

DEISE MARA GARCIA ALVES TRESSMANN

**APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE MÁRMORE COMO CARGA
MINERAL EM TINTAS À BASE DE SOLO E COMO PIGMENTO
ATIVO PARA FABRICAÇÃO DE TINTAS IMOBILIÁRIAS
ECONÔMICAS**

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
2019

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

T

Tressmann, Deise Mara Garcia Alves, 1986-
T799a Aplicação do resíduo de mármore como carga mineral em
2019 tintas à base de solo e como pigmento ativo para fabricação de
tintas imobiliárias econômicas / Deise Mara Garcia Alves
Tressmann. – Viçosa, MG, 2019.
 xiii, 81f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.
Referências bibliográficas: f. 73-81.

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

CDD 22 ed. 667.29

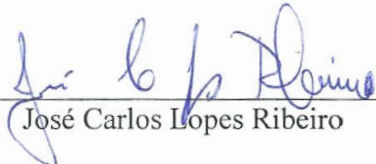
DEISE MARA GARCIA ALVES TRESSMANN

**APLICAÇÃO DO RESÍDUO DE MÁRMORE COMO CARGA
MINERAL EM TINTAS À BASE DE SOLO E COMO PIGMENTO
ATIVO PARA FABRICAÇÃO DE TINTAS IMOBILIÁRIAS
ECONÔMICAS**


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: 15 de fevereiro de 2019.


Anor Fiorini de Carvalho


José Carlos Lopes Ribeiro


Gustavo de Castro Xavier


Leonardo Gonçalves Pedroti
(Orientador)

*“A mente que se abre a
uma nova ideia jamais voltará
ao seu tamanho original”
(Albert Einstein)*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Jeová Deus, dador da vida, Criador do universo e das leis que o regem, que quer que nos deleitemos com o aprendizado delas e "como são profundas as riquezas, a sabedoria e o conhecimento de Deus!" (Rom. 11:33).

Agradeço também ao meu orientador Professor Leonardo Pedroti pela orientação preciosa, pelos ensinamentos e por estar sempre presente e disponível ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Anôr de Carvalho, meu coorientador, pelas experiências compartilhadas do Projeto Cores da Terra, pelos equipamentos e livros que tanto me ajudaram nesta pesquisa.

Ao Professor José Carlos Ribeiro, também coorientador deste estudo, pelas importantes sugestões.

Ao Professor André Fernando pelos ensinamentos na área de química.

Ao Professor José Ivo pelos conhecimentos transmitidos na área de estatística.

Ao Professor Acelino Alfnas pela ajuda no desenvolvimento dos ensaios microbiológicos.

Aos Professores do DEC, em especial aqueles que de alguma forma estiveram presentes nesta fase da minha formação. Meus sinceros agradecimentos aos professores Antônio Tibiriçá, Eduardo Marques, José Luiz, Reginaldo Carneiro e Rita de Cássia (*in memoriam*).

Ao doutorando Fernando Cardoso pela ajuda no esclarecimento de dúvidas e pelas valiosas sugestões.

À mestre Márcia Salgado pela experiência compartilhada e pela importante contribuição durante o desenvolvimento desta pesquisa.

Agradeço aos colegas do DEC pela amizade e ótima convivência, em especial ao André, Beatryz, Jaqueline, João Vitor e Wellington.

Às estagiárias Camila Starling e Livia Meriguis pelo companheirismo e auxílio na execução dos ensaios.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais de Construção e de Geotecnia pela ajuda prática.

Aos colegas da FAF, em especial aos Professores Márcio Campos e Carlos Augusto pelo incentivo e palavras animadoras.

Agradeço também em especial ao meu marido Ricardo pelo amor, dedicação, apoio inestimável e companheirismo em todos os momentos.

Aos meus pais Abel e Delza pelos ensinamentos, amor, incentivo e por serem âncora e refrigério em todos os momentos. À minha irmã Karina pelo carinho e companhia edificante.

Aos meus amigos queridos Gabriel e Neuza, que mesmo distantes, sempre se fizeram presentes, demonstrando muito carinho e incentivo. Também a outros amigos preciosos ao longo dessa jornada como Emília, Lúcia, Flávia, Valdecir, Eduardo, Renata e Zita, que sempre foram fonte de muito apoio e encorajamento.

Enfim, agradeço a todas as pessoas e instituições, em especial à UFV, que contribuíram para tornar possível o desenvolvimento desta pesquisa.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	vii
LISTA DE FIGURAS.....	viii
LISTA DE TABELAS	xi
RESUMO.....	xii
ABSTRACT.....	xiii
INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos	3
1.2. Justificativa e relevância do tema	3
1.3. Estrutura da dissertação.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Considerações gerais.....	6
2.2. Resíduo de mármore	6
2.3. O solo como pigmento nas tintas	8
2.4. Tintas látex para pintura imobiliária	9
2.4.1. Composição das tintas látex	10
2.4.1.1. Pigmentos	10
2.4.1.2. Resinas	11
2.4.1.3. Solventes	12
2.4.1.4. Aditivos	13
2.4.2. Propriedades das tintas	14
2.4.2.1. PVC.....	14
2.4.2.2. Teor de sólidos	14
2.4.2.3. Viscosidade	15
2.4.2.4. pH.....	16
2.4.2.5. Padrões de cores	17
2.4.3. Desempenho das tintas imobiliárias	18
2.4.4. Degradação das tintas e da pintura	20

2.4.5.	Princípios de formulação	22
2.4.5.1.	Experimento de misturas	23
2.4.6.	Processo de fabricação	24
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	26
3.1.	Materiais.....	26
3.2.	Pigmentos.....	28
3.2.1.	Procedimentos para preparação dos pigmentos.....	28
3.2.2.	Caracterização dos pigmentos	29
3.3.	Tintas.....	29
3.3.1.	Formulação das tintas	29
3.3.2.	Produção das tintas	32
3.3.3.	Caracterização das amostras de tintas	34
3.3.4.	Avaliação do desempenho das tintas.....	34
3.4.	Formulações ideais.....	35
3.4.1.	Análises estatísticas	35
3.4.2.	Caracterização dos pigmentos e análises microscópicas.....	36
3.5.	Avaliação da durabilidade das tintas.....	36
3.5.1.	Análises microbiológicas	37
3.5.2.	Resistência ao intemperismo	37
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1.	Caracterização dos pigmentos.....	39
4.2.	Caracterização das amostras	43
4.3.	Desempenho das tintas.....	49
4.4.	Formulações ideais.....	55
4.5.	Avaliação da durabilidade das tintas.....	60
5.	CONCLUSÕES.....	70
5.1.	Sugestões para trabalhos futuros.....	72
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
B	brilho
BDA	batata-dextrose-ágar
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
CMYK	<i>Cyan, Magenta, Yellow e Black</i>
COVs	compostos orgânicos voláteis
DRX	difração de raios X
DVE	delineamento em vértice extremo
FRX	fluorescência de raios X
HSB	<i>Hue, Saturation e Brightness</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IR	índice de refração
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma Brasileira
PC	poder de cobertura
PRM	pigmento de resíduo de mármore
PS	pigmento de solo
PSA	pigmento de solo amarelo
PSV	pigmento de solo vermelho
PVA	poliacetato de vinila
<i>PVC</i>	<i>pigment volume concentration</i>
RA	resistência à abrasão
RGB	<i>Red, Green, Blue</i>
RP	resina pura
rpm	rotação por minuto
TS	teor de sólidos
UV	ultravioleta
Vp	volume do pigmento e/ou carga
Vv	volume do veículo sólido (resina)
ΔE	delta-E

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efeito do pH na carga superficial da caulinita e do carbonato de cálcio.....	16
Figura 2. Relações pigmento-resina-solvente na região de design experimental.	23
Figura 3. Fluxograma das etapas do trabalho.	26
Figura 4. Coleta dos materiais base para produção dos pigmentos: a) resíduo de mármore após a saída do filtro-prensa; b) amostras dos tipos de solo.	27
Figura 5. Preparação dos pigmentos: a) secagem ao ar; b) detalhe do disco <i>Cowles</i> ..	28
Figura 6. Representação das combinações entre as proporções dos componentes das tintas planejadas pelo DVE.....	31
Figura 7. Utilização do copo Ford: a) montagem; b) preenchimento total concomitante ao bloqueio do escoamento; c) marcação do tempo de escoamento.....	31
Figura 8. Sequência executiva do processo de produção das tintas.	32
Figura 9. Produção das tintas: a) disco dispersor em movimento; b) etapas do processo de produção com respectivos equipamentos.....	33
Figura 10. Amostra 11 da tinta aplicada nas Cartelas BYK ref. PA 2811 com 1, 2 e 3 demãos respectivamente.	34
Figura 11. Cartelas de PVC após o ensaio de resistência à abrasão: a) Amostra de tinta 11; b) Amostra de tinta 13.	35
Figura 12. Ensaio de resistência ao intemperismo com a utilização de 26 quadros, com 3 demãos de cada amostra de tinta, posicionados em um painel fixo.	38
Figura 13. Distribuição granulométrica dos pigmentos de resíduo de mármore e de solos.	39
Figura 14. Resultado da análise de DRX dos pigmentos: a) Pigmento de resíduo de mármore; b) Pigmento de solo vermelho; c) Pigmento de solo amarelo.	41
Figura 15. Morfologia dos pigmentos com aumento de 5000 vezes: a) Pigmento de resíduo de mármore; b) Pigmento de solo vermelho; c) Pigmento de solo amarelo. ...	42
Figura 16. Gráficos para o PRM e/ou PSA: a) Traço de resposta para o TS b) Superfície de resposta para o TS em função das proporções dos componentes..	45
Figura 17. Gráficos para o PRM e/ou PSV: a) Traço de resposta para o TS b) Superfície de resposta para o TS em função das proporções dos componentes..	45

Figura 18. Gráficos para o PRM e/ou PSA: a) Traço de resposta para o pH b) Superfície de resposta para o pH em função das proporções dos componentes.....	46
Figura 19. Gráficos para o PRM e/ou PSV: a) Traço de resposta para o pH b) Superfície de resposta para o pH em função das proporções dos componentes.....	47
Figura 20. Padrão espectral das cores produzidas com PRM e/ou PSA, analisadas de acordo com o padrão CMYK no software <i>Photoshop</i> ®.....	47
Figura 21. Padrão espectral das cores produzidas com PRM e/ou PSV, analisadas de acordo com o padrão CMYK no software <i>Photoshop</i> ®.....	48
Figura 22. Gráficos para o PRM e/ou PSA: a) Traço de resposta para o PC b) Superfície de resposta para o PC em função das proporções dos componentes, definidas entre 0 e 1.....	50
Figura 23. Gráficos para o PRM e/ou PSV: a) Traço de resposta para o PC b) Superfície de resposta para o P em função das proporções dos componentes, definidas entre 0 e 1.....	51
Figura 24. Gráficos para o PRM e/ou PSA: a) Traço de resposta para a RA b) Superfície de resposta para a RA em função das proporções dos componentes, definidas entre 0 e 1.....	53
Figura 25. Gráficos para o PRM e/ou PSV: a) Traço de resposta para a RA b) Superfície de resposta para a RA em função das proporções dos componentes, definidas entre 0 e 1.....	53
Figura 26. Gráficos de desejabilidade para as tintas de PRM e/ou PSA e de PRM e/ou PSV respectivamente.	55
Figura 27. Curvas de distribuição granulométrica das amostras mais desejáveis: a) PRM e/ou PSA; b) PRM e/ou PSV.....	56
Figura 28. Perfis das tintas de PRM e/ou PSA para determinação da espessura da película e avaliação da rugosidade, de acordo com as numerações em cada amostra..	57
Figura 29. Perfis das tintas de PRM e/ou PSV para determinação da espessura da película e avaliação da rugosidade, de acordo com as numerações em cada amostra..	58
Figura 30. MEV das tintas mais desejáveis para o PSA e PSA com PRM (Mag.= 3000 X): a) Amostra 2, apenas PSA; b) Amostra 7, com valores médios de PSA, PRM; c)	

Amostra 9, com 0,175 PSA e 0,575 PRM em massa; d) Amostra 10, com 0,175 PSA e 0,475 PRM em massa.	58
Figura 31. MEV das tintas mais desejáveis para o PSV e PSV com PRM (Mag.= 3000 X): a) Amostra 2, apenas PSV; b) Amostra 7, com valores médios de PSV, PRM; c) Amostra 9, com 0,175 PSV e 0,575 PRM em massa; d) Amostra 10, com 0,175 PSV e 0,475 PRM em massa.	59
Figura 32. MEV do filme final das tintas ideais de PRM como pigmento exclusivo (Mag.= 3000 X): a) Amostra 12; b) Amostra 13.	60
Figura 33. Imagens do fungo tipo <i>Aspergillus</i> sp., presente nas amostras de tintas de PRM e de PSA: a) Crescimento de colônias fúngicas em meio de cultura BDA; b) Conidióforo contendo conídios de <i>Aspergillus</i> sp.	61
Figura 34. Placas contendo meio de cultura 523 com crescimento bacteriano, nas tintas de PSA.	61
Figura 35. Resultado do ensaio de intemperismo para as tintas de PRM, PSA e PSV, com a máxima quantidade de pigmentos (80% em massa), em função do tempo de exposição em semanas.	62
Figura 36. Resultados do ensaio de resistência ao intemperismo após seis meses de exposição e remoção das placas galvanizadas que protegiam parcialmente as películas das amostras de tinta.	62
Figura 37. Resultado do ensaio de intemperismo para as tintas de PSA e PSV, com pigmento de solo apenas, em função do tempo de exposição em semanas.	65
Figura 38. Tintas à base de solo vermelho após 26 semanas de exposição com acréscimos progressivos no percentual de PRM.	66
Figura 39. Resultado do ensaio de intemperismo para as amostras ideais, em função do tempo de exposição em semanas.	66
Figura 40. Gráficos do traço de resposta para o Delta-E: a) PRM e/ou PSA; b) PRM e/ou PSV.	68
Figura 41. Gráficos de superfície resposta tridimensionais para o Delta-E: a) PRM e/ou PSA; b) PRM e/ou PSV.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Índice de refração (IR) do meio comum para as tintas e de alguns pigmentos e cargas utilizados na sua formulação.....	11
Tabela 2. Limites mínimos dos critérios de desempenho para tintas látex.....	18
Tabela 3. Requisitos básicos para o crescimento de fungos e bactérias.....	21
Tabela 4. Classes de tintas látex e suas características.....	22
Tabela 5. Formulações em massa para as tintas definidas no Minitab® 17.....	30
Tabela 6. Composições das tintas produzidas à base de PRM e de PS.....	33
Tabela 7. Caracterização física e química dos pigmentos.....	40
Tabela 8. Resultados da análise de FRX dos pigmentos de resíduo de mármore e solos.....	40
Tabela 9. Teor de sólidos, pH e proporções correspondentes a cada componente das amostras de tinta.....	43
Tabela 10. Equações de regressões da superfície de resposta válidas para o teor de sólidos (TS).....	44
Tabela 11. Equações de regressões válidas para o pH.....	46
Tabela 12. Poder de cobertura (PC), resistência à abrasão (RA) e PVC de tintas produzidas com pigmento de resíduo de mármore (PRM) e solos amarelo (PSA) e vermelho (PSV).....	49
Tabela 13. Equações de regressões válidas para o poder de cobertura (PC).....	49
Tabela 14. Equações de regressão válidas para a resistência à abrasão (RA).....	52
Tabela 15. Espessura e rugosidade das películas das tintas selecionadas.....	57
Tabela 17. Informações meteorológicas registradas pela Estação Meteorológica de Observação de Superfície Automática na região do ensaio.....	63
Tabela 18. Diferença de cor das amostras quantificada pelo delta-E e análise das manifestações patológicas.....	63
Tabela 19. Equações de regressão válidas para a diferença de cor delta-E.....	67

RESUMO

TRESSMANN, Deise Mara Garcia Alves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2019. **Aplicação do resíduo de mármore como carga mineral em tintas à base de solo e como pigmento ativo para fabricação de tintas imobiliárias econômicas**. Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti.

Produzir tintas com resíduos e com solos é uma maneira eficiente de contribuir para o desenvolvimento sustentável e de reduzir custos no acabamento e proteção das construções. Apesar dos inúmeros estudos relacionados às tintas à base de solo, ainda persistem algumas limitações técnicas que precisam ser superadas. Além disso, não foram encontradas na literatura pesquisas sobre o emprego do resíduo de mármore como pigmento ativo ou inerte na produção de tintas, embora esse resíduo apresente diversas propriedades e constituintes básicos pertinentes. Assim, o presente trabalho teve como objetivos avaliar se a utilização do resíduo de mármore como pigmento ativo em tintas imobiliárias possibilita o desenvolvimento de um produto que atenda às especificações normativas e se o desempenho das tintas produzidas à base de solos pode ser melhorado com a incorporação do resíduo de mármore como carga mineral. As amostras foram formuladas com base no planejamento de misturas em rede simplex, tendo como componentes: pigmento de resíduo de mármore (PRM), pigmento de solo (PS) e resina de poliacetato de vinila (PVA). A quantidade de água variou em função da faixa de viscosidade ideal para aplicação da tinta. As formulações foram analisadas quanto ao poder de cobertura (PC), resistência à abrasão (RA), ataque microbiológico e resistência ao intemperismo. Os resultados mostraram que, para as tintas produzidas com o PRM como pigmento ativo, o desempenho prescrito pela ABNT NBR 15079:2011 foi alcançado a partir de um percentual de 30% de resina em solução. Além disso, a adição do PRM às tintas à base de PS proporcionou um filme com maior PC e, aliado à elevação do teor de resina, aumentou a RA das amostras. Cinco formulações atenderam as especificações normativas de desempenho de PC e de RA simultaneamente. Os percentuais em massa foram os seguintes: 0,3 PVA e 0,7 PRM; e 0,4 PVA e 0,6 PRM, com PRM como pigmento único; 0,25 PVA, 0,175 PSA e 0,575 PRM; e 0,35 PVA, 0,175 PSA e 0,475 PRM, de PSA e PRM; e 0,25 PVA, 0,175 PSV e 0,575 PRM, de PSV e PRM. O ensaio de resistência ao intemperismo demonstrou que acréscimos de PRM na formulação das tintas contribuíram para o aumento da durabilidade da pintura e maior estabilidade fotolítica. Assim, os resultados obtidos indicam que o resíduo de mármore, como pigmento ativo ou carga mineral, é uma alternativa promissora para fabricação de tintas imobiliárias.

ABSTRACT

TRESSMANN, Deise Mara Garcia Alves, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2019. **Application of marble residue as a mineral filler in soil-based paints and as an active pigment for the manufacture of economical paints.** Adviser: Leonardo Gonçalves Pedroti.

Producing paint with residue and soil is an efficient way to contribute to the sustainable development and to reduce costs with building finish and protection. Although many studies related to paint made from soil are available, there still are some technical limitations that need to be overcome. Moreover, we have not found in the literature researches regarding the use of marble residue as an active or inert pigment on paint production, although this residue has diverse properties and basic constituent parts that are pertinent. Therefore, the aim only of this study was to evaluate if the use of marble residues as an active pigment in paints enables the development of a product that attends the normative specifications and if the performance of paints made of soil can be improved with the incorporation of marble residue as mineral filler. The samples were formulated based on the mixture planning in simplex network, with the following components: marble residue pigment (PRM), soil pigment (PS) and polyvinyl acetate resin (PVA). The amount of water varied according to the ideal viscosity for the paint application. The formulations were analyzed in terms of hiding power (PC), abrasion resistance, microbiological attack and weathering resistance. The results pointed that for the paints produced with PRM as an active pigment, the prescribed performance of the ABNT NBR 15079:2011 was reached from a percentage of 30% of resin in the solution. Moreover, the addition of PRM on paints made from soil pigment provided a film with higher PC and, combined with the elevation of resin content, the RA of the samples were also higher. Five formulations attended the normative specifications of PC and RA developments simultaneously. The percentages by mass were: 0.3 PVA and 0.7 PRM; and 0.4 PVA and 0.6 PRM, with PRM as the single pigment; 0.25 PVA, 0.175 PSA and 0.575 PRM; and 0.35 PVA, 0.175 PSA and 0.475 PRM, of PSA and PRM; and 0.25 PVA, 0.175 PSV and 0.575 PRM, of PSV and PRM. The test of weathering resistance demonstrated that adding PRM to the paint formulations contribute to a higher durability of the paint and greater photolytic stability. Therefore, the results of this study indicate that marble residue, as an active pigment or mineral filler, is a promising alternative for paint manufacture.

O crescimento econômico aliado à responsabilidade ambiental e social é um tema cada vez mais discutido pelos diversos setores produtivos e também serve de base para numerosas pesquisas científicas. Em especial o crescimento industrial tem aumentado o consumo de recursos naturais não renováveis e até mesmo levado ao esgotamento de alguns desses recursos (TUNC, 2019). Adicionalmente, muitos resíduos são gerados e esses podem causar inúmeros impactos negativos ao meio ambiente.

A indústria de beneficiamento do mármore, que é uma das subcategorias mais importantes do setor de mineração, especialmente nos últimos anos, também tem demonstrado um grande crescimento. O volume de refugo gerado pode chegar a 50% do volume de todos os blocos de mármore processados. E, de acordo com Demirel e Alyamaç (2018), a indústria de mármore é um dos setores que mais produz resíduos de matérias-primas. A maior parte desse material é lançada em aterros e apresenta grave potencial de contaminação ambiental e riscos à saúde (RANA *et al.*, 2016). A aplicação desses subprodutos, portanto, pode resultar em ganho econômico e social e mitigar os impactos ambientais, ainda mais com a diminuição na extração de matéria prima.

A indústria da construção, segundo Demirel e Alyamaç (2018), é o setor com o maior potencial de utilização do resíduo de mármore. Estudos indicam que esse subproduto pode ser incorporado em diferentes materiais de construção, com resultados positivos, como em tijolos (SABOYA *et al.*, 2007), na produção de cimentos (AWOL, 2011), concreto (HEBHOUUB *et al.*, 2011), blocos para pavimentação (GENCEL *et al.*, 2012), argamassa colante (BUYUKSAGIS *et al.*, 2017), blocos para alvenaria (DE SOUZA *et al.*, 2017), pó de calcita de alto brilho para enchimentos (LU *et al.*, 2018), e ainda em adições em concreto para a proteção de vergalhões à corrosão (TAJI *et al.* 2019), dentre outros.

O resíduo de mármore também apresenta uma composição básica que sugere sua aplicabilidade como pigmento em tintas. Segundo Awol (2011), o carbonato de cálcio (CaCO₃) é a carga mineral mais utilizada na produção de tintas. Esse componente é um dos principais constituintes das rochas carbonáticas e, por consequência, do resíduo de mármore. Algumas propriedades que podem ser potencializadas nas tintas pelo

carbonato de cálcio são: alvura, opacidade, características mecânicas e estabilidade da dispersão (KARAKAS e ÇELIK, 2012). Apesar das inúmeras vantagens desse material, não foram encontrados na literatura estudos sobre a utilização do resíduo de mármore como pigmento para a fabricação de tintas.

Conforme Fazenda (2005), a tinta pode ser considerada o produto industrial mais efetivo atendendo o binômio custo-benefício. Nesse aspecto, a pintura imobiliária representa a parcela de maior impacto visual da obra, confere acabamento, decoração, proteção e ainda pode contribuir para o conforto térmico. Entretanto, numa abordagem holística do sistema de pintura, considerando sua vida útil, a periodicidade das repinturas e seu processo de fabricação, nota-se que a tinta é um produto de alto impacto econômico para o usuário e para o meio ambiente, o que indica a necessidade de novas técnicas, mais sustentáveis e de baixo custo, para sua produção (LATIF *et al.*, 2017).

Acrescentam-se ainda preocupações com o fator social, ou seja, disponibilizar produtos que melhorem o desempenho e a durabilidade da edificação para a população de baixa renda, bem como aperfeiçoar técnicas apropriáveis por essas populações, reconhecidas como tecnologias sociais. Alguns esforços nesse sentido podem ser observados, como o Projeto Cores da Terra, iniciado na Universidade Federal de Viçosa em 2005, que buscou o aprimoramento das tintas que utilizam solo como pigmento ativo e, mais recentemente, as pesquisas de Cardoso *et al.* (2016a) e Lopes (2018). O uso do solo para fabricação de tintas é uma solução econômica e ecológica, considerando, por exemplo, a vasta disponibilidade desse material, e a não emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs), que é uma grande preocupação da indústria de tintas (KWAAMBWA, 2013). No entanto, em nenhuma das formulações de tintas à base de solo pesquisadas na literatura até o momento atendeu-se simultaneamente às especificações de poder de cobertura e de resistência à abrasão conforme a ABNT NBR 15079:2011, o que demonstra a necessidade de mais estudos na área.

Assim, esse estudo pretende responder às seguintes perguntas: A utilização do resíduo de mármore como pigmento ativo em tintas possibilita o desenvolvimento de um produto que atenda às especificações normativas? O desempenho das tintas produzidas à base de solo pode ser melhorado com a incorporação do resíduo de mármore como carga mineral?

1.1. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é avaliar o potencial de aplicação do resíduo de mármore como pigmento ativo em tintas imobiliárias e como carga mineral nas tintas à base de solo.

Os objetivos específicos são:

- Obter a caracterização física, química, mineralógica e morfológica dos pigmentos para formular as tintas com concentrações adequadas dos componentes e para avaliar como essas propriedades interferem no desempenho final do produto.
- Produzir amostras de tintas a partir do delineamento experimental de misturas em rede simplex, caracterizá-las com a determinação do teor de sólidos, do pH e do padrão de cores e avaliar o desempenho das mesmas segundo o poder de cobertura da tinta seca e a resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva.
- Compreender a influência do resíduo de mármore no desempenho das tintas por meio da análise microscópica da forma da película nas formulações ideais da tinta.
- Avaliar a durabilidade das tintas a partir da análise microbiológica e da exposição das amostras ao intemperismo.

1.2. Justificativa e relevância do tema

A aplicação dos resíduos de rochas ornamentais carbonáticas na indústria da construção tem sido alvo de várias pesquisas científicas. Esse interesse está ligado à redução dos custos dos processos, a grande disponibilidade desse resíduo e a preservação do meio ambiente e da saúde humana.

A produção mundial de rochas ornamentais e de revestimento vem crescendo rapidamente, sobretudo nos últimos anos, e em 2017 totalizou 145 milhões de toneladas, de acordo com a Associação Brasileira da Indústria de Rochas Ornamentais ABIROCHAS (2018). O mármore representa 50% dessa produção mundial (THAKUR *et al.*, 2018). O Brasil, que ficou em quarto lugar no ranking mundial, produziu mais de 9 milhões de toneladas de rochas de revestimento apenas em 2017, sendo 2 milhões de toneladas referentes a mármore e afins (ABIROCHAS, 2018). E essa indústria gera um grande volume de resíduos. De acordo com Rana *et al.* (2016), o desperdício representa de 30 a 50% do volume total dos blocos processados, perfazendo milhões de toneladas

de resíduos produzidos todo ano. Grande parte desse rejeito é descartada em aterros sanitários e tanques de decantação e podem causar sérios problemas ambientais.

Os aterros com os resíduos das indústrias de rocha ornamental são compostos basicamente por mármore em pó. Este subproduto, depois de seco ao ar, torna-se um pó fino que pode ser facilmente inalado pelo ser humano e por animais, e foi indicado como responsável por causar doenças pulmonares graves entre as pessoas próximas dos locais de deposição. Outros problemas originados pela deposição do resíduo de mármore no ambiente são: aumento excessivo da alcalinidade do solo, com consequente redução da fertilidade; diminuição da porosidade e da permeabilidade da camada superficial do solo; contaminação do reservatório de águas subterrâneas e problemas de drenagem superficial (THAKUR *et al.*, 2018). Além disso, a disposição desses resíduos representa uma carga econômica adicional para as empresas de rochas ornamentais (CAREDDU e MARRAS, 2015).

A utilização desse material na produção de tintas pode contribuir para mitigar esses impactos econômicos, sociais e ambientais. Além disso, o resíduo de mármore é constituído principalmente por CaCO_3 e possui propriedades que permitem sua utilização na fabricação de tintas (DEMIREL e ALYAMAÇ, 2018). Diversos estudos já foram desenvolvidos para extrair o carbonato de cálcio puro a partir do resíduo de mármore, para aplicação como enchimento, principalmente na indústria de papel (EL-SHERBINY *et al.*, 2015; ERDOGAN e EKEN, 2017; LU *et al.*, 2018). Porém, em todos esses casos o processamento é sofisticado e em sua maioria envolvem a emissão de gases de efeito estufa.

Assim, neste trabalho buscou-se avaliar a viabilidade do uso do resíduo de mármore, recuperado da serragem do bloco e processamento da polpa, também chamado de lodo de mármore, como pigmento, em vez de CaCO_3 comercial. Além disso, objetivou-se aprimorar o desempenho das tintas à base de solos, e, ao mesmo tempo, atender aos requisitos de uma tecnologia social, de maneira que o processo de produção possa ser replicado facilmente.

1.3. Estrutura da dissertação

Com o intuito de cumprir os objetivos propostos, o presente trabalho foi estruturado cinco capítulos, sendo um introdutório já apresentado e mais os quatro que se seguem.

No capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica, com o embasamento teórico e técnico para o desenvolvimento desta pesquisa.

No capítulo 3 aponta-se os materiais e equipamentos utilizados, a metodologia dos ensaios experimentais e a descrição dos procedimentos empregados, de acordo com a bibliografia técnica e as diretrizes das normas vigentes.

No capítulo 4 são mostrados os resultados obtidos para os pigmentos e referentes às tintas manufaturadas, as análises estatísticas e de microscopia das formulações ideais, bem como a interpretação e discussão desses resultados.

Por fim, no capítulo 5 aborda-se as conclusões do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

2.1. Considerações gerais

O desenvolvimento sustentável na construção civil tem como pressupostos a busca e adequação de soluções que reflitam na diminuição de custos, no desempenho dos produtos e na redução dos impactos negativos ao meio ambiente. Fatores como a concorrência acirrada, regulamentos ambientais rigorosos e consumidores atentos às questões ambientais têm exercido pressão no setor (ROYLANCE, M. e ROYLANCE, D., 2013).

Nesse contexto, também cresce a demanda por sistemas de revestimentos aprimorados, especialmente concebidos para minimizar as perdas e incentivar a recuperação e o reaproveitamento de resíduos (KWAAMBWA, 2013).

Várias pesquisas foram conduzidas com o intuito de avaliar o emprego de resíduos na indústria de tintas. Os refugos de diferentes processos industriais já foram estudados: da extração do cobre (SAXENA e DHIMOLE, 2006), do acabamento do aço inoxidável (LEGODI e WAAL, 2007), da produção de ferro silício e de silício metálico (AHMED *et al.*, 2015), resultantes da mineração de minério de ferro (GALVÃO *et al.*, 2018) e do beneficiamento do granito (LOPES, 2018).

Segundo Awol (2011), o carbonato de cálcio (CaCO_3) é a carga mineral mais utilizada na produção de tintas e é um dos principais componentes das rochas carbonáticas e por consequência do resíduo de mármore, o que demonstra a potencialidade desse resíduo para produção de tintas.

2.2. Resíduo de mármore

Os mármore são pedras naturais originadas da recristalização do calcário sob alta temperatura e pressão. É constituído predominantemente por calcita (CaCO_3) e comercialmente refere-se às pedras carbonáticas que podem ser processadas e polidas para fins decorativos. Dois tipos de material residual são originados do processo de corte e polimento: peças quebradas e pasta. Os restos quebrados, em geral, são armazenados nas fábricas para uso em diferentes setores. A lama ou pasta consiste no

pó do mármore misturado com a água. Essa lama é o principal resíduo do beneficiamento do mármore, e, após ser desidratada, segue para a deposição na natureza de forma controlada ou não (DEMIREL e ALYAMAÇ, 2018).

Diversas pesquisas indicam que esse resíduo pode ser eliminado da natureza e utilizado para melhorar as propriedades dos materiais de construção e para a redução de seus custos. Por exemplo, Saboya *et al.* (2007) incorporaram o resíduo de mármore na argila para a fabricação de tijolos. Os experimentos demonstraram que o uso de 15% de resíduo de mármore, como matéria-prima da cerâmica vermelha, foi a melhor proporção para a fabricação de tijolos em escala industrial. A resistência do corpo cerâmico aumentou com o acréscimo ideal de resíduo e ainda, em temperatura de queima acima de 950°C, os resultados demonstraram que é possível um aumento na taxa de incorporação do resíduo sem perda de qualidade para o tijolo.

Awol (2011) analisou a influência da substituição percentual do cimento pelo resíduo de mármore nas propriedades da pasta de cimento. De acordo com a pesquisa, a resistência à compressão da pasta de cimento com 5% de pó de mármore é comparável à resistência da pasta com 100% de cimento Portland.

Hebhoub *et al.* (2011) utilizaram o resíduo de mármore como agregado para o concreto. Os resultados indicaram que a substituição de agregados naturais por resíduo de mármore, em percentuais de 25%, 50% e 75%, foi favorável para a resistência do concreto.

Em blocos de pavimentação, Gencil *et al.* (2012), substituíram o agregado pelo resíduo de mármore em até 40%. A resistência à compressão foi satisfatória. A durabilidade e a resistência dos blocos ao desgaste abrasivo e ao ciclo de congelamento e descongelamento aumentaram.

Estudou-se também o uso de pó de mármore residual em argamassa colante. Os resultados encontrados em todos os experimentos demonstraram a viabilidade da utilização do resíduo de mármore nesse produto. Os requisitos normativos foram atendidos em todos os percentuais analisados, inclusive com 100% de acréscimo em relação aos outros componentes da mistura (BUYUKSAGIS *et al.* 2017).

De Souza *et al.* (2017) estudaram a aplicação do resíduo de mármore na produção de um material compósito para fabricação de blocos de alvenaria. A formulação mais eficiente em termos de resistência mecânica e térmica foi preparada com o seguinte traço: 1:2:1:1, sendo cimento:areia:isopor:mármore e granito em pó, mais água. A resistência mecânica desses blocos foi maior que a especificação

normativa e o valor da resistência térmica alcançada também superou os resultados do bloco convencional.

LU *et al.* (2018) produziram pó de calcita de alto brilho a partir do resíduo de mármore com tratamento hidrotérmico alcalino. O pó de calcita apresentou um brilho até 95% maior a partir do tratamento hidrotérmico na solução alcalina. Os mecanismos se mostraram promissores para produção industrial.

Taji *et al.* (2019) incorporaram resíduo de mármore em concreto para a proteção de vergalhões à corrosão. Os resultados indicaram que o uso de 10% de granito e 10% de pó de mármore, em vez de cimento, aumenta a resistência à corrosão do aço em vergalhões embutidos no concreto.

Na construção civil, além da aplicação de resíduos, outras soluções têm sido pesquisadas e aprimoradas para promover o desenvolvimento sustentável. Um exemplo é a fabricação de tintas de solos, que é uma matéria-prima abundante e de baixo impacto.

2.3. O solo como pigmento nas tintas

Os pigmentos mais antigos utilizados pela humanidade para o revestimento de superfícies são os pigmentos de solo (HRADIL *et al.*, 2003).

Os constituintes do solo possuem características importantes para as formulações de tinta. O óxido de ferro, por exemplo, presente em vários tipos de solo, é muito utilizado na indústria de tintas atualmente. Pigmentos de óxido de ferro natural possuem baixo custo, variedade de cores e conferem proteção ao veículo da degradação da luz e do intemperismo ácido e álcalis. Em alguns casos esse pigmento também promove proteção contra a passagem de umidade até o substrato (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003; FAZENDA, 2005).

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de aprimorar e difundir a técnica de fabricação de tintas utilizando os solos como pigmentos, processo que é especialmente importante para comunidades de baixa renda.

O projeto Cores da Terra, criado em 2005 na Universidade Federal de Viçosa, resgatou e aperfeiçoou a tradicional técnica de pintura à base de solo, conhecida como barreado. Para contornar um dos principais problemas que levou ao desuso da técnica original, a saber, a falta de aderência da tinta ao substrato, sugeriu-se a utilização de cola de amido ou cola branca à base de PVA como adesivo, esta última sendo mais resistente ao intemperismo (CARVALHO *et al.*, 2009).

Cardoso (2015) prosseguiu com a pesquisa a partir da utilização de partículas menores de solo e com o disco *Cowles* aperfeiçoado para a fabricação de tintas. Foram realizados testes para a determinação da dosagem ideal do veículo e avaliou-se o atendimento aos requisitos normativos para a tinta látex, de acordo com a ABNT NBR 15079:2011. As misturas constituídas por pigmento de solo, água, PVA, solução de NaOH e álcool etílico apresentaram-se como alternativas promissoras de tecnologia social.

Outros trabalhos também foram desenvolvidos acerca do mesmo tema. Faria (2015) submeteu tintas à base de solo a testes de envelhecimento acelerado. De acordo com os resultados, as tintas naturais requerem maior reparo e repinturas ao longo de sua vida útil em comparação com as tintas industrializadas. Entretanto, a pequena variação de cor e os benefícios ambientais e sociais apontaram para a viabilidade do seu uso na construção civil.

Leite *et al.* (2016) avaliaram e desenvolveram o processo de produção de tintas à base de argila, hidróxido de sódio e amido. Os resultados demonstram uma ótima relação custo/benefício do material considerando as avaliações técnicas, econômicas e ambientais.

Lopes (2018) utilizou o resíduo de granito como carga mineral na fabricação de tintas à base de solo. Verificou-se que as tintas à base de solo possuem melhor poder de cobertura com a utilização do resíduo de granito como carga inerte.

2.4. Tintas látex para pintura imobiliária

A tinta, que é basicamente uma composição de pigmentos em um aglomerante, deve apresentar uma suspensão estável de partículas enquanto líquida e, quando aplicada em uma superfície, deve formar um filme contínuo o mais rápido possível (LI *et al.*, 2014). Como resultado do processo de cura da tinta, forma-se no substrato uma película fina, porém sólida e aderente, que cumpre várias funções, dentre elas pode-se citar: proteção do substrato, acabamento, decoração, sanitização, refletividade e distribuição da luz e calor.

O termo pintura é utilizado para designar o serviço de aplicação da tinta e o resultado dessa aplicação. Na pintura imobiliária predominam as tintas látex, que são tintas produzidas à base de emulsões de resinas termoplásticas em água. Nessas tintas, a formação da película acontece por meio da coalescência, após a evaporação da água. Esse fenômeno físico acontece devido à tensão superficial e à ação de forças capilares.

Ocorre então a aproximação das partículas do ligante e a formação de um filme contínuo (FAZENDA, 2005).

No que diz respeito ao impacto ambiental, as pinturas de látex à base de água são vantajosas e vêm ganhando uma cota crescente do mercado por reduzirem a emissão de compostos orgânicos voláteis (MARIZ *et al.*, 2010). Entretanto, muitos parâmetros que determinam a qualidade da tinta, como permeabilidade, poder de cobertura, adesão entre a tinta e o substrato, bem como a resistência à abrasão, à radiação ultravioleta (UV) e à alcalinidade, dependem diretamente dos seus constituintes básicos.

2.4.1. Composição das tintas látex

Os componentes básicos da tinta são pigmentos, resina, solventes e aditivos.

2.4.1.1. Pigmentos

Os pigmentos são partículas sólidas, de tamanho coloidal, que conferem cor, opacidade e propriedades mecânicas às tintas, também não reagem com o veículo e devem ser praticamente insolúveis. A dispersão ou distribuição homogênea dessas partículas na tinta é fundamental para a qualidade da película. Essa dispersão é afetada diretamente pelo formato e tamanho dos pigmentos, por sua estrutura química e concentração na tinta (STUIVER e BARKEMA, 2010).

Os pigmentos compreendem uma enorme variedade de compostos químicos, com diferentes características. As classificações mais comuns são relacionadas à sua origem e função. Conforme a origem podem ser divididos em orgânicos ou inorgânicos (minerais), e de acordo com sua função, em ativos ou inertes (cargas). Os pigmentos orgânicos, em geral, apresentam um poder de tingimento muito maior. Os inorgânicos, por sua vez, possuem alta opacidade e, de acordo com Karakas *et al.* (2011), representam de 20 a 50% das partículas presentes na formulação das tintas à base de água, sendo os mais utilizados dióxido de titânio (TiO₂), calcita e minerais de argila.

Os pigmentos inertes podem ser chamados de cargas, extensores, espessantes ou espaçadores. A carga mais utilizada nas tintas atualmente é o carbonato de cálcio (CaCO₃), na forma moída ou precipitada. Seu uso melhora as propriedades mecânicas, físicas e ópticas do filme, além de baratear o custo da tinta (AWOL, 2011).

O poder de cobertura, que é a capacidade de um revestimento obliterar a superfície, na tinta está diretamente relacionado com o índice de refração (IR) dos pigmentos. Esse índice mede a capacidade de uma substância de curvar a luz. Além disso, o efeito opacificante é proporcional à diferença entre o índice de refração do

pigmento e do meio em que está disperso. O IR médios das resinas utilizadas nas tintas é 1,5 e o IR de diferentes pigmentos e cargas são apresentados na Tabela 1 (ABEL, 1999).

Tabela 1. Índice de refração (IR) do meio comum para as tintas e de alguns pigmentos e cargas utilizados na sua formulação.

Meio	IR	Pigmentos ou cargas	IR
Ar	1	Carbonato de cálcio	1,58
		Argila (silicato de alumínio)	1,56
Água	1,33	Silicato de magnésio	1,55
		Sulfato de bário	1,64
Resinas	1,4 - 1,6	Óxido de zinco	2,01
		Dióxido de titânio (anatase)	2,55

Fonte: Adaptado de Abel (1999).

Outra importante propriedade dos pigmentos é a solidez à luz. Esse é um aspecto diretamente relacionado com a sua suscetibilidade ao desbotamento e, portanto com sua durabilidade. A luz do sol contém radiações com vários níveis de energia, sendo a radiação ultravioleta (UV) a mais agressiva para as moléculas de um pigmento e por consequência para as tintas. O desbotamento ocorre com a quebra de ligações químicas nos pigmentos, causadas pela radiação UV. Essa agressão será tanto mais intensa quanto mais desprotegida estiverem os pigmentos pela resina na camada de tinta (FAZENDA, 2005).

2.4.1.2. Resinas

As resinas, também denominadas ligantes ou veículos não voláteis, formam a película final da tinta, aderente à superfície, agregando pigmentos e aditivos. Segundo Mariz *et al.* (2010), o ligante é o principal responsável por importantes propriedades da tinta como adesão, dureza, flexibilidade, resistência à abrasão e à alcalinidade. E, de acordo com Lin e Chen (2017), os ligantes mais utilizados na formulação de tintas para o mercado imobiliário são produzidos a base de emulsões acrílicas e vinílicas.

As resinas de poliacetato de vinila (PVA), que são as de interesse para esta pesquisa, além de permitirem o uso da água como solvente e contribuir para o meio ambiente, são mais baratas e mais fáceis de obter que as resinas acrílicas. Além disso, possibilitam a formulação de revestimentos com boa resistência a soluções salinas, ao intemperismo provocado pela chuva e à radiação UV; e permitem a formação de películas flexíveis. As emulsões baseadas em acetato de vinila, entretanto, apresentam menor resistência à alcalinidade, com baixa estabilidade hidrolítica, mas ao mesmo

tempo, nessas condições favorecem o contato do polímero com o pigmento (FAZENDA, 2005; SUMA *et al.* 2009; YAMAK, 2013 e LI *et al.*, 2014).

É digno de nota também que a resina PVA, por causa da densidade eletrônica do grupo carboxila (-COOH), apresenta facilidade de adsorção e de interação e principalmente com pigmentos que apresentam cargas positivas na dispersão, que é o caso do carbonato de cálcio na maioria das tintas (LIN e CHAN, 2012; KARAKAS *et al.*, 2015).

2.4.1.3. Solventes

Os solventes, diluentes e/ou dispersantes têm como requisitos principais nas formulações de tintas a solvência e a evaporação. Eles são adicionados para diminuir a viscosidade da mistura e facilitar sua aplicação; para controlar o fluxo da tinta no substrato, melhorar seu nivelamento, e para produzir um filme fino, liso e satisfatório. Ademais, são voláteis e não constituem a película sólida do revestimento. Segundo Silva (2014) os principais solventes utilizados na fabricação de tintas são: alcoóis, cetonas, éteres, ésteres, hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos e a água, que é um solvente universal.

A escolha do solvente depende basicamente da natureza da resina, da volatilidade desejada, do seu custo e, mais recentemente, da pressão ambiental. Uma demanda crescente no mercado é a utilização da água como solvente na formulação das tintas, principalmente devido à toxicidade elevada dos outros solventes para os seres humanos e para o meio ambiente, com alta emissão de COVs (MARIZ *et al.*, 2010).

A emissão de COVs na atmosfera tem muitas implicações ambientais, especialmente por provocarem a diminuição da concentração de ozônio na estratosfera, dando origem ao aumento da radiação UV. Como consequência do aumento da intensidade de luz UV na troposfera, tem-se o aumento da incidência de cânceres de pele. Além disso, a combinação de COVs, óxidos de nitrogênio e radiação UV forma o ozônio troposférico, que é muito nocivo à saúde e ao meio ambiente. O efeito estufa, causado principalmente pelo aumento da concentração de dióxido de carbono na atmosfera, também é exacerbado por alguns COVs, além de inúmeras outras implicações (LAMBOURNE, 1999).

Além da menor toxicidade e de reduzir a poluição do meio ambiente, as tintas à base de água apresentam, em comparação com formulações à base de outros solventes, menor inflamabilidade, baixo custo, maior vida útil, baixo odor e uma menor

probabilidade de reagir com o substrato. As principais características inferiores são a capacidade de nivelamento, a tenacidade e o tempo em aberto (LI *et al.*, 2014).

Cabe discutir também sobre o poder do solvente ou solvência. A dissolução de uma resina em um líquido é governada pela magnitude das forças intermoleculares que existem entre as moléculas do líquido e da resina. Existem três tipos de força intermolecular: dispersão, forças polares e ligação de hidrogênio. Essas últimas são responsáveis por propriedades fundamentais como a miscibilidade, a solvência e a tensão superficial. E, de acordo com Lambourne (1999), a alta tensão superficial da água, por causa de suas ligações de hidrogênio, pode criar problemas com o escoamento da tinta, aumentando seus defeitos superficiais.

Além disso, a água, que é capaz de dissolver inúmeras substâncias, nas tintas PVA atua como dispersante. Muitas formulações bem sucedidas são dispersões, não soluções, por permitirem a formação de misturas com alto teor de sólidos. Apesar da água não compor a película sólida da pintura, ela pode contribuir para melhorar a qualidade desta película, ao passo que favorece a umectação das partículas do pigmento pelo veículo. Essa característica é ainda mais acentuada com o uso de algumas substâncias denominadas aditivos, que desestabilizam a força de coesão do solvente e produzem interfaces estáveis entre a resina e a água (FAZENDA, 2005).

2.4.1.4. Aditivos

São substâncias adicionadas às tintas para melhorar seu desempenho. Por exemplo, os agentes surfactantes ou tensoativos são utilizados para proporcionar uma melhor umectação das partículas do pigmento. E, de acordo com Fazenda (2005) também são importantes para as resinas empregadas em tintas aquosas, ao passo que atuam como emulsificantes nas reações de polimerização e pós-polimerização.

Outros exemplos de aditivos são: dispersantes, que evitam a floculação do pigmento e promovem a estabilização de sua dispersão por repulsão eletrostática ao passo que fortalecem as cargas dos pigmentos; espessantes, que melhoram a viscosidade da tinta; desaerantes, para evitar a formação de bolhas de ar ou destruí-las; coalescentes, que favorecem a composição de uma película contínua e contribuem para a pigmentação do revestimento; e modificadores de reologia, que facilitam a aplicação da tinta e a formação de um filme com nivelamento adequado (MORENO *et al.*, 2015).

Outra importante classe de aditivos são os agentes de preservação, que podem ser os biocidas, também conhecidos como fungicidas ou bactericidas, e os estabilizantes de ultravioleta. Os biocidas tem como função a eliminação de microorganismos que

podem atacar a tinta úmida ou o seu filme seco. Os estabilizantes de ultravioleta, por sua vez, podem agir absorvendo os raios UV e os convertendo em energia térmica ou neutralizando os radicais formados durante a exposição da pintura às intempéries.

A durabilidade da pintura relaciona-se, portanto, com o seu desempenho no decorrer do tempo. E esse desempenho é diretamente afetado pelas propriedades e características da tinta. Algumas das propriedades físicas e químicas mais importantes das tintas látex são *PVC* (*pigment volume concentration*), teor de sólidos, pH, viscosidade e o controle da cor (SUMA *et al.*, 2009).

2.4.2. Propriedades das tintas

2.4.2.1. *PVC*

O *PVC* (*pigment volume concentration*) é um parâmetro que expressa a fração (ou porcentagem) do volume do pigmento e/ou cargas no volume total de sólidos do filme de tinta seca.

A película final da tinta é mais rugosa, fosca e permeável para valores de *PVC* mais altos. Para sistemas que requerem alto brilho, como uma tinta brilhante, é necessário um *PVC* baixo, com percentuais menores que 20%, enquanto que, para uma tinta fosca, os percentuais podem variar de 45% a 80%, e ainda os primers podem ter um *PVC* chegando a 90%. Tintas formuladas com valores de *PVC* muito altos não têm resina suficiente para preencher os vazios e envolver todos os pigmentos, o que resulta em um filme poroso, irregular e opaco (ABEL, 1999).

A capacidade da tinta de obstruir a passagem de luz visível também está diretamente relacionada ao *PVC* do sistema. Segundo Fazenda (2005), a opacidade tende a subir com o aumento do *PVC*, até determinado limite. E, em tintas com altíssimos *PVC*, sem resina o suficiente para preencher os espaços entre as partículas dos pigmentos, ocorre à formação da interface ar/pigmento que proporciona maior opacidade à tinta. Graystone (1999) afirma que 50% da opacidade de uma tinta fosca comercial pode ser atribuída à presença de pequenos poros que dispersam a luz.

2.4.2.2. Teor de sólidos

Um sistema com alto teor de sólidos (TS) é desejável para a maioria das formulações. Em sistemas à base de água significa que menos tinta úmida deve ser aplicada para se obter uma boa cobertura, e a secagem é mais rápida (MARIZ *et al.*, 2010). As vantagens do elevado TS em tintas à base de solventes orgânicos, além das

descritas acima, estão associadas a menores emissões de COVs, considerando que menos solvente é necessário nas formulações (BENTLEY, 1999).

Partículas com diferentes granulometrias podem melhorar o empacotamento do filme da tinta e possibilitar a formação de misturas com alto teor de sólidos e ao mesmo tempo com baixa viscosidade. Palomino *et al.* (2008) afirmam que misturas de partículas esféricas, com diâmetros variados, formam embalagens mais densas do que partículas de diâmetro único, enquanto partículas com arestas acentuadas podem facilitar a floculação e aumentar a viscosidade da mistura.

O processo de dispersão dos pigmentos também é importante para se conseguir produzir tintas com maior teor de sólidos e baixa viscosidade. Neste caso, os aglomerados e agregados de partículas de pigmentos devem ser bem decompostos, de forma a garantir a umidificação completa de sua superfície pelo meio da tinta. As propriedades químicas e físicas das partículas também são importantes nesse processo, por exemplo, o carbonato de cálcio natural, demanda menos resina para sua umidificação em comparação com outras cargas minerais (STRIVENS, 1999).

Muitos autores demonstram também que quando o tamanho das partículas da mistura é relativamente grande, mais partículas podem se dispersar no meio, formando uma suspensão com teor de sólidos elevados (HAO e RIMAN, 2006; MARIZ *et al.*, 2010; BOKE, 2013).

2.4.2.3. Viscosidade

A viscosidade de um líquido relaciona-se com sua resistência ao escoamento. Os aspectos reológicos podem ser analisados por meio de expressões matemáticas, que descrevem os fenômenos sem relacioná-los às suas causas; ou mediante ao comportamento mecânico observado segundo a composição do material. O método mais frequente empregado para a medição da viscosidade das tintas, que tem um comportamento não newtoniano, baseia-se no fluxo através de um tubo capilar. As características de aplicação da tinta como escorrimento, uniformidade, nivelamento e espessura estão relacionados à viscosidade (PILEGGI *et al.*, 2000; FAZENDA, 2005).

A viscosidade da tinta deve ser conhecida e controlada, garantindo a reprodutibilidade do processo e o desempenho do produto. Essa propriedade reológica está diretamente relacionada às forças de repulsão e atração entre as partículas, ao teor de sólidos da mistura e à distribuição granulométrica e área superficial das partículas. Strivens (1999) afirma que em função da complexidade dos sistemas é difícil fazer uma

previsão das propriedades reológicas da tinta, que pode ser controlada por diferentes fatores, de acordo com as características dos componentes da suspensão.

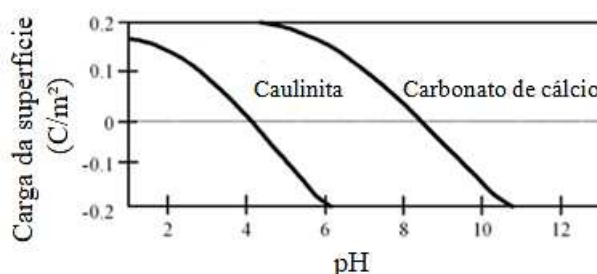
Segundo Li (2014), os polímeros são importantes para controlar as propriedades reológicas das tintas. Quanto aos solventes, a viscosidade ideal de aplicação da tinta pode ser conseguida com a quantidade correta desse componente (STRIVENS, 1999). Em se tratando dos pigmentos, de acordo com Palomino *et al.* (2008), em sistemas com baixo teor de sólidos, as interações eletrostáticas influenciam predominantemente na reologia das misturas, enquanto a granulometria das partículas e o seu empacotamento governam os sistemas com altos teores de sólidos. Por exemplo, um sistema de partículas eficientemente empacotado requer menos líquido para preencher vazios, e alcançar a viscosidade ideal em comparação com um sistema análogo de partículas mal empacotadas.

2.4.2.4. pH

O comportamento das tintas é devido em parte às forças elétricas entre partículas, que são definidas em parte pelo pH do fluido circundante (KARAKAS e CELIK, 2018). O pH de misturas de soluções depende do pH e da capacidade tamponante efetiva dessas. Capacidade tamponante (ou força do tampão) se refere à quantidade de ácido ou base forte necessária para que ocorra uma variação de pH pré-definida. Esse parâmetro depende de várias variáveis, principalmente o pH, pKa's e concentração dos sistemas ácido-base de Bronsted na solução (OLIVEIRA, 2009).

A Figura 1 ilustra como o pH afeta a variação das cargas das partículas de dois pigmentos minerais, comumente utilizados na indústria de tintas.

Figura 1. Efeito do pH na carga superficial da caulinita e do carbonato de cálcio.



Fonte: Palomino *et al.*, 2008.

Observa-se que em condições de pH neutro, as faces das partículas de caulinita têm carga negativa, enquanto as partículas de CaCO_3 têm uma carga positiva. Essas propriedades são aplicáveis para os minerais em água deionizada e mudam quando outras espécies estão presentes na solução, mas em particular, a caulinita e o carbonato

de cálcio apresentam diferentes características de carga de superfície como uma função do pH (PALOMINO *et al.*, 2008). E essa diferença de carga afeta especialmente a dispersão dos pigmentos nas tintas (KARAKAS *et al.* 2011, 2015; LAGALY e DÉKÁNY, 2013).

Ainda mais, nas tintas, o aumento do pH aumenta a solubilidade de alguns polímeros, como o PVA, ao passo que expõe os grupos hidroxilas e propicia a interação com a água, contribuindo para propriedades reológicas e mecânicas da tinta (YAMAK, 2013; LI *et al.*, 2014).

2.4.2.5. Padrões de cores

As cores são fundamentais na pintura, pois afetam as sensações humanas, modificam a percepção de superfície e ainda podem contribuir para o desempenho térmico das edificações. As cores claras, por exemplo, produzem a sensação de ambientes maiores, por permitirem uma melhor distribuição da luz; e ainda podem atenuar o ganho de calor para o ambiente, de acordo com a refletância à radiação solar, principalmente na região do infravermelho (EISEMAN, 2003; AUGUSTIN *et al.*, 2009; SILVA, 2014).

A cor é determinada a partir das características da fonte de luz, da refletância do revestimento para o comprimento de onda específico de determinada região do espectro solar visível e pelo agente observador. Por isso, de acordo com Bullett (1999), o controle de cores deve basear-se principalmente em medições físicas, ainda que essas medidas e suas interpretações se relacionem com as respostas de observadores visuais. Dois sistemas comuns para as mensurações espectrais de cores são o CMYK (*Cyan, Magenta, Yellow e Black*) e o RGB (*Red, Green, Blue*).

O sistema RGB funciona a partir da mistura de cores (luz) aditivas e é utilizado nos monitores e televisores para reproduzir as cores do espectro visível. A cor é mensurada numa escala que varia de 0 a 255 para cada um dos componentes vermelho, verde e azul que a formam. O branco é formado quando se tem o maior valor nos três casos. Esse sistema também é utilizado para o reconhecimento das variações de tonalidade no método delta-E (ΔE). O ΔE representa a diferença de distância euclidiana entre os espectros de um RGB e é mensurado de 0 a 100. Esse método é adotado pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE), pois é o que melhor se aproxima da percepção de cor pelo olho humano (GALVÃO *et al.*, 2018).

O sistema CMYK é formado pelas cores secundárias do RGB e utiliza o processo substrativo de mistura de cores (pigmentos). As medições variam de 0 a 100.

Quando o valor de cada componente, ciano (C), magenta (M), amarelo (Y) e preto (K) é 0, o resultado é o branco. Esse é o padrão utilizado nos sistemas de impressão e produção das tintas, e é indicado como modelo mais preciso para reprodução de cores do espectro visível (ROSI *et al.*, 2018).

2.4.3. Desempenho das tintas imobiliárias

A ABNT NBR 15079:2011 estabelece os critérios mínimos de desempenho para as tintas utilizadas na construção civil, conforme a Tabela 2. A tinta pode enquadrar-se em três categorias, de acordo com o desempenho apresentado ao ser submetida aos ensaios normalizados.

Tabela 2. Limites mínimos dos critérios de desempenho para 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	4,0	5,0	6,0
Poder de Cobertura de Tinta Úmida	NBR 14943	%	55,0	85,0	90,0
Resistência à Abrasão Úmida sem Pasta Abrasiva	NBR 15078	Ciclos	100,0	-	-
Resistência à Abrasão Úmida com Pasta Abrasiva	NBR 14940	Ciclos	-	40,0	100,0

Fonte: adaptado da ABNT NBR 15079:2011.

De acordo com o relatório divulgado pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO), apenas 47% das tintas comerciais látex imobiliárