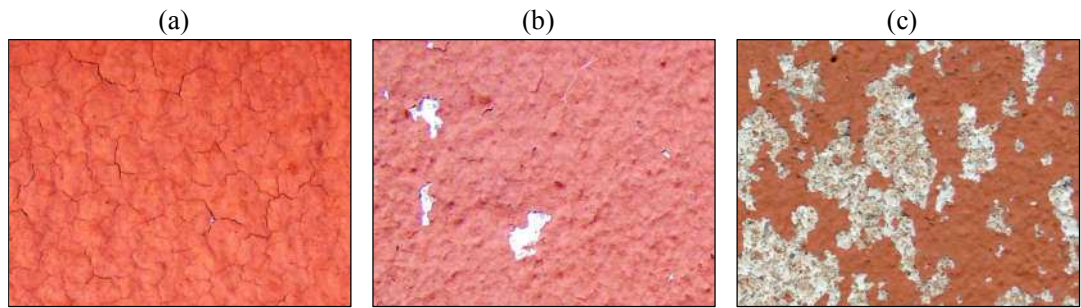
*Após o dia 10 **Até o dia 10

Fonte: Adaptado de UFV (2017) e UFV (2018)

Observa-se, conforme a Figura 1.21 e a Tabela 1.8, que nas tintas à base de solo amarelo e em grande parte das tintas à base de solo vermelho não foram identificadas manifestações patológicas. Nas tintas à base de solo vermelho com baixos teores de resíduo de granito, no entanto, foram verificadas microfissuras e descascamento. As microfissuras surgiram durante a fase de secagem e se intensificaram com as variações de temperaturas. Já o descascamento apareceu com as chuvas de grande intensidade. Na Figura 1.22 são apresentadas imagens da amostra 1 da tinta à base de pigmentos de solo vermelho com diferentes idades, exemplificando que o aparecimento das microfissuras (Figura 1.22a) ocorreu, predominantemente, nos meses de julho e agosto, quando as precipitações foram nulas e as variações de temperatura foram consideráveis, conforme Tabela 1.9. Já o descascamento (Figura 1.22b), foi verificado a partir do mês de novembro, quando as precipitações média e máxima foram significativas (Tabela 1.9). Tal manifestação patológica evoluiu nas semanas seguintes, como é mostrado na Figura 1.22c, em conformidade com a ocorrência das precipitações.

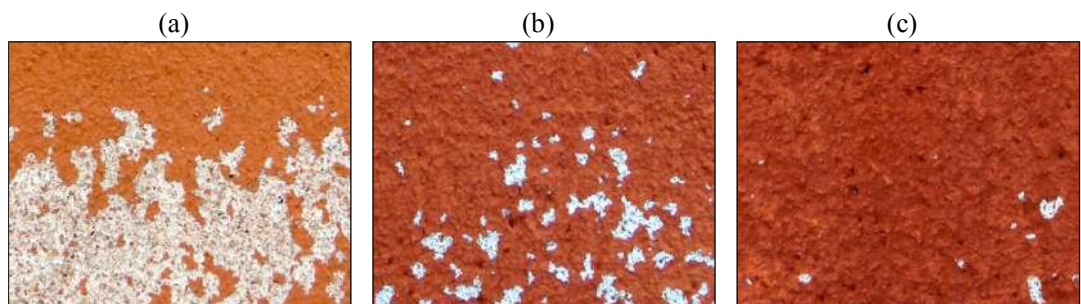
Segundo Paquette, Poulin e Drettakis (2002) e Polito (2006), as microfissuras, geralmente, antecedem os descascamentos e podem ser resultado, dentre outros fatores, da diluição exagerada da tinta ou dos baixos teores de resina, que oferecem pouca adesão e flexibilidade à película. Pode-se observar, de acordo com a Tabela 1.5, que as tintas à base de solo vermelho com baixo conteúdo de resíduo apresentam valores de teor de sólidos reduzidos, evidenciando os elevados teores de solvente presentes na composição dessas tintas. Soma-se a isso, a elevada superfície específica dos pigmentos de solo vermelho, conforme observado na Tabela 1.3, o que salienta a necessidade de altos teores de resina.

Figura 1.22- Tinta à base de pigmentos de solo vermelho (amostra 1): a) com 5 semanas de exposição; b) com 20 semanas de exposição; c) com 23 semanas de exposição.



Observa-se ainda que, além do teor de resíduo de granito, a proporção de resina também influenciou o surgimento das manifestações patológicas, sendo que quanto maior a quantidade de resina, menor a intensidade dos defeitos nos filmes de tinta. Segundo Somturk *et al.* (2016), o aumento no volume de aglutinante tornam os pigmentos mais protegidos, resultando em tintas com maior resistência UV e maior resistência às intempéries. A Figura 1.23 exemplifica isso, as amostras 1 (Figura 1.23a), 2 (Figura 1.23b) e 3 (Figura 1.23c) não possuem pigmentos de resíduo de granito em suas constituições e apresentam teores crescentes de resina PVA. Nota-se que, na amostra 1, a película de tinta encontra-se mais danificada, seguida da amostra 2 e, por último, a amostra 3.

Figura 1.23- Tinta à base de pigmentos de solo vermelho, com variação da porcentagem de resina, após seis meses de exposição: a) amostra 1; b) amostra 2; c) amostra 3.



Além das microfissuras e do descascamento, a diferença de cor entre a metade da película de tinta protegida e a metade exposta às intempéries também foi estudada, sendo quantificada pelo método delta-E. Observa-se, conforme Tabela 1.8, que as tintas à base de solo vermelho apresentaram as maiores diferenças de cor. Segundo Polito (2006), Shirakawa *et al.* (2010) e Crescenzo *et al.* (2014), o desbotamento ocorre, geralmente, em superfícies expostas constantemente à luz do sol, sendo as pinturas avermelhadas uma das mais afetadas. As Figuras 1.24 e 1.25 exemplificam as

diferenças de cor à medida que o resíduo de granito foi acrescentado à mistura, mantendo-se o teor de resina constante. Nota-se que quanto maior a porcentagem de resíduo de granito presente na mistura, menores os valores de delta E, conforme Tabela 1.8 e Figuras 1.24 e 1.25.

Figura 1.24- Tinta à base de pigmentos de solo amarelo, com variação da porcentagem de resíduo, após seis meses de exposição: a) amostra 2; b) amostra 7; c) amostra 12.

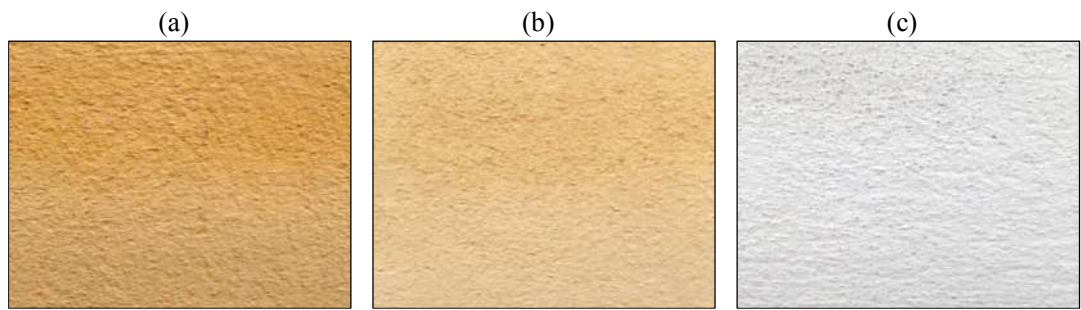
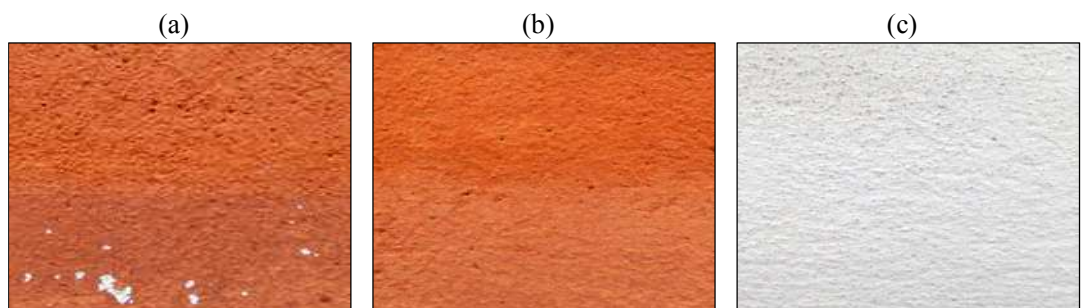


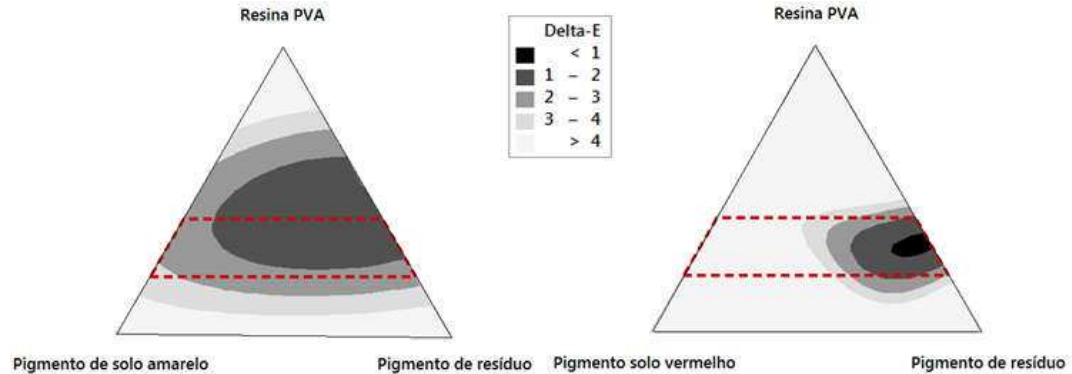
Figura 1.25- Tinta à base de pigmentos de solo vermelho, com variação da porcentagem de resíduo, após seis meses de exposição: a) amostra 2; b) amostra 7; c) amostra 12.



De acordo com ColorMine (2018), valores de delta-E inferiores a 2, não apresentam diferença de cor perceptível. Nota-se, conforme Tabela 1.8 e Figura 1.26, que apenas as formulações com elevados teores de resíduo de granito satisfazem essa especificação, nos casos das tintas à base de pigmentos de solo amarelo e de solo vermelho. Isso mostra que o resíduo de granito, além de melhorar as propriedades óticas, ainda retarda o aparecimento de manifestações patológicas e reduz o desbotamento das tintas estudadas. Tal resultado, provavelmente, se deve aos elevados teores de sílica presentes na composição do resíduo de granito, conforme Tabela 1.4. Segundo Ahmed, Abdel-Fatah e Youssef (2012), a sílica é altamente inerte e forma uma barreira que impede a penetração dos agentes agressivos. Tal resultado não significa, entretanto, que as tintas à base de solo com nenhuma ou pequenas quantidades de resíduo de granito não podem ser utilizadas. Significa apenas que essas tintas são

recomendadas para ambientes internos, onde estarão protegidas dos agentes responsáveis pelo intemperismo.

Figura 1.26- Superfície de resposta de Delta-E para as tintas a base de solo amarelo e de solo vermelho, respectivamente.



4. CONCLUSÃO

Este estudo foi realizado para explorar a influência da incorporação do resíduo de granito, como carga mineral, em tintas para construção civil à base de pigmentos de solos. Com base nos resultados dos ensaios experimentais, pode-se concluir:

- A adição de resíduo nas tintas à base de pigmentos de solo influencia positivamente o poder de cobertura. Isso se deve às características do resíduo de granito, que permitem obter misturas com alto teor de sólidos, mantendo-se a viscosidade dentro da faixa de aplicabilidade.
- O resíduo de granito melhora a resistência à abrasão, devido à sua dureza e abrasividade de suas partículas. Entretanto, a interação do resíduo com a resina PVA prejudica significativamente a resistência do filme de tinta. Isso porque a adição do resíduo à mistura, torna o pH da solução mais alcalino, o que causa a diminuição do índice de reatividade do aglutinante. Além disso, a maior granulometria das partículas de resíduo aumenta a rugosidade do filme de tinta, o que também contribui para a diminuição da resistência à abrasão.
- As tintas com elevados teores de resíduo de granito e pequenas concentrações de resina são mais recomendadas para ambientes internos. Estas se caracterizam por apresentar poder de cobertura da tinta seca compatível com as prescrições da ABNT NBR 15079:2011. Já as tintas com elevados teores de resina são mais

indicadas para ambientes externos e áreas molhadas, pois atendem a especificação de resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva da ABNT NBR 15079:2011. A primeira opção, no entanto, mostra-se uma alternativa mais sustentável e econômica, apresentando grande viabilidade de utilização.

- De acordo com a função estatística desejabilidade, a tinta que mais atende simultaneamente às especificações de desempenho estudadas é a que apresenta um filme com 29% de resina PVA e 71% de resíduo de granito. Tal amostra atende em 80% as propriedades que a conferem qualidade técnica, sendo que, o poder de cobertura tem 99% de atendimento às especificações de norma. Esse resultado evidencia o potencial da utilização do resíduo de granito, como carga mineral em tintas, principalmente quando o objetivo é o melhoramento das propriedades ópticas do produto.
- No ensaio de resistência ao intemperismo, quanto maior o teor de resíduo de granito na composição das tintas, maior foi a resistência do produto às intemperes. Conclui-se, assim, que a utilização do resíduo de granito em tintas à base de solo retarda o aparecimento de manifestações patológicas e reduz a alteração de cor do produto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIROCHAS. Balanço das Exportações e Importações Brasileiras de Rochas Ornamentais no 1º Semestre de 2017. Disponível em: <https://www.abirochas.com.br/noticia.php?eve_id=4195>. Acesso em: 04 de outubro de 2017.

ACCHAR, W.; AVELINO, K. A.; SEGADÃES, A. M. Granite waste and coffee husk ash synergistic effect on clay-based ceramics. *Advances in Applied Ceramics*, 115, p. 236-242, 2016.

AHMED, N. M.; ABDEL-FATAH, H. T. M.; YOUSSEF, E. A. Corrosion studies on tailored Zn·Co aluminate/kaolin core-shell pigments in alkyd based paints. *Progress in Organic Coatings*, 73, p. 76-87, 2012.

AHMED, N. M.; MOHAMED, M. G.; MABROUK, M. R.; ELSHAMI, A.A. Novel anticorrosive pigments based on waste material for corrosion protection of reinforced concrete steel. *Construction and Building Materials*, 98, p. 388-396, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D 3723-05 - Standard Test Method for Pigment Content of Water-Emulsion Paints by Low-Temperature Ashing. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM G7- G7M-13 - Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5849 – Tintas - Determinação de viscosidade pelo copo Ford. Rio de Janeiro, 2015.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 7181 – Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 14942 – Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação do poder de cobertura de tinta seca. Rio de Janeiro, 2016.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15078 – Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva. Rio de Janeiro, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15079 – Tintas para construção civil - Especificação dos requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais - Tinta látex nas cores claras. Rio de Janeiro, 2011.
- AYDIN, G.; KAYA, S.; KARAKURT, I. Utilization of solid-cutting waste of granite as an alternative abrasive in abrasive waterjet cutting of marble. *Journal of Cleaner Production*, 159, p. 241-247, 2017.
- BALDEVBHAI, P. J.; ANAND, R. S. Color Image Segmentation for Medical Images using L*a*b* Color Space. *IOSR Journal of Electronics and Communication Engineering*, 1(2), p. 24-45, 2012.
- BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: A brief history of pigments. *Optics & Laser Technology*, 38, p. 445-453, 2006.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, segunda edição, Campinas, SP, 2003.
- BUTLER, L. N.; FELLOWS, C. M.; GILBERT, R. G. Effect of surfactants used for binder synthesis on the properties of latex paints. *Progress in Organic Coatings*, 53, p. 112-118, 2005.
- ÇAGLAR, D. I.; BASTÜRK, E.; OKTAY, B.; KAHRAMAN, M.V. Preparation and evaluation of linseed oil based alkyd paints. *Progress in Organic Coatings*, 77, p. 81-86, 2014.
- CARDOSO, F. P.; ALVARENGA, R. C. S. S.; CARVALHO, A. F.; FONTES, M. P. F. Processos de produção e avaliação de requisitos de desempenho de tintas para a construção civil com pigmentos de solos. *Ambiente Construído*, 16 (4), p. 109-125, 2016a.
- CARDOSO, F. P.; ALVARENGA, R. C. S. S.; CARVALHO, A. F.; MENDES, T. S. G. A influência da superfície específica e do teor de pigmentos de solos sobre o poder de cobertura de tintas para a construção civil. 16º SIACOT, 2016b.
- COLORMINE. Delta-E Calculator. ColorMine.org, 2018. Disponível em: <<http://colormine.org/delta-e-calculator/>>. Acesso em: 9 de janeiro de 2018.
- CRESCENZO, M. M. D.; ZENDRI, E.; SÁNCHEZ-PONS; M.; FUSTER-LÓPEZ, L.; YUSÁ-MARCO, D. J. The use of waterborne paints in contemporary murals: Comparing the stability of vinyl, acrylic and styrene-acrylic formulations to outdoor weathering conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 107, p. 285-293, 2014.

- ELMOATY, A. E. M. A. Mechanical properties and corrosion resistance of concrete modified with granite dust. *Construction and Building Materials*, 47, p. 743-752, 2013.
- EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1997.
- EWULONU, C. M.; IGWE, I. O.; ONYEAGORO, G. N. Synthesis and characterization of local clay-titanium dioxide core-shell extender pigments. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13, p. 931-940, 2016.
- FATEMI, S.; VARKANI, M. K.; RANJBAR, Z.; BASTANI, S. Optimization of the water-based road-marking paint by experimental design, mixture method. *Progress in Organic Coatings*, 55, 337-344, 2006.
- FAZENDA, J. M. R. Tintas e vernizes: Ciência e tecnologia. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009, 1146 p.
- GALVÃO, J. L. B.; MATIAS, A. C. P.; SILVA, K. D. C.; SILVA, G. J. B.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C. Tintas Imobiliárias Sustentáveis baseadas em Rejeito de Barragem de Minério de Ferro. *Anais do 59º Congresso Brasileiro do Concreto*. 2017.
- GENESTAR, C.; PONS, C. Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM-EDS microanalysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382, p. 269-274, 2005.
- GRYGAR, T.; HRADILOVÁ, J.; HRADIL, D.; BEZDICKA, P.; BAKARDJIEVA, S. Analysis of earthy pigments in grounds of Baroque paintings. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 375, p. 1154-1160, 2003.
- HOECKE, K. V.; SCHAMPHELAERE, K. A. C.; GARCIA, S. R.; MEEREN, P. V.; SMAGGHE, G.; JANSSEN, C. R. Influence of alumina coating on characteristics and effects of SiO₂ nanoparticles in algal growth inhibition assays at various pH and organic matter contents. *Environment International*, 37, p. 1118–1125, 2011.
- HOJAMBERDIEV, M.; EMINOV, A.; XU, Y. Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles. *Ceramics International*, 37, p. 871-876, 2011.
- HRADIL, D.; GRYGAR, T.; HRADILOVÁ, J.; BEZDICKA, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. *Applied Clay Science*, 22, p. 223-236, 2003.
- INMETRO. Programa de Análise de Produtos. Relatório sobre análise em tintas imobiliárias látex econômicas. Rio de Janeiro, 2008.
- KARAKAS, F.; CELIK, M. S. Effect of quantity and size distribution of calcite filler on the quality of water borne paints. *Progress in Organic Coatings*, 74, p. 555-563, 2012.
- KARAKAS, F.; HASSAS, B. V.; CELIK, M.S. Effect of precipitated calcium carbonate additions on waterborne paints at different pigment volume concentrations. *Progress in Organic Coatings*, 83, p. 64-70, 2015.
- LECKA, J.; DUKARSKA, D.; MATELEWSK, H. Effect of addition of titanium dioxide and talc on properties of phenolic resin and water-resistant plywood. *Forestry and Wood Technology*, 83, p. 191-195, 2013.
- LEGODI, M. A.; WAAL, D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, 74, p. 161-168, 2007.

- LI, Y.; YU, H.; ZHENG, L.; WEN, J.; WU, C.; TAN, Y. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes. *Construction and Building Materials*, 38, p. 1-7, 2013.
- MÁRMOL I.; BALLESTER P.; CERRO S.; MONRÓS G.; MORALES J.; SÁNCHEZ L. Use of granite sludge wastes for the production of colored cement-based mortars. *Cement and Concrete Composites*, 32 (8), p. 617-622, 2010.
- MASHALY, A. O.; EL-KALIOUBY, B. A.; SHALABY, B. N.; EL EGOHARY, A. M.; RASHWAN, M. A. Effects of marble sludge incorporation on the properties of cement composites and concrete paving blocks. *Journal of Cleaner Production*, 112, p. 731-741, 2016.
- MEDINA, G.; SAEZ DEL BOSQUE, I. F.; FRÍAS, M.; SANCHEZ DE ROJAS, M. I.; MEDINA, C. Granite quarry waste as a future eco-efficient supplementary cementitious material (SCM): Scientific and technical considerations. *Journal of Cleaner Production*, 148, p. 467-476, 2017a.
- MEDINA, G.; SAEZ DEL BOSQUE, I. F.; FRÍAS, M.; SANCHEZ DE ROJAS, M. I.; MEDINA, C. Mineralogical study of granite waste in a pozzolan/Ca(OH)₂ system: Influence of the activation process. *Applied Clay Science*, 135, p. 362-371, 2017b.
- MURRAY, H. H. Overview- clay mineral applications. *Applied Clay Science*, 5, p. 379-395, 1991.
- OATES, J. A. H. *Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses*. Buxton: Wiley-VCH, 2008.
- PAQUETTE, E.; POULIN, P.; DRETTAKIS, G. The simulation of paint cracking and peeling. *Proceedings of Graphics Interface*, p.10, 2002.
- POLITO, G. *Principais Sistemas de Pinturas e suas Patologias*. Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.
- RAMOS, T.; MATOS, A. M.; SCHMIDT, B.; RIO, J.; COUTINHO, J. S. Granitic quarry sludge waste in mortar: Effect on strength and durability. *Construction and Building Materials*, 47, p. 1001-1009, 2013.
- ROSI, T.; MALGIERI, M.; ONORATO, P.; OSS, S. What are we looking at when we say magenta? Quantitative measurements of RGB and CMYK colours with a homemade spectrophotometer. *European Journal of Physics*, 37(6), p. 1-14, 2016.
- SAXENA, M.; DHIMOLE, L. K. Utilization and value addition of copper tailing as an extender for development of paints. *Journal of Hazardous Materials*, B129, p. 50-57, 2006.
- SCHIEWECK, A.; BOCK, M. C. Emissions from low-VOC and zero-VOC paints- Valuable alternatives to conventional formulations also for use in sensitive environments? *Building and Environment*, 85, p. 243-252, 2015.
- SHARMA, N. K.; KUMAR, P.; KUMAR, S.; THOMAS, B. S.; GUPTA, R. C. Properties of concrete containing polished granite waste as partial substitution of coarse aggregate. *Construction and Building Materials*, 151, p. 158-163, 2017.
- SHIRAKAWA, M. A.; TAVARES, R. G.; GAYLARDE, C.C.; TAQUEDA, M. E. S.; LOH, K.; JOHN, V. M. Climate as the most important factor determining anti-fungal biocide performance in paint films. *Science of the Total Environment*, 408, p. 5878-5886, 2010.

SILVA, J. M.; UEMOTO, K. L. Caracterização de tintas látex para construção civil: diagnóstico do mercado do estado de São Paulo. Boletim Técnico. SP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.

SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V. A review on Properties of Sustainable Concrete using granite dust as replacement for river sand. Journal of Cleaner Production, 126, p. 74-87, 2016a.

SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V. Performance of granite cutting waste concrete under adverse exposure conditions. Journal of Cleaner Production, 127, p. 172-182, 2016b.

SOMTURK, S. M.; EMEK, I. Y.; SENLER, S.; EREN, M.; KURT, S. Z.; ORBAY, M. Effect of wollastonite extender on the properties of exterior acrylic paints. Progress in Organic Coatings, 93, p. 34-40, 2016.

SUMA, K. K.; JACOB, S.; JOSEPH, R. Paint Formulation Using Water Based Binder and Property Studies. Macromolecular Symposia, 277, p. 144-151, 2009.

TCHADJÍ, L. N.; DJOBO, J. N. Y.; RANJBAR, N.; TCHAKOUTÉ, H. K.; KENNE, B. B. D.; ELIMBI, A.; NJOPWOU, D. Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis. Ceramics International, 42, p. 3046-3055, 2016.

TIARKS, F.; FRECHEN, T.; KIRSCH, S.; LEUNINGER, J.; MELAN, M.; PFAU, A.; RICHTER, F.; SCHULER, B.; ZHAO, C-L. Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints. Progress in Organic Coatings, 48, p. 140-152, 2003.

TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; AGATHOPOULOS, S.; TULYAGANOV, D. U.; FERREIRA J. M. F. Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. Journal of the European Ceramic Society, 24, p. 3177-3185, 2004.

TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; OLHERO, S.; FERREIRA, J. M. F. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. Journal of the European Ceramic Society, 29, p. 23-30, 2009.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA – UFV. Departamento de Engenharia Agrícola. Estação Climatológica Principal de Viçosa. Boletim meteorológico 2017. Viçosa, 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA – UFV. Departamento de Engenharia Agrícola. Estação Climatológica Principal de Viçosa. Boletim meteorológico 2018. Viçosa, 2018.

VIJAYALAKSHMI, M.; SEKAR, A. S. S.; GANESH PRABHU, G. Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste. Construction and Building Materials, 46, p. 1-7, 2013.

YAMAK, H. B. Emulsion Polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. Polymer Science, chapter 2, 2013.

ARTIGO 2.

INFLUÊNCIA DA GRANULOMETRIA DAS PARTÍCULAS E DO pH NO DESEMPENHO DE TINTAS LÁTEX PVA À BASE DE RESÍDUO DE GRANITO

Resumo:

A incorporação do resíduo proveniente do beneficiamento de rochas graníticas em tintas para a construção civil constitui uma das novas alternativas estudadas para contribuir com o desenvolvimento sustentável. Durante o processo de fabricação deste produto surgiram algumas limitações, como a elevada rugosidade das películas das tintas e a interação negativa entre o resíduo e a resina poliacetato de vinila (PVA), que poderiam ser estudadas com o intuito de otimizar o desempenho da tinta. O objetivo deste trabalho, então, é avaliar a influência da granulometria do resíduo de granito e do pH no desempenho de tintas látex PVA à base de resíduo de granito. Para a produção das amostras de tintas, foi definido um planejamento experimental de mistura variando-se as proporções do resíduo de granito e da resina PVA. Já as proporções de água e dos aditivos reguladores de pH foram determinados de modo a manter, respectivamente, a viscosidade e o pH da tinta dentro de faixas consideradas ideais. Tal planejamento foi realizado ora usando-se o resíduo de granito sem nenhum tratamento especial, ora empregando-se o resíduo de granito após processo de moagem e ora utilizando-se o resíduo não moído com aditivo regulador de pH. Realizou-se, em seguida, ensaios para determinação do poder de cobertura da tinta seca e da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva em cada uma das amostras. Verificou-se que as tintas produzidas com o resíduo de granito após processo de moagem, cujo diâmetro médio passou de 10 µm para 5 µm, ou com a adição do aditivo regulador de pH à base de ácido sulfúrico, com ajuste do pH para a faixa de 4,5 a 5,5, apresentaram desempenho compatível com as especificações da ABNT NBR 15079:2011, para a categoria de tintas econômicas. Tais resultados evidenciam que o resíduo de granito apresenta elevado potencial para ser utilizado na fabricação de tintas.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de beneficiamento de rochas ornamentais de origem granítica é responsável pela geração de grandes quantidades de resíduo em todo o mundo, e a expectativa é que o volume de tal material aumente continuamente (Souza, Pinheiro e Holanda, 2010; Hojamberdiev, Eminov e Xu, 2011). Segundo Vijayalakshmi, Sekar e Ganesh Prabhu (2013), milhões de toneladas de resíduo de granito são geradas por ano no mundo, em especial na China, Brasil, Índia, Arábia Saudita, Itália e Espanha (WONASA, 2014). Diante desse contexto, profissionais de diversas áreas do conhecimento são levados a buscar soluções para minimizar os impactos ambientais causados pela deposição desse resíduo em aterros sanitários.

Na indústria da construção civil, diferentes formas de uso para o resíduo de granito já foram relatadas. Menezes *et al.* (2005) mostraram que as composições cerâmicas com adições de resíduo de granito apresentaram características tecnológicas compatíveis com as normas brasileiras. Torres *et al.* (2009) concluíram que a utilização do resíduo de granito na produção de telhas gera excelentes resultados no que se refere a absorção de água, deformabilidade e resistência. Vijayalakshmi *et al.* (2013) descobriram que a substituição da areia natural por resíduo de granito na fabricação de concreto é favorável, sem qualquer efeito adverso sobre as propriedades de resistência e durabilidade. Sharma *et al.* (2017) relataram que a substituição parcial do agregado graúdo pelo resíduo de granito no concreto melhora os resultados de absorção de água, abrasão e permeabilidade à água. Ramos *et al.* (2013) mostraram que o resíduo de granito após processo de moagem pode substituir parcialmente o cimento na produção de argamassas, promovendo uma redução na expansibilidade e um aumento na resistência aos cloretos, sem comprometer a trabalhabilidade e a resistência à compressão e à flexão desse compósito. Li *et al.* (2013) constataram que a incorporação do resíduo de granito, como agregado, em cimento de oxiclreto de magnésio pode aumentar a resistência à compressão desse aglomerante.

Uma das novas alternativas estudadas baseia-se na utilização do resíduo de granito, atuando como pigmento inerte, em tintas para a construção civil. Assim, seria possível reduzir a quantidade de resíduo depositada no meio ambiente e fabricar um produto mais sustentável e de menor custo para substituir aqueles tradicionalmente utilizados.

Nos últimos anos, o setor industrial de tintas tem buscado por soluções como esta para reduzir os impactos ambientais causados pelos produtos empregados na pintura de edifícios (van Haveren *et al.*, 2007). Isso porque esses produtos, em sua grande maioria, são compostos de solventes orgânicos que liberam compostos orgânicos voláteis (COV's) e pigmentos que apresentam em sua composição metais pesados. Tais componentes são considerados contaminantes potenciais do meio ambiente, da qualidade do ar interno das edificações, e, além disso, afetam a saúde dos seres humanos, principalmente durante a fase de construção do edifício (Xiong *et al.*, 2013; Schieweck e Bock, 2015).

O resíduo de granito é constituído essencialmente de pequenos fragmentos da rocha, obtidos nas etapas de corte e polimento das chapas. Logo trata-se de um material com granulometria fina e altas porcentagens de sílica (Singh, Nagar e Agrawal, 2016). Tais características potencializam a utilização desse material na produção de tintas.

Materiais silicosos, a sílica e, principalmente, as nano partículas de sílica apresentam muita aplicação na indústria de tintas, atuando como pigmento inerte ou carga mineral. Isso porque a sílica contribui com as propriedades mecânicas dos revestimentos, tais como a resistência à abrasão e ao risco, além de proporcionar propriedades superhidrofóbicas e durabilidade química aos revestimentos (Zhou *et al.*, 2002; Mizutani *et al.*, 2006; Saxena e Dhimole, 2006; Manoudis *et al.*, 2009; Dashtizadeh *et al.*, 2011; Ahmed *et al.*, 2015).

No Artigo 1 apresentou-se o desenvolvimento de tintas à base de pigmentos de solo com incorporação de resíduo de granito. Nesse estudo, observou-se que o resíduo apresenta potencial de utilização em tintas, sendo possível obter produtos com desempenho próximo aos especificados pela ABNT NBR 15079:2011. Surgiram, entretanto, algumas limitações que poderiam ser corrigidas, de modo a otimizar o desempenho e, conseqüentemente, a durabilidade das tintas à base de resíduo de granito.

Uma dessas limitações foi a elevada rugosidade das películas das tintas, devido ao tamanho das partículas do resíduo. De acordo com Rawle (2002) e Olhero e Ferreira (2004), o tamanho das partículas de pigmento nas formulações de tintas pode ter um efeito significativo sobre várias propriedades de revestimento, tais como opacidade, resistência à coloração, viscosidade, estabilidade da dispersão e resistência à abrasão. Assim sendo, muitos trabalhos já foram desenvolvidos objetivando-se estudar a influência da granulometria de certos pigmentos no desempenho das tintas. Dentre eles destaca-se Karakas e Celik (2012), Song *et al.* (2014) e Yuan *et al.* (2005), que estudaram a calcita, o dióxido de titânio e a sílica, respectivamente.

Outra limitação foi a interação negativa entre o resíduo e a resina poliacetato de vinila (PVA). Essa interação negativa pode ter ocorrido porque o resíduo de granito apresenta pH básico. Entretanto, em condições alcalinas, o PVA sofre uma baixa estabilidade hidrolítica, prejudicando suas propriedades aglomerantes (Suma, Jacob e Joseph, 2009). Na indústria de tintas, a utilização de aditivos reguladores de pH é uma prática usual, para melhorar o desempenho dos produtos. Cheng *et al.* (2004), Croll e Taylor (2007) e Godinez e Darnault (2011) estudaram a influência do pH nas características e propriedades de pigmentos de carbonato de cálcio, dióxido de titânio e nano partículas de dióxido de titânio, respectivamente. Além desses, Dillon *et al.* (2014) estudaram a influência do pH no desempenho de tintas acrílicas.

Diante deste contexto o objetivo deste trabalho foi estudar a influência da granulometria das partículas e do pH no poder de cobertura e na resistência a abrasão de tintas látex PVA à base de resíduo de granito. Tal estudo se deu através da comparação

do desempenho de tintas produzidas com o resíduo de granito sem nenhum tratamento especial com tintas produzidas com o resíduo de granito com variação na granulometria do pigmento ou com adição de aditivos reguladores de pH.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a realização deste trabalho foram utilizados o resíduo de granito, como pigmento; a água, como solvente; a resina poliacetato de vinila (PVA), como aglutinante; e como aditivo regulador de pH, empregou-se ora o ácido cítrico e o hidróxido de sódio, sendo esse último usado apenas para ajuste de pH do tampão citrato, e ora o ácido sulfúrico.

O resíduo de granito utilizado foi coletado na região sul do estado do Espírito Santo, sendo obtido através do processo de corte por fio diamantado. Parte do resíduo foi submetido a um processo de moagem, com o intuito de se obter um material com partículas mais finas, aproximando-se da granulometria dos pigmentos comumente utilizados para a produção de tintas. Para tanto, utilizou-se o moinho planetário Retsch PM 100, com jarro de YZrO_2 e volume de 250 mL, e esferas de YZrO_2 (99 D10mm + 190 D5mm), a uma velocidade de 400 rpm por 15 minutos, realizando-se a moagem de 80 ml de resíduo por vez.

Os resíduos de granito moído e não-moído foram submetidos, separadamente, a um tratamento inicial de desaglomeração e dispersão mecânica das partículas em meio aquoso, utilizando-se o disco Cowles acoplado a um agitador mecânico, com velocidade de 1500 rpm, por um tempo de 30 minutos. Em seguida, foi realizado o peneiramento em meio úmido, com peneira ASTM 80 mesh (abertura de 0,177 mm), conforme sugerido por Cardoso *et al.* (2016a).

O solvente escolhido foi a água, por ser mais amigável ambientalmente que os solventes orgânicos convencionais usados em formulações de tintas (Tolaymat *et al.*, 2010). Esse solvente apresentou massa específica de $1,00 \text{ g/cm}^3$ e pH entre 6,0 e 7,0. Já o aglutinante selecionado foi a resina poliacetato de vinila (PVA) da marca *Cascorez*, categoria Universal, por apresentar maior acessibilidade e menor custo que as resinas acrílicas (Cardoso *et al.*, 2016a). Tal resina apresentou densidade de $1,05 \text{ g/cm}^3$, pH na faixa de 4,0-5,0 e teor de sólidos de 50%.

Os aditivos reguladores de pH adotados foram uma solução tampão citrato, obtida a partir do ácido cítrico, com ajuste do pH utilizando-se o hidróxido de sódio, e uma solução aquosa de ácido sulfúrico. O tampão citrato foi escolhido porque o ácido cítrico é de fácil acesso e baixo custo. Já a solução aquosa de ácido sulfúrico foi selecionada porque esse ácido já é utilizado na fabricação de tintas (Murray, 2000; Jesionowski, 2001). Entretanto, trata-se de um ácido forte e perigoso, logo utilizou-se uma solução aquosa de ácido sulfúrico a 1,8 mol/L.

Outros aditivos, como, dispersantes, espessantes e antiespumantes, não foram utilizados. Tais substâncias são indispensáveis nas indústrias de tintas, pois promovem a melhoria das certas características e propriedades das misturas. Entretanto, a utilização desses aditivos poderia dificultar a análise das características estudadas (granulometria e pH).

2.2. Caracterização dos pigmentos

Os resíduos de granito moído e não-moído foram caracterizados após serem submetidos ao processo de desagregação, dispersão mecânica e peneiramento, descritos no item 2.1. Para a caracterização física, determinou-se a curva de distribuição granulométrica, com base nas prescrições da ABNT NBR 7181:2016; a densidade de partículas, segundo Embrapa (1997); e a superfície específica pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), por meio do equipamento Quantachrome NOVA, utilizando adsorção de nitrogênio. Para caracterização química, determinou-se o pH dos materiais, conforme Embrapa (1997); e a Fluorescência de raios X, utilizando o equipamento Shimadzu EDX-700. Para a caracterização morfológica, realizou-se a microscopia eletrônica de varredura, através do equipamento Leo 1430VP.

2.3. Modelo experimental

O modelo experimental adotado foi o planejamento experimental de misturas. Esse modelo é utilizado para estudar os efeitos dos componentes da mistura sobre as variáveis de resposta, e permite a otimização do número de experimentos, de modo que as equações geradas descrevam o comportamento das misturas com a menor margem de erro possível (Menezes *et al.*, 2010; Rao e Baral, 2011).

As variáveis independentes do planejamento foram apenas o resíduo de granito, sofrendo variações de 60 a 80%, e a resina, variando de 20 a 40% (considerando-se a resina total, isto é, parte volátil e não volátil). Tais faixas de variação foram definidas

tomando-se como base os teores de pigmentos e resina das tintas látex PVA comerciais estudadas por Silva e Uemoto (2005). Além disso, esses intervalos de variação também estão de acordo com os valores de *PVC* (*pigment volume concentration*) esperados para uma tinta fosca econômica, sofrendo variações de 55-80%, aproximadamente.

A quantidade de água adicionada em cada mistura foi definida de modo a se manter a viscosidade dentro de uma faixa constante, que permita a boa aplicação da tinta. Após uma série de ensaios preliminares, definiu-se que a viscosidade cinemática considerada ideal para aplicação das tintas estudadas corresponde ao tempo de escoamento de 12 ± 1 segundos, medido pelo viscosímetro copo Ford com orifício número 4, seguindo a metodologia de ensaio da ABNT NBR 5849:2015.

Por último, a quantidade da solução tampão citrato ou da solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) adicionada em cada mistura foi determinada de modo a se manter o pH na faixa de 4,5 à 5,5. Essa faixa de pH foi selecionada pois, segundo Yamak (2013), o pH ótimo para as emulsões de poliacetato de vinila está compreendido neste intervalo.

As quantidades de ácido cítrico e hidróxido de sódio utilizadas para preparar o tampão citrato foram calculadas a partir das equações 1 e 2. Essas equações relacionam a massa de resíduo de granito e o volume de água com as massas de ácido cítrico e de hidróxido de sódio necessárias para que o pH da solução esteja na faixa definida. As equações foram definidas a partir do cálculo da força do tampão descrita por Oliveira (2018), considerando os efeitos ácido-base devido à resina. Esse cálculo foi realizado a partir dos resultados obtidos nas titulações potenciométricas do sistema água, resíduo de granito e hidróxido de sódio (NaOH), utilizando-se o ácido clorídrico (HCl) em diferentes concentrações. Já a solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 1,8 mol/L foi goteada à tinta até que o pH da mistura encontrou-se na faixa de trabalho.

$$\text{Massa ácido cítrico (g)} = 0,116 \times \text{Massa resíduo de granito (g)} \times \text{Volume água (mL)} \quad (1)$$

$$\text{Massa NaOH (g)} = 0,34 \times \text{Massa ácido cítrico (g)} \quad (2)$$

A partir daí, para definição das misturas, elaborou-se um delineamento experimental de mistura binária, utilizando-se o software de análise estatística Minitab® 17. Na Tabela 2.1 são apresentadas as formulações geradas. Ressalta-se que este delineamento foi reproduzido quatro vezes, ora utilizando-se os pigmentos de resíduo de granito não-móido (experimento TR), ora empregando-se os pigmentos de resíduo de granito móido (experimento TM), ora usando-se os pigmentos de resíduo não

moído e a solução tampão citrato (experimento TT) e ora utilizando-se os pigmentos de resíduo não moído e a solução aquosa de ácido sulfúrico (experimento TA).

Tabela 2.1- Proporções em massa das tintas geradas pelo software estatístico Minitab® 17.

| Amostra | Resina PVA | Pigmento de resíduo de granito |
|---------|------------|--------------------------------|
| 1 | 0,20 | 0,80 |
| 2 | 0,25 | 0,75 |
| 3 | 0,30 | 0,70 |
| 4 | 0,35 | 0,65 |
| 5 | 0,40 | 0,60 |

2.4. Preparação e caracterização das amostras de tinta

Para produção das tintas, realizou-se a mistura de certa quantidade de pigmentos de resíduo de granito moído ou não-moído dispersos em água, conforme descrito no item 2.1, com a resina PVA, de modo que a massa de pigmentos e resina obedecesse às proporções definidas na Tabela 2.1. A mistura foi realizada utilizando-se o disco *Cowles* acoplado ao agitador mecânico, produzindo agitação por 10 minutos a uma velocidade de 500 rpm. Nos casos em que foi necessária à adição da solução tampão citrato, esta foi adicionada à mistura antes da adição da resina PVA, em quantidades definidas pelas equações 1 e 2. Já nos casos em que se utilizou a solução aquosa de ácido sulfúrico, esta foi gotejada à mistura após a adição do PVA.

Em seguida, fez-se a medição da viscosidade da tinta com o viscosímetro copo Ford, provido de orifício número 4. A correção da viscosidade, quando necessária, se deu com a adição de um ou mais componentes à mistura, seguida de agitação e nova medição da viscosidade, até que esta apresentasse o tempo de escoamento de 12 ± 1 segundos, conforme definido no item 2.3. Ressalta-se que tais correções sempre respeitaram as proporções de resíduo de granito e resina definidos na Tabela 2.1, bem como as equações 1 e 2.

As formulações finais de cada amostra de tinta são apresentadas na Tabela 2.2, bem como o tempo de escoamento médio e os valores de *PVC* (*pigment volume concentration*) das mesmas. O *PVC*, por sua vez, é obtido pela razão entre o volume de pigmentos (ativos e inertes) e o volume total de sólidos do filme seco (Fazenda, 2009).

Para caracterização das amostras, determinou-se o teor de sólidos das tintas, conforme ASTM-D 3723-05:2011 e mediu-se o pH das mesmas com o pHmetro *Digimed* modelo DM-23. Além disso, foram realizadas imagens das películas das tintas secas, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura *Leo 1430VP* e a

determinação da espessura e da rugosidade dessas películas, por meio do perfilômetro ótico 3D, modelo *Contour GTK*.

Tabela 2.2- Composição em massa das tintas produzidas, viscosidade e *PVC*.

| Exp. | Amostra de tinta | Pigmentos de resíduo de granito | | Resina (g) | Água (g) | AC (g) | NaOH (g) | H ₂ SO ₄ (g) | Visc. (s) | PVC (%) |
|------|------------------|---------------------------------|-----------|------------|----------|--------|----------|------------------------------------|-----------|---------|
| | | Não-moído (g) | Moído (g) | | | | | | | |
| TR | TR.1 | 500,0 | | 125,0 | 385,0 | | | | 12,8 | 76,6 |
| | TR.2 | 500,0 | | 166,7 | 435,0 | | | | 12,8 | 71,1 |
| | TR.3 | 500,0 | | 214,3 | 485,0 | | | | 12,9 | 65,7 |
| | TR.4 | 500,0 | | 269,2 | 557,5 | | | | 12,3 | 60,4 |
| | TR.5 | 500,0 | | 333,3 | 640,0 | | | | 12,5 | 55,2 |
| TM | TM.1 | | 500,0 | 125,0 | 534,4 | | | | 11,8 | 76,9 |
| | TM.2 | | 500,0 | 166,7 | 534,4 | | | | 12,2 | 71,4 |
| | TM.3 | | 500,0 | 214,3 | 534,4 | | | | 12,5 | 66,0 |
| | TM.4 | | 500,0 | 269,2 | 619,6 | | | | 12,4 | 60,8 |
| | TM.5 | | 500,0 | 333,3 | 668,4 | | | | 12,9 | 55,6 |
| TT | TT.1 | 500,0 | | 125,0 | 385,0 | 22,4 | 7,6 | | 12,2 | 76,6 |
| | TT.2 | 500,0 | | 166,7 | 435,0 | 24,8 | 8,4 | | 11,9 | 71,1 |
| | TT.3 | 500,0 | | 214,3 | 485,0 | 27,1 | 9,2 | | 12,1 | 65,7 |
| | TT.4 | 500,0 | | 269,2 | 557,5 | 30,1 | 10,2 | | 12,1 | 60,4 |
| | TT.5 | 500,0 | | 333,3 | 640,0 | 33,2 | 11,3 | | 12,2 | 55,2 |
| TA | TA.1 | 500,0 | | 125,0 | 385,0 | | | 2,6 | 12,5 | 76,6 |
| | TA.2 | 500,0 | | 166,7 | 435,0 | | | 2,6 | 12,9 | 71,1 |
| | TA.3 | 500,0 | | 214,3 | 485,0 | | | 2,6 | 12,9 | 65,7 |
| | TA.4 | 500,0 | | 269,2 | 557,5 | | | 2,6 | 12,9 | 60,4 |
| | TA.5 | 500,0 | | 333,3 | 640,0 | | | 2,6 | 12,9 | 55,2 |

Legenda: Exp- experimento; AC- ácido cítrico; NaOH- hidróxido de sódio; H₂SO₄- ácido sulfúrico; Visc.- viscosidade (tempo de escoamento da tinta); *PVC- pigment volume concentration*; TR- tintas produzidas com o resíduo de granito não-moído; TM- tintas produzidas com o resíduo de granito moído; TT- tintas produzidas com o resíduo de granito não-moído e tampão citrato; TA- tintas produzidas com o resíduo de granito não-moído e solução de ácido sulfúrico.

2.5. Determinação do desempenho das amostras de tinta

Foram realizados ensaios de determinação do poder de cobertura da tinta seca e de resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva, tomando como base as prescrições das normas brasileiras.

O poder de cobertura da tinta seca foi determinado com base na metodologia da ABNT NBR 14942:2016, que é dado pela área máxima aplicada (m²) por unidade de volume de tinta (L), de modo que a cobertura apresente razão de contraste de 98,5%. Essa razão de contraste é obtida pela razão entre os valores de refletância medidos sobre a parte preta e a parte branca da cartela de ensaio. Tais valores de refletância foram

determinados de acordo com a metodologia adotada por Cardoso *et al.* (2016b), detalhada no Artigo 1 deste trabalho.

Já a resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva foi determinada segundo a ABNT NBR 15078:2006, sendo dada pelo número de ciclos que uma película de tinta é capaz de resistir até o desgaste de no mínimo 80% da área percorrida pela escova. Para realização deste ensaio utilizou-se a máquina de lavabilidade construída pelo Projeto Cores da Terra, da Universidade Federal de Viçosa.

2.6. Análise estatística

Realizou-se o ajuste de modelos polinomiais aos dados experimentais de teor de sólidos, pH, poder de cobertura e resistência à abrasão, respeitando-se a significância dos termos ($p\text{-valor} < 0,05$), e determinou-se o coeficiente de determinação (R^2) de cada modelo.

Utilizou-se ainda a função estatística desejabilidade para determinação das proporções dos componentes que otimizam as propriedades de desempenho analisadas. Os valores considerados alvo foram 4 m²/L para o poder de cobertura da tinta seca e 100 ciclos para a resistência a abrasão úmida sem pasta abrasiva, conforme prescrito na ABNT NBR 15079:2011, para a categoria de tintas econômicas. Assim, para cada variável resposta foi calculado um valor de desejabilidade individual, que varia de 0 (valor inaceitável) a 1 (valor mais desejável). Depois disso, foram determinadas as desejabilidades totais, utilizando-se a média geométrica simples das desejabilidades individuais. A proporção ideal dos componentes é aquela cujo valor da desejabilidade total estiver mais próximo de um (Barros Neto, Scarminio e Bruns, 2003).

Todas essas análises estatísticas foram feitas no software *Minitab*® 17.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização dos pigmentos

Na Figura 2.1 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos de resíduo de granito moído e não moído e na Tabela 2.3 são apresentados os resultados da caracterização física e do pH desses materiais.

Verifica-se, conforme Figura 2.1 e Tabela 2.3, que os dois materiais apresentam partículas que se aproximam da granulometria da fração silte. Entretanto, o resíduo de granito não moído apresenta diâmetro médio das partículas igual a 10 µm enquanto o

resíduo de granito que passou por tratamento de moagem possui diâmetro médio igual a 5 μm . A moagem do material permitiu a diminuição das frações silte e areia fina e, conseqüente aumento da fração argilosa. Segundo Mariz *et al.* (2010) e Karakas, Hassas e Celik (2015), o tamanho das partículas influencia as propriedades da tinta no estado molhado e seco. Quanto mais fina a granulometria dos pigmentos, melhor o desempenho do produto, principalmente no que se refere às propriedades óticas.

Figura 2.1- Curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos de resíduo de granito moído e não moído.

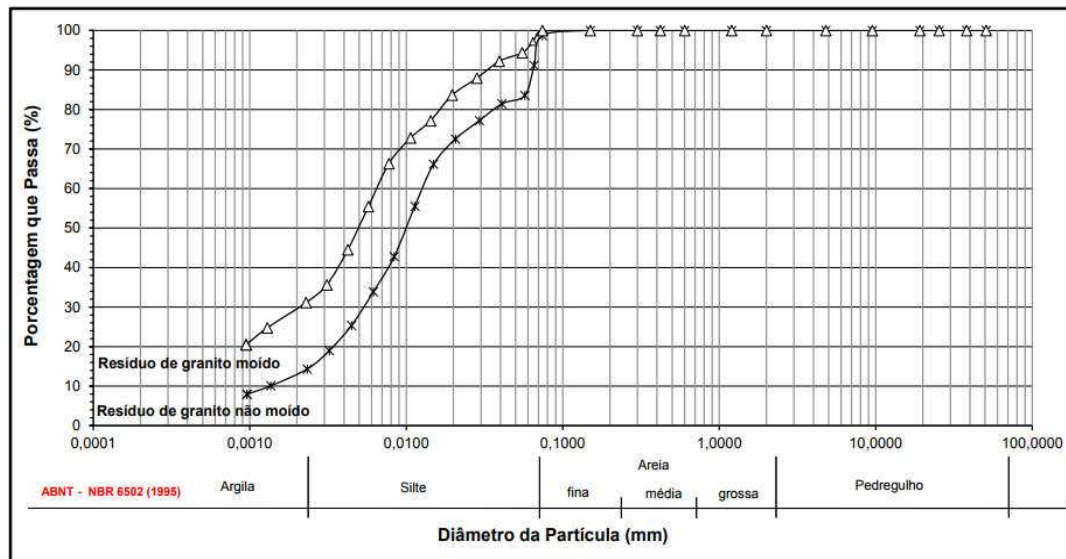


Tabela 2.3- Caracterização física dos pigmentos de resíduo de granito.

| Pigmento | Densidade de partículas (g/cm ³) | Superfície específica (m ² /g) | Granulometria (%) | | | Diâmetro médio (μm) | pH |
|------------------------------|--|---|-------------------|-------|------------|----------------------------------|------|
| | | | Argila | Silte | Areia fina | | |
| Resíduo de Granito não moído | 2,56 | 4,42 | 13,1 | 73,1 | 13,8 | 10 | 8,00 |
| Resíduo de Granito moído | 2,52 | 6,11 | 29,6 | 66,3 | 4,1 | 5 | 8,67 |

Observa-se ainda que a diminuição da granulometria das partículas do resíduo de granito, levou ao aumento da superfície específica e do pH do material. Segundo a teoria de Gibbs e Ostwald, a solubilidade das partículas aumenta com o decrescimento do tamanho das mesmas, devido ao aumento da superfície específica dos grãos (Kaptay, 2012).

Os resultados da fluorescência de raios X (FRX) são apresentados na Tabela 2.4. Observa-se que os resíduos de granito moído e não moído são compostos, principalmente, de SiO₂. A sílica é um dos materiais comumente utilizados na indústria

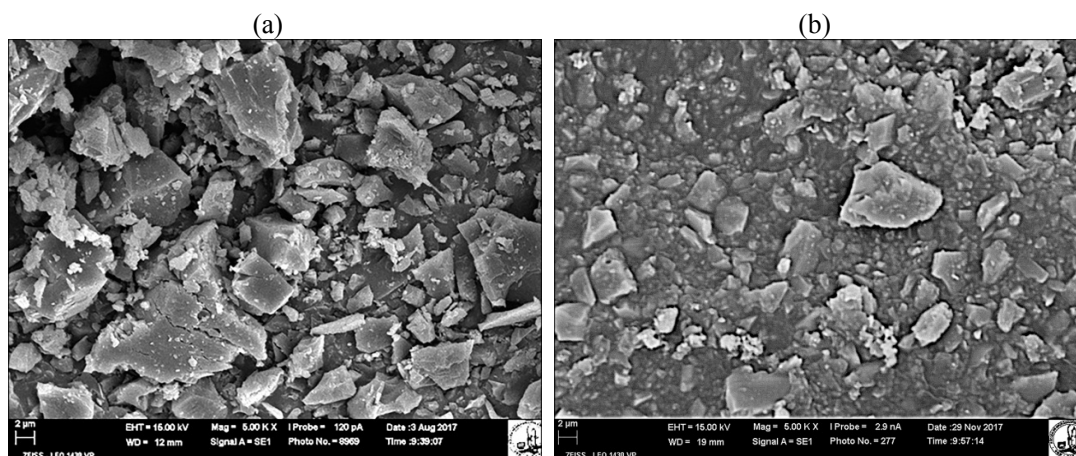
de tintas, como pigmento inerte, para melhorar o desempenho e durabilidade do produto (Ahmed, Abdel-Fatah e Youssef, 2012; Ewulonu, Igwe e Onyeagoro, 2016).

Além disso, as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos resíduos de granito não moído e moído são apresentadas nas Figuras 2.2a e 2.2b, respectivamente. Nota-se que mesmo após o processo de moagem, o resíduo de granito manteve a morfologia irregular, com cantos angulosos. Este resultado também foi encontrado por Ramos *et al.* (2013).

Tabela 2.4- Resultados da análise de FRX dos pigmentos.

| Pigmento | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | SO ₃ |
|--------------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|
| Resíduo de granito moído e não moído | 73,35 | 16,09 | 6,47 | 1,83 | 0,54 | 1,39 |

Figura 2.2- MEV das partículas de pigmento de resíduo de granito: a) não moído; b) moído (Mag.= 5000 X).



3.2. Caracterização e desempenho das tintas

Na Tabela 2.5 estão apresentados os resultados de caracterização (teor de sólidos- TS e pH) e desempenho (poder de cobertura- PC e resistência à abrasão- RA) das tintas produzidas em todos os programas experimentais (TR, TM, TT e TA). São apresentados ainda os valores de desejabilidade (DSJ) de cada uma das amostras. Além disso, nas Figuras 2.3 e 2.4 são esboçados, respectivamente, os resultados da caracterização e do desempenho das tintas, apresentados na Tabela 2.5, em função da porcentagem de resíduo presente nas amostras.

Na Tabela 2.6 estão apresentadas as equações de regressão, explicadas pelo modelo estatístico para teor de sólidos (TS), pH, poder de cobertura (PC) e resistência à abrasão (RA) das tintas.

Nas Figuras 2.5, 2.6, 2.7 e 2.8 são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das películas TR, TM, TT e TA, respectivamente. As imagens apresentadas contemplam apenas as amostras com o maior e o menor teores de resíduo de granito estudados, isto é, as amostras 1 e 5 de cada programa experimental. Por fim, na Tabela 2.7 são apresentados os valores de espessura média, rugosidade média e raiz quadrática média da rugosidade de cada uma das tintas produzidas.

Tabela 2.5- Características e propriedades das tintas.

| Tintas | Amostra | % Resíduo | TS (%) | pH | PC (m ² /l) | RA (ciclos) | DSJ |
|---|---------|-----------|--------|------|------------------------|-------------|------|
| Tintas produzidas com resíduo de granito não moído (TR) | TR.1 | 80 | 53,57 | 7,25 | 6,54 | 38,50 | 0,61 |
| | TR.2 | 75 | 50,46 | 7,19 | 5,05 | 53,30 | 0,74 |
| | TR.3 | 70 | 49,14 | 7,15 | 3,92 | 74,30 | 0,85 |
| | TR.4 | 65 | 45,82 | 7,03 | 2,75 | 83,70 | 0,79 |
| | TR.5 | 60 | 43,34 | 6,94 | 1,76 | 107,70 | 0,64 |
| Tintas produzidas com resíduo de granito após processo de moagem (TM) | TM.1 | 80 | 47,19 | 8,03 | 7,89 | 32,50 | 0,59 |
| | TM.2 | 75 | 46,82 | 7,89 | 6,74 | 43,00 | 0,64 |
| | TM.3 | 70 | 46,34 | 7,73 | 5,24 | 87,50 | 0,89 |
| | TM.4 | 65 | 43,77 | 7,68 | 3,99 | 137,50 | 1,00 |
| | TM.5 | 60 | 42,50 | 7,53 | 2,55 | 258,83 | 0,80 |
| Tintas produzidas com resíduo de granito não moído e tampão citrato (TT) | TT.1 | 80 | 54,70 | 4,87 | 5,61 | 33,33 | 0,59 |
| | TT.2 | 75 | 52,09 | 4,85 | 5,08 | 40,00 | 0,62 |
| | TT.3 | 70 | 49,76 | 4,93 | 2,87 | 44,00 | 0,62 |
| | TT.4 | 65 | 47,24 | 4,95 | 2,24 | 48,67 | 0,54 |
| | TT.5 | 60 | 45,21 | 4,85 | 1,78 | 49,83 | 0,43 |
| Tintas produzidas com resíduo de granito não moído e solução aquosa de ácido sulfúrico (TA) | TA.1 | 80 | 53,92 | 5,14 | 5,27 | 69,50 | 0,84 |
| | TA.2 | 75 | 51,84 | 5,16 | 4,42 | 93,83 | 0,97 |
| | TA.3 | 70 | 49,09 | 5,12 | 2,99 | 120,17 | 0,89 |
| | TA.4 | 65 | 46,43 | 5,05 | 1,79 | 146,17 | 0,74 |
| | TA.5 | 60 | 44,45 | 5,00 | 1,54 | 166,83 | 0,54 |

Figura 2.3- Gráfico das características das tintas *versus* % de resíduo de granito, com especificação dos limites inferior e superior de pH definidos por Yamak (2013).

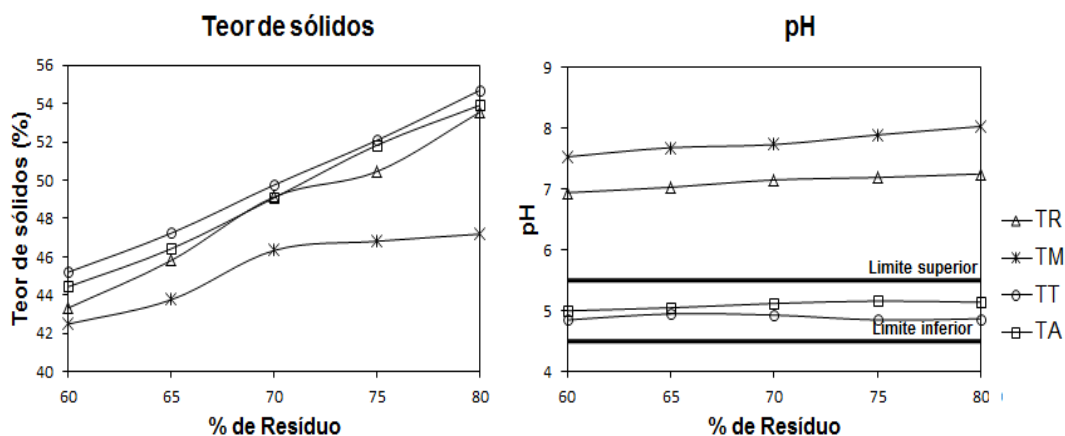


Figura 2.4- Gráfico das propriedades de desempenho das tintas *versus* % de resíduo de granito, com especificação dos limites mínimos prescritos na ABNT NBR 15079:2011.

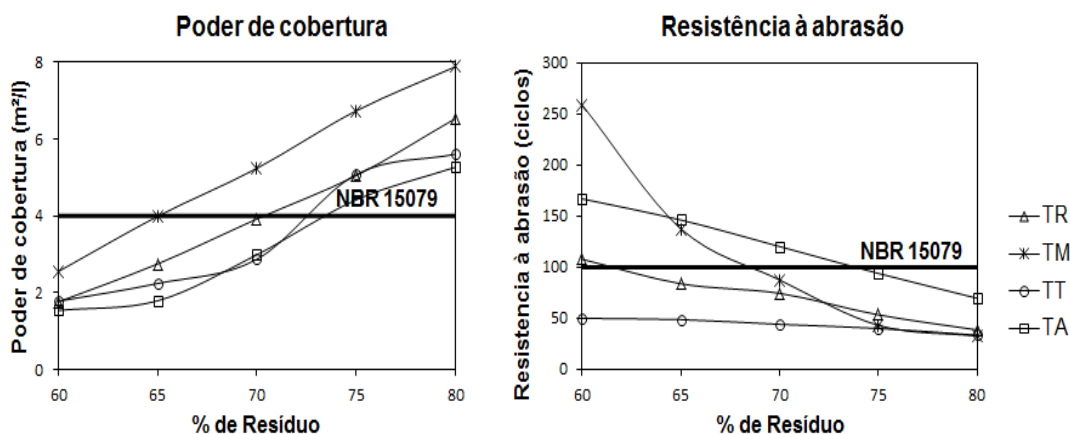


Tabela 2.6- Equações de regressão válidas para as séries de tintas produzidas.

| Parâmetro | TR | TM | TT | TA |
|------------------------|---|---|--|---|
| | Equação e R ² | Equação e R ² | Equação e R ² | Equação e R ² |
| TS (%) | $\hat{y} = 63,53a + 13,33b$ R ² =0,99 | $\hat{y} = 52,78a + 27,92b$ R ² =0,90 | $\hat{y} = 64,10a + 16,44b$ R ² =1,00 | $\hat{y} = 63,76a + 15,06b$ R ² =1,00 |
| pH | $\hat{y} = 7,58a + 6,02b$ R ² =0,97 | $\hat{y} = 8,498a + 6,078b$ R ² =0,98 | - | - |
| PC (m ² /l) | $\hat{y} = 11,12a - 12,60b$ R ² =0,99 | $\hat{y} = 13,34a - 13,52b$ R ² =1,00 | $\hat{y} = 9,82a - 11,18b$ R ² =0,93 | $\hat{y} = 9,26a - 10,92b$ R ² =0,96 |
| RA (ciclos) | $\hat{y} = -29,78a + 307,82b$ R ² =0,99 | $\hat{y} = 335a + 4025b - 6489ab$ R ² =0,99 | $\hat{y} = 18,14a + 101,54b$ R ² =0,95 | $\hat{y} = -28,9a + 465,1b$ R ² =1,00 |

Legenda: a- pigmento de resíduo de granito; b- resina PVA.

Figura 2.5- MEV das películas de tinta à base de resíduo de granito não moído (Mag.= 5000 X): a) amostra TR.1; b) amostra TR.5.

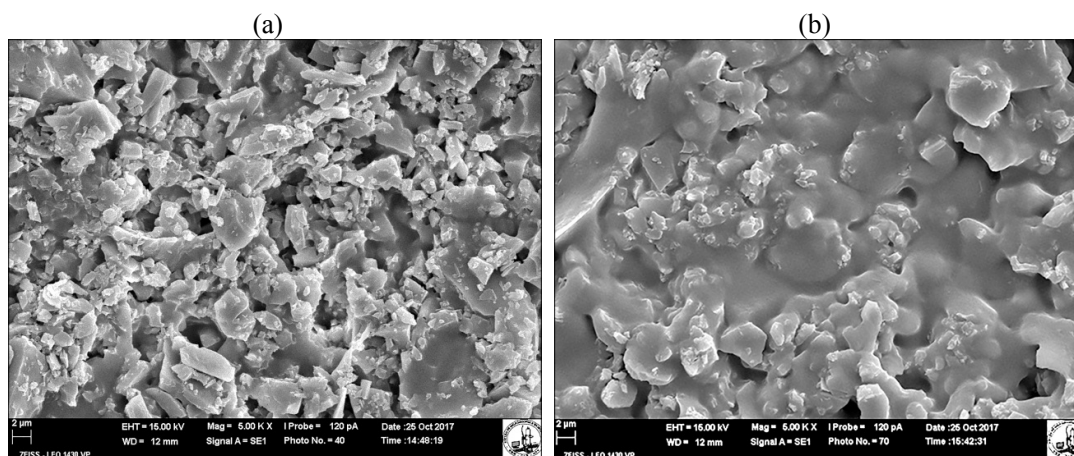


Figura 2.6- MEV das películas de tinta à base de resíduo de granito moído (Mag.= 5000 X):
a) amostra TM.1; b) amostra TM.5.

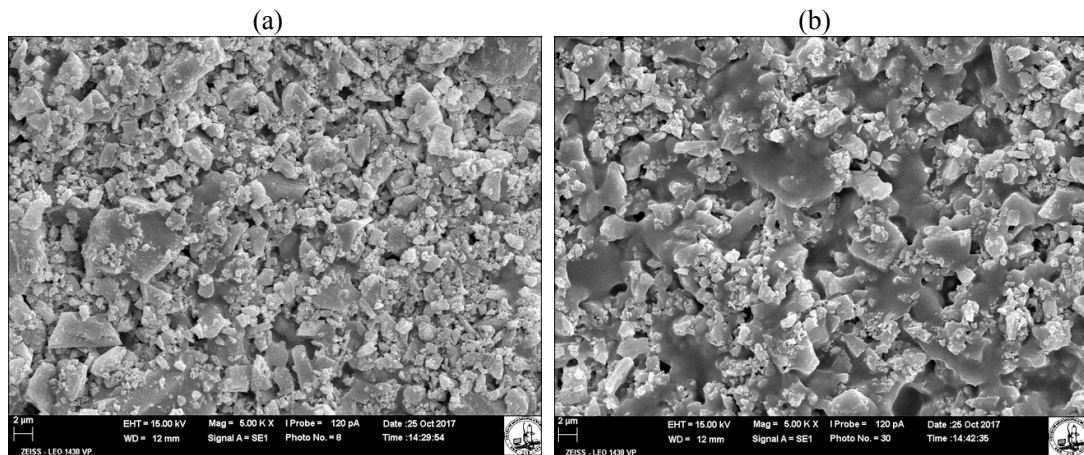


Figura 2.7- MEV das películas de tinta à base de resíduo de granito não moído com adição de tampão citrato (Mag.= 5000 X): a) amostra TT.1; b) amostra TT.5.

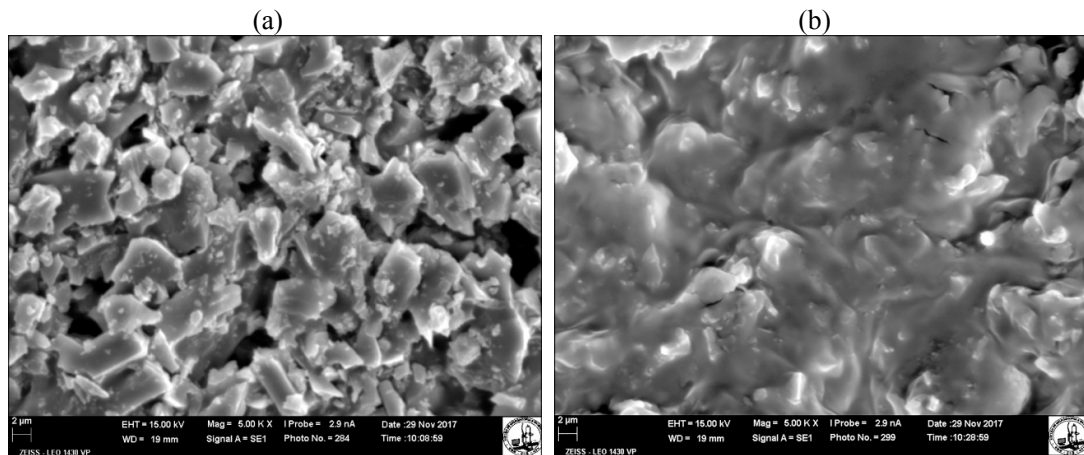


Figura 2.8- MEV das películas de tinta à base de resíduo de granito não moído com adição de solução aquosa de ácido sulfúrico (Mag.= 5000 X): a) amostra TA.1; b) amostra TA.5.

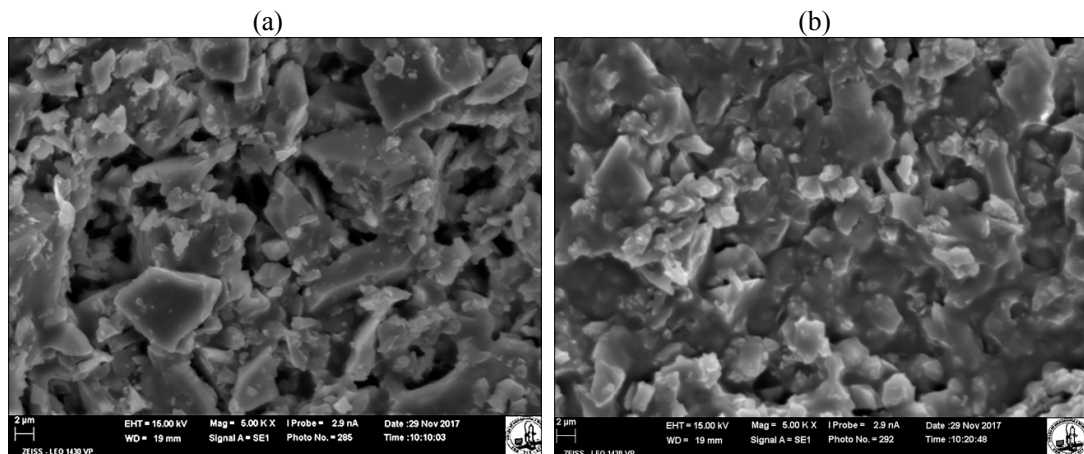


Tabela 2.7- Espessura e rugosidade das amostras de tinta produzidas.

| Tintas | Amostra | % Resíduo | Espessura média (μm) | Rugosidade média (μm) | Raiz quadrática média da rugosidade (μm) |
|---|---------|-----------|-----------------------------------|------------------------------------|---|
| Tintas produzidas com resíduo de granito não moído (TR) | TR.1 | 80 | 89,89 | 9,89 | 13,84 |
| | TR.2 | 75 | 76,98 | 9,42 | 13,25 |
| | TR.3 | 70 | 70,26 | 9,12 | 12,82 |
| | TR.4 | 65 | 59,62 | 9,03 | 12,75 |
| | TR.5 | 60 | 55,31 | 8,93 | 12,63 |
| Tintas produzidas com resíduo de granito após processo de moagem (TM) | TM.1 | 80 | 42,83 | 6,11 | 7,03 |
| | TM.2 | 75 | 35,46 | 5,54 | 6,47 |
| | TM.3 | 70 | 28,25 | 5,32 | 6,20 |
| | TM.4 | 65 | 24,58 | 5,06 | 5,85 |
| | TM.5 | 60 | 20,36 | 4,54 | 5,30 |
| Tintas produzidas com resíduo de granito não moído e tampão citrato (TT) | TT.1 | 80 | 101,18 | 11,06 | 16,32 |
| | TT.2 | 75 | 86,60 | 10,35 | 14,18 |
| | TT.3 | 70 | 82,00 | 10,24 | 13,63 |
| | TT.4 | 65 | 73,91 | 10,15 | 13,37 |
| | TT.5 | 60 | 57,37 | 9,99 | 13,15 |
| Tintas produzidas com resíduo de granito não moído e solução aquosa de ácido sulfúrico (TA) | TA.1 | 80 | 92,82 | 10,12 | 14,00 |
| | TA.2 | 75 | 78,24 | 9,84 | 13,62 |
| | TA.3 | 70 | 74,31 | 9,50 | 13,22 |
| | TA.4 | 65 | 65,46 | 9,34 | 12,93 |
| | TA.5 | 60 | 57,15 | 9,16 | 12,84 |

Com relação ao teor de sólidos (TS), observa-se, conforme o gráfico da Figura 2.3 e as Tabelas 2.5 e 2.6, que as tintas produzidas com o resíduo de granito não moído com ou sem aditivo regulador de pH, isto é, TR, TT e TA, apresentam valores de TS muito próximos. Isso se deve ao fato de que a presença da solução tampão citrato e a solução aquosa de ácido sulfúrico não alteraram a quantidade de água necessária para manter a viscosidade cinemática na faixa de trabalho definida. A diminuição da granulometria do resíduo de granito, no entanto, levou à redução do teor de sólidos (TS) das tintas. Isso porque a redução do tamanho das partículas promoveu o aumento da superfície específica das mesmas, tal como apresentado na Tabela 2.3, e, conseqüentemente, da solubilidade dessas na água, conforme explicado no item 3.1. Logo uma quantidade maior de solvente foi necessária para manter a viscosidade cinemática dentro da faixa de trabalho. Segundo Silva e Uemoto (2005), o teor de sólidos das tintas látex PVA encontradas no mercado apresentam valores na faixa de 35,6-52%. Nota-se que, as tintas à base de resíduo de granito não moído, com ou sem ácido (TR, TT e TA), apresentaram valores de TS na faixa de 43-55%, extrapolando o intervalo usual. Já no caso das tintas com resíduo moído (TM), apesar da diminuição do teor de sólidos, as amostras apresentam TS ainda satisfatórios, na faixa de 42-47%.

No que se refere ao pH, observa-se que, de acordo com o gráfico da Figura 2.3 e as Tabelas 2.5 e 2.6, a diminuição da granulometria do resíduo aumentou o pH das partículas, conforme Tabela 2.3, e, conseqüentemente, das tintas produzidas com esse material. As tintas à base de resíduo não moído (TR) apresentaram pH na faixa de 6,9 à 7,3, enquanto que depois do processo de moagem, a faixa de pH das tintas (TM) foi de 7,5 à 8,0. Este resultado também está relacionado ao aumento da superfície específica das partículas, que resultou no aumento da solubilidade das mesmas na água. Nos casos das tintas produzidas com a solução tampão citrato (TT) e a solução aquosa de ácido sulfúrico (TA), o pH foi ajustado para a faixa de pH ótima para a resina poliacetato de vinila, que, conforme Yamak (2013), deve apresentar valores próximos a 5,00.

No que se refere às propriedades de desempenho das tintas, observa-se que, conforme as Tabelas 2.5 e 2.6 e o gráfico da Figura 2.4, a redução do tamanho das partículas de resíduo contribuiu para o aumento do poder de cobertura (PC) de todas as amostras de tintas produzidas (TM) em comparação com as tintas produzidas com o resíduo não moído (TR). Esse resultado pode estar relacionado ao aumento do empacotamento das partículas, diminuindo os espaços vazios na película de tinta e aumentando o desempenho ótico das tintas. Tal efeito também foi relatado por Olhero e Ferreira (2004) e Mariz, Cal e Leiza (2010) e pode ser observado ao se comparar as Figuras 2.5 e 2.6.

Já as tintas produzidas com os aditivos reguladores de pH, TT e TA, apresentaram uma redução no poder de cobertura (PC), quando comparadas às tintas produzidas com o resíduo não moído (TR). Isso ocorreu, possivelmente, porque a adição de ácido sulfúrico ou do ácido cítrico favoreceu a dissolução das partículas menores do resíduo de granito. Tal fenômeno está relacionado aos processos ácido-base de Bronsted e à cinemática química, podendo ser experimentalmente comprovado através da comparação das Figuras 2.5, 2.7 e 2.8. Nessas imagens de MEV é possível observar uma diminuição da quantidade de partículas menores nas tintas com adição dos ácidos.

A ABNT NBR 15079:2011 prescreve que as tintas da linha econômica devem apresentar poder de cobertura mínimo de 4 m²/L. Observa-se que, de acordo com a Figura 2.4, para o caso das tintas produzidas com o resíduo moído (TM), em quase todo o intervalo estudado, foi possível atender à essa especificação, isto é, nas formulações que apresentaram mais de 65% de resíduo. Já as tintas TR, TT e TA atenderam as especificações de norma apenas nas formulações com proporções de resíduo acima de 70, 72 e 73 %, respectivamente.

Quanto à resistência à abrasão (RA), os resultados dessa propriedade estão apresentados na Figura 2.4 e nas Tabelas 2.5 e 2.6. Comparando-se, primeiramente, as tintas produzidas com o resíduo não moído e com o resíduo moído, TR e TM, observa-se que TM apresenta resistência à abrasão maior que TR em quase todo o intervalo estudado, isto é, nas formulações em que a quantidade de resíduo é inferior a 73%. Tal resultado se deve, possivelmente, à diminuição da rugosidade da película de tinta em decorrência da redução da granulometria dos pigmentos. Isso porque quanto menor a rugosidade da película de tinta, menor o atrito durante a escovação, logo, maior a resistência à abrasão.

Observa-se, de acordo com a Tabela 2.7, que as rugosidades médias das amostras TM foram inferiores às das amostras TR, em mais de 40%. Além disso, a redução da raiz quadrática média da rugosidade foi superior a 50%. Nos casos em que a quantidade de resíduo nas formulações das tintas foi superior a 73%, entretanto, a resistência à abrasão de TM foi inferior à de TR, apesar da rugosidade menor. Este resultado ocorreu porque, quanto maior a superfície específica dos pigmentos, maior a quantidade de resina necessária para recobrir as partículas. Esse fato pode ser comprovado ao se observar as imagens de MEV das películas das tintas TR e TM, Figuras 2.5 e 2.6. Quando a quantidade de resina é elevada, é possível observar um excesso de aglutinante muito maior nas tintas produzidas com o resíduo não moído, TR, do que nas tintas produzidas com o resíduo moído, TM.

Ainda sobre a resistência à abrasão, ao se comparar TR, TT e TA, observa-se, de acordo com a Tabela 2.6, que a resina é o principal responsável por contribuir positivamente com a resistência a abrasão (RA) das tintas. No caso de TT, em especial, a contribuição dos pigmentos de resíduo de granito à essa propriedade também foi positiva, ao contrário do que ocorreu em TR e TA. Os melhores resultados de abrasividade foram obtidos no caso de TA e, os piores, no TT. Todos esses resultados estão, provavelmente, relacionados com a adsorção dos íons citrato, acetato (gerados devido à hidrólise do polímero poliacetato de vinila e degradação natural do mesmo) e sulfato sobre a superfície dos pigmentos de resíduo de granito (ligados à grupos contendo silício e alumínio). Tal fenômeno de adsorção, principalmente dos íons citrato, também foi relatado por Lackovic *et al.* (2003) e Mudunkotuwa e Grassian (2010), considerando-se partículas de dióxido de titânio, óxido de ferro e óxido de alumínio.

No caso de TT, os resultados insatisfatórios de abrasividade podem estar relacionados com a presença dos íons citratos (com cargas 1-, 2- e 3-), presentes no meio em quantidades significativas, na faixa de pH entre 4,5 e 5,5 (Oliveira, 2018).

Essas espécies, especialmente o citrato totalmente desprotonado (com carga 3-), podem ter adsorvido sobre os resíduos de granito, que devem estar positivamente carregados nessa faixa de pH, de acordo com Khan e Sarwar (2007). A adsorção dos íons citrato parece ter alterado a adesão das partículas de resíduo com a resina, provocando a diminuição da capacidade do PVA de aglutinar os pigmentos. Nas amostras TR, a carga superficial positiva é menor, devido aos valores de pH mais elevados (na faixa de 7), assim como o efeito dos íons acetatos adsorvidos devem ser menos intensos que os íons citrato, por não aumentarem tanto a entropia quanto os últimos. Por fim, no caso das amostras TA, na faixa de pH próxima de 5,0, a quantidade de íons acetato é muito menor, cerca de 50%, quando comparadas às amostras similares com valores de pH superiores a 5,0, como é o caso de TR. Dessa forma, há uma menor adsorção desses ânions sobre as partículas de pigmento, o que explica os valores altos de RA nas amostras TA.

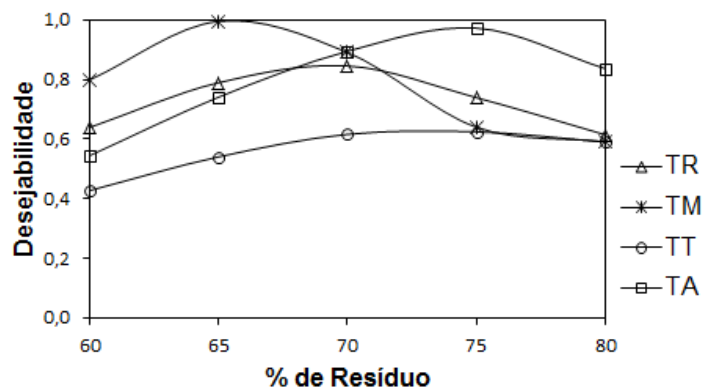
A ABNT NBR 15079:2011 prescreve que as tintas da linha econômica devem apresentar resistência à abrasão mínima de 100 ciclos. Observa-se que os melhores resultados para essa propriedade foram os de TA, que atenderam a especificação da norma em quase todo o intervalo estudado, isto é, nas formulações com porcentagens de resíduo inferior à 74%. TM também atenderam as especificações quando a quantidade de resíduo foi inferior a 68%. Já TR atingiram valores de RA superiores à 100 ciclos, apenas quando a quantidade de resíduo foi inferior à 61%. Por fim, TT, apresentaram os piores resultados de RA, sendo que em nenhum ponto do intervalo estudado foi possível atender a mais de 53% da especificação normativa.

No que se refere à espessura e rugosidade das películas de tintas, observa-se, conforme Tabela 2.7, que TR, TT e TA apresentaram valores muito próximos, sendo que TT apresentam as películas mais espessas e rugosas. Ao contrário de TM, que, devido à redução da granulometria das partículas de pigmento, apresentaram valores de espessura, rugosidade média e raiz quadrática média da rugosidade reduzidos à praticamente 50% dos valores encontrados nas outras amostras de tintas. Outra observação está relacionada à redução da espessura e da rugosidade das películas das tintas à medida que o teor de resina adicionado à mistura aumentou. Tal constatação pode ser notada também através das Figuras 2.5, 2.6, 2.7 e 2.8. Segundo Tiarks *et al.* (2003) e Rodriguez *et al.* (2004), quanto menor o teor de resina, a película de tinta tende a ser mais rugosa e permeável e, conseqüentemente, quanto maior o teor de resina, a película tende a ser mais lisa e semipermeável.

Com relação ao parâmetro estatístico desejabilidade, observa-se que, apesar do poder de cobertura e a resistência à abrasão apresentarem efeito antagônico, foi possível obter formulações que apresentaram valores de desejabilidade iguais a 1,00. Isso significa que as tintas produzidas a partir dessas formulações atendem, simultaneamente, aos requisitos de poder de cobertura e resistência a abrasão definidos pela ABNT NBR 15079:2011. De acordo com a Figura 2.9, é possível observar que no caso de TM, as formulações que apresentaram melhor desempenho foram aquelas com teores de resíduo na faixa de 65-68% e resina na faixa de 32-35%. Tais formulações apresentam poder de cobertura na faixa de 4,03-4,82 m²/L e resistência à abrasão entre 100,05 e 145,99, logo a desejabilidade delas é igual a 1,00. Já no caso de TA, a melhor formulação possui 73,95% de resíduo e 26,05% de resina. Essa composição apresenta poder de cobertura de 4,00 m²/L e resistência à abrasão de 99,77 ciclos, logo a desejabilidade também é próxima de 1,00.

Nos casos TR e TT, nenhuma das formulações atendeu as especificações mínimas de norma. A melhor formulação de TR é composta por 69,98% de resíduo e 30,02% de resina. Seu poder de cobertura é de 4,00 m²/L e a sua resistência à abrasão é de 71,56 ciclos, resultando em uma desejabilidade de 0,85. Por último, a melhor formulação de TT possui 72,30% de resíduo e 27,70% de resina, apresentando um poder de cobertura de 4,00 m²/L e uma resistência à abrasão de 41,23 ciclos (desejabilidade igual a 0,64). Observa-se que as melhores formulações de tintas à base de resíduo de granito em todos os casos estudados não apresentam problemas quanto à opacidade.

Figura 2.9- Gráfico de desejabilidade para as tintas produzidas.



Legenda: TR- tintas produzidas com o resíduo de granito não-móido; TM- tintas produzidas com o resíduo de granito móido; TT- tintas produzidas com o resíduo de granito não-móido e tampão citrato; TA- tintas produzidas com o resíduo de granito não-móido e solução de ácido sulfúrico.

Nota-se, por fim, que apenas as tintas látex PVA à base de resíduo de granito formuladas com o resíduo após processo de moagem ou que apresentaram adição de ácido sulfúrico foram capazes de atender às especificações mínimas da ABNT NBR 15079:2011, para a categoria de tintas econômicas. A utilização do resíduo de granito moído na composição das tintas além de melhorar as propriedades de desempenho do produto, ainda pode promover uma melhor capacidade de dispersão e suspensão dos pigmentos (Narayan e Raju, 2000). Em contrapartida, a utilização do ácido sulfúrico como aditivo regulador de pH, também resulta em tintas com desempenho satisfatório, além de permitir a utilização do resíduo de granito sem nenhum tratamento especial e necessitar de teores de resina reduzidos para se atingir os critérios mínimos estabelecidos por norma. Logo, trata-se de uma opção mais viável economicamente. Soma-se a isso o fato de que, na prática, o ácido sulfúrico pode ser substituído pelo bissulfato de sódio, que é, geralmente, utilizado para diminuir o pH de piscinas e apresenta maior facilidade de manipulação que o ácido sulfúrico concentrado.

4. CONCLUSÃO

Este estudo foi realizado para explorar o efeito da granulometria das partículas e do pH no desempenho de tintas látex PVA à base de resíduo de granito. Com base nos resultados dos ensaios experimentais, pode-se concluir:

- A redução da granulometria das partículas do resíduo de granito para um diâmetro médio de 5 μm promove o melhoramento do desempenho das tintas, em termos de poder de cobertura e resistência à abrasão. Isso se deve, possivelmente, ao maior empacotamento das partículas e à menor rugosidade da película de tinta, respectivamente.
- Uma das alternativas de regularização do pH na faixa de 4,5-5,5 foi com a utilização da solução tampão citrato. O emprego desse tampão nas tintas látex PVA à base de resíduo de granito não moído prejudica à resistência à abrasão do produto. Isso porque os íons citrato são adsorvidos sobre a superfície dos pigmentos, prejudicando, possivelmente, a adesão desses com a resina.
- Outra possibilidade de regularização do pH na faixa de trabalho definida foi com a utilização da solução aquosa de ácido sulfúrico a 1,8 mol/L. A utilização dessa solução nas tintas látex PVA à base de resíduo de granito não moído, apesar de

ter prejudicado o poder de cobertura, aumentou significativamente a resistência à abrasão. Isso ocorreu devido a maior estabilidade da resina PVA em decorrência do pH da solução estar próximo de 5,00.

- De acordo com a função estatística desejabilidade, as tintas com resíduo de granito moído que apresentam resíduo na faixa de 65-68% e resina PVA entre 32-35% atendem as especificações de poder de cobertura da tinta seca e resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva, definidas pela ABNT NBR 15079:2011, para a categoria de tinta econômica. As tintas à base de resíduo de granito não moído com adição da solução aquosa de ácido sulfúrico que apresentam 74% de resíduo e 26% de resina PVA também atendem à tais especificações.
- Os resultados obtidos nesse trabalho evidenciam que a redução da granulometria do resíduo de granito ou a adição de certos aditivos reguladores de pH, como o ácido sulfúrico, melhoram o desempenho das tintas látex PVA à base de pigmentos de resíduo de granito. Tais alterações na composição das tintas permitem que o produto atenda as especificações de desempenho impostas pelas normas brasileiras e atestam a possibilidade de utilização do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, N. M.; ABDEL-FATAH, H. T. M.; YOUSSEF, E. A. Corrosion studies on tailored Zn·Co aluminate/kaolin core-shell pigments in alkyd based paints. *Progress in Organic Coatings*, 73, p. 76–87, 2012.

AHMED, N. M.; MOHAMED, M. G.; MABROUK, M. R.; ELSHAMI, A.A. Novel anticorrosive pigments based on waste material for corrosion protection of reinforced concrete steel. *Construction and Building Materials*, 98, p. 388-396, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. ASTM D 3723-05 - Standard Test Method for Pigment Content of Water-Emulsion Paints by Low-Temperature Ashing. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 5849 – Tintas - Determinação de viscosidade pelo copo Ford. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 7181 – Solo – Análise granulométrica. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 14942 – Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação do poder de cobertura de tinta seca. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15078 – Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 15079 – Tintas para construção civil - Especificação dos requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais - Tinta látex nas cores claras. Rio de Janeiro, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, segunda edição, Campinas, SP, 2003.

CARDOSO, F. P.; ALVARENGA, R. C. S. S.; CARVALHO, A. F.; FONTES, M. P. F. Processos de produção e avaliação de requisitos de desempenho de tintas para a construção civil com pigmentos de solos. *Ambiente Construído*, 16 (4), p. 109-125, 2016a.

CARDOSO, F. P.; ALVARENGA, R. C. S. S.; CARVALHO, A. F.; MENDES, T. S. G. A influência da superfície específica e do teor de pigmentos de solos sobre o poder de cobertura de tintas para a construção civil. 16º SIACOT, 2016b.

CHENG, B.; LEI, M.; YU, J.; ZHAO, X. Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction. *Materials Letters*, 58, p. 1565– 1570, 2004.

CROLL, S. G.; TAYLOR, C. A. Hydrated alumina surface treatment on a titanium dioxide pigment: Changes at acidic and basic pH. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314, p. 531– 539, 2007.

DASHTIZADEH, A.; ABDOUSS, M.; MAHDAVI, H.; KHORASSANI, M. Acrylic coatings exhibiting improved hardness, solvent resistance and glossiness by using silica nanocomposites. *Applied Surface Science*, 257, p. 2118–2125, 2011.

DILLON, C. E.; LAGALANTE, A. F.; WOLBERS, R.C. Acrylic emulsion paint films: The effect of solution pH, conductivity, and ionic strength on film swelling and surfactant removal. *Journal Studies in Conservation*, 59, p. 52-62, 2014.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1997.

EWULONU, C. M.; IGWE, I. O.; ONYEAGORO, G. N. Synthesis and characterization of local clay-titanium dioxide core-shell extender pigments. *Journal of Coatings Technology and Research*, 13, p. 931-940, 2016.

FAZENDA, J. M. R. Tintas e vernizes: Ciência e tecnologia. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009, 1146 p.

GODINEZ, I. G.; DARNAULT, C. J. G. Aggregation and transport of nano-TiO₂ in saturated porous media: Effects of pH, surfactants and flow velocity. *Water Research*, 45, p. 839-851, 2011.

HOJAMBERDIEV, M.; EMINOV, A.; XU, Y. Utilization of muscovite granite waste in the manufacture of ceramic tiles. *Ceramics International*, 37, p. 871-876, 2011.

JESIONOWSKI, T. Preparation of colloidal silica from sodium metasilicate solution and sulphuric acid in emulsion medium. *Colloids and Surfaces A*. 190, p.153–165, 2001.

KAPTAY, G. On the size and shape dependence of the solubility of nano-particles in solutions. *International Journal of Pharmaceutics*, 430, p. 253–257, 2012.

- KARAKAS, F.; CELIK, M. S. Effect of quantity and size distribution of calcite filler on the quality of water borne paints. *Progress in Organic Coatings*, 74, p. 555-563, 2012.
- KARAKAS, F.; HASSAS, B. V.; CELIK, M.S. Effect of precipitated calcium carbonate additions on waterborne paints at different pigment volume concentrations. *Progress in Organic Coatings*, 83, p. 64-70, 2015.
- KHAN, M. N.; SARWAR, A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surface Review and Letters*, 14 (3), p. 461-469, 2007.
- LACKOVIC, K.; JOHNSON, B. B.; ANGOVE, M. J., WELLS, J. D. Modeling the adsorption of citric acid onto Muloorina illite and related clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, 49–59, 2003.
- LI, Y.; YU, H.; ZHENG, L.; WEN, J.; WU, C.; TAN, Y. Compressive strength of fly ash magnesium oxychloride cement containing granite wastes. *Construction and Building Materials*, 38, p. 1-7, 2013.
- MANOUDIS, P. N.; TSAKALOF, A.; KARAPANAGIOTIS, I.; ZUBURTUKUDIS, I.; PANAYIOTOU, C. Fabrication of super-hydrophobic surfaces for enhanced stone protection. *Surface and Coatings Technology*, 203, p. 1322–1328, 2009.
- MARIZ, I. F. A.; CAL, J. C.; LEIZA, J. R. Control of particle size distribution for the synthesis of small particle size high solids content latexes. *Polymer*, 51, p. 4044-4052, 2010
- MARIZ, I. F. A.; MILLICHAMP, I.S.; CAL, J. C.; LEIZA, J. R. High performance water-borne paints with high volume solids based on bimodal latexes. *Progress in Organic Coatings*, 68, p. 225–233, 2010.
- MENEZES, R. R.; FERREIRA, H. S.; NEVES, G. A.; LIRA, H. L.; FERREIRA, H. C. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (7), p.1149-1158, 2005.
- MENEZES, R. R.; MARQUES, L. N.; CAMPOS, L. A.; FERREIRA, H. S.; SANTANA, L. N. L.; NEVES, G. A. Use of statistical design to study the influence of CMC on the rheological properties of bentonite dispersions for water-based drilling fluids. *Applied Clay Science*, 49, p. 13–20, 2010.
- MIZUTANI, T.; ARAI, K.; MIYAMOTO, M.; KIMURA, Y. Application of silica-containing nano-composite emulsion to wall paint: A new environmentally safe paint of high performance. *Progress in Organic Coatings*, 55(3), p. 276-283, 2006.
- MUDUNKOTUWA, I. A.; GRASSIAN, V. H. Citric Acid Adsorption on TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspensions at Acidic and Circumneutral pH: Surface Coverage, Surface Speciation, and Its Impact on Nanoparticle-Nanoparticle Interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 132, p. 14986–14994, 2010.
- MURRAY, H. H. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17, 207–221, 2000.
- NARAYAN, R.; RAJU, K. V. S. N. The use of calcined clay as part replacement of titanium dioxide in latex paint formulations. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(5), p. 1029–1036, 2000.
- OLHERO, S. M.; FERREIRA, J. M. F. Influence of particle size distribution on rheology and particle packing of silica-based suspensions. *Powder Technology*, 139, p. 69– 75, 2004.

- OLIVEIRA, A. F. Avaliação de Sistemas Químicos – Equilíbrios Químicos em Solução. Editora UFV, aceito para publicação, 2018.
- RAMOS, T.; MATOS, A. M.; SCHMIDT, B.; RIO, J.; COUTINHO, J. S. Granitic quarry sludge waste in mortar: Effect on strength and durability. *Construction and Building Materials*, 47, p. 1001-1009, 2013.
- RAO, P. V.; BARAL, S. S. Experimental design of mixture for the anaerobic co-digestion of sewage sludge. *Chemical Engineering Journal*, 172, p. 977–986, 2011.
- RAWLE, A. The importance of particle sizing to the coatings industry Part 1: Particle size measurement. *Advances in Colour Science and Technology*, 5(1), p. 1-12, 2002.
- RODRIGUEZ, M. T.; GRACENEA, J. J.; SAURA, J. J.; SUAY, J. J. The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating Part II. Anticorrosion and economic properties. *Progress in Organic Coatings*, 50, p. 68–74, 2004.
- SAXENA, M.; DHIMOLE, L. K. Utilization and value addition of copper tailing as an extender for development of paints. *Journal of Hazardous Materials*, B129, p. 50-57, 2006.
- SCHIEWECK, A.; BOCK, M. C. Emissions from low-VOC and zero-VOC paints- Valuable alternatives to conventional formulations also for use in sensitive environments? *Building and Environment*, 85, p. 243-252, 2015.
- SHARMA, N. K.; KUMAR, P.; KUMAR, S.; THOMAS, B. S.; GUPTA, R. C. Properties of concrete containing polished granite waste as partial substitution of coarse aggregate. *Construction and Building Materials*, 151, p. 158-163, 2017.
- SILVA, J. M.; UEMOTO, K. L. Caracterização de tintas látex para construção civil: diagnóstico do mercado do estado de São Paulo. *Boletim Técnico*. SP: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2005.
- SINGH, S.; NAGAR, R.; AGRAWAL, V. A review on Properties of Sustainable Concrete using granite dust as replacement for river sand. *Journal of Cleaner Production*, 126, p. 74-87, 2016.
- SONG, J.; QIN, J.; QU, J.; SONG, Z.; ZHANG, W.; XUE, X.; SHI, Y.; ZHANG, T; JI, W.; ZHANG, R.; ZHANG, H.; ZHANG, Z.; WU, X. The effects of particle size distribution on the optical properties of titanium dioxide rutile pigments and their applications in cool non-white coatings. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 130, p. 42–50, 2014.
- SOUZA, A. J.; PINHEIRO, B. C. A.; HOLANDA J. N. F. Processing of floor tiles bearing ornamental rock-cutting waste. *Journal of Materials Processing Technology*, 210, p. 1898–1904, 2010.
- SUMA, K. K.; JACOB, S.; JOSEPH, R. Paint Formulation Using Water Based Binder and Property Studies. *Macromolecular Symposia*, 277, p. 144-151, 2009.
- TIARKS, F.; FRECHEN, T.; KIRSCH, S.; LEUNINGER, J.; MELAN, M.; PFAU, A.; RICHTER, F.; SCHULER, B.; ZHAO, C-L. Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints. *Progress in Organic Coatings*, 48, p. 140-152, 2003.
- TOLAYMAT, T. M.; EL BADAWY, A. M.; GENAIDY, A.; SCHECKEL, K. G.; LUXTON, T. P.; SUIDAN, M. An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Science of the Total Environment*, 408, p. 999–1006, 2010.

TORRES, P.; FERNANDES, H. R.; OLHERO, S.; FERREIRA, J. M. F. Incorporation of wastes from granite rock cutting and polishing industries to produce roof tiles. *Journal of the European Ceramic Society*, 29, p. 23-30, 2009.

VAN HAVEREN, J.; OOSTVEEN, E. A.; MICCICHE, F.; NOORDOVER, B. A. J.; KONING, C. E.; VAN BENTHEM, R. A. T. M.; FRISSEN A. E.; WEIJNEN J. G. J. Resins and additives for powder coatings and alkyd paints, based on renewable resources. *Journal of Coatings Technology and Research*, 4(2), p. 177-186, 2007.

VIJAYALAKSHMI, M.; SEKAR, A. S. S.; GANESH PRABHU, G. Strength and durability properties of concrete made with granite industry waste. *Construction and Building Materials*, 46, p. 1-7, 2013.

XIONG, J.; WANG, L.; BAI, Y.; ZHANG Y. Measuring the characteristic parameters of VOC emission from paints. *Building and Environment*, 66, p. 65-71, 2013.

ZHOU, S.; WU, L.; SUN, J.; SHEN, W. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. *Progress in Organic Coatings*, 45, 33-42, 2002.

WONASA –World Natural Stone Association, 2014. World Granite Production. Disponível em: <<http://www.wonasa.com/pages/report.html>>. Acesso em: 29 de dezembro de 2017.

YAMAK, H. B. Emulsion Polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. *Polymer Science*, chapter 2, 2013.

YUAN, J.; ZHOU, S.; GU, G; WU, L. Effect of the particle size of nanosilica on the performance of epoxy/silica composite coatings. *Journal of Materials Science*, 40, p. 3927-3932, 2005.

CONCLUSÕES GERAIS

1. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho investigou o potencial de utilização do resíduo de beneficiamento de rochas graníticas em tintas látex, pertencentes à categoria econômica, destinadas à construção civil.

Quando o resíduo de granito foi utilizado, como carga mineral, em tintas látex PVA à base de pigmentos de solo, observou-se um aumento no poder de cobertura e na resistência ao intemperismo das tintas à medida que o resíduo foi acrescentado à mistura. A baixa reatividade do resíduo permitiu a obtenção de misturas com elevados teores de sólidos, o que resultou em um incremento nas propriedades óticas das tintas, mantendo-se a viscosidade dentro da faixa considerada ideal para aplicabilidade do produto. Além disso, os altos percentuais de sílica presentes no resíduo, possivelmente, criaram uma barreira ao ataque das intemperes, aumentando a durabilidade das tintas em ambientes externos.

No que se refere à resistência à abrasão, a granulometria elevada e o pH alcalino do resíduo, provocaram o aumento da rugosidade do filme de tinta e a redução do índice de reatividade da resina PVA, respectivamente. Tais fatores prejudicaram a resistência à abrasão das tintas com adições de resíduo e impediram a obtenção de uma mistura que atendesse às especificações de poder de cobertura da tinta seca e resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva prescritas pela norma brasileira, para a categoria de tinta látex econômica. Entretanto, as melhores misturas obtidas foram aquelas que apresentavam altos teores de resíduo.

Tais descobertas motivaram a realização de um estudo adicional sobre a influência da granulometria das partículas e do pH no desempenho de tintas látex PVA à base de resíduo de granito. Observou-se que a redução da granulometria do resíduo, cujo D50 (diâmetro médio) passou de 10 μm para 5 μm , resultou no aumento do poder de cobertura e da resistência à abrasão das tintas. Isso ocorreu devido ao maior empacotamento das partículas e à redução da rugosidade do filme, respectivamente. Além disso, quando adicionou-se um regulador de pH à base de ácido sulfúrico à tinta látex PVA com resíduo de granito não moído, foi possível melhorar o desempenho da resina PVA e, assim, aumentar a resistência à abrasão das tintas. Essas alterações no processo de obtenção dos pigmentos ou na composição das misturas permitiram a

obtenção de tintas com qualidade técnica compatível com as prescrições da norma brasileira, para a categoria de tinta látex econômica.

Logo, entende-se que o resíduo de granito apresenta potencial de ser utilizado, como carga mineral, em tintas para a construção civil, quando o objetivo é melhorar as propriedades óticas, a resistência ao intemperismo e a resistência à abrasão do produto. Neste último caso, no entanto, o resíduo necessita de um tratamento especial. Constatase ainda que é possível a produção de tintas à base de pigmentos de resíduo de granito que atendem às especificações de poder de cobertura da tinta seca e resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva prescritas por norma, para a categoria de tinta látex econômica. Diante desse contexto, conclui-se que a utilização do resíduo de granito em tintas é uma nova alternativa de aproveitamento desse resíduo em materiais de construção. Sendo esta uma opção que permite reduzir os impactos causados pela deposição inadequada desse material no meio ambiente e possibilita a fabricação de produtos com bom desempenho e baixo custo.

2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros têm-se:

- Incorporação de outros resíduos industriais, que possam atuar como carga mineral, em tintas à base de pigmentos de solo.
- Influência do grau de moagem do resíduo de granito no desempenho das tintas.
- Influência do pH no desempenho de tintas látex PVA à base de resíduo de granito.
- Utilização de aditivos reguladores de pH que tenham potencial de melhoramento do desempenho das tintas látex PVA à base de resíduo de granito, e que apresentem baixo custo, acessibilidade e sejam inofensivos ao meio ambiente e aos seres humanos.
- Comparação das características do resíduo de granito com outras cargas minerais utilizadas pela indústria de tintas, tais como calcita e sílica.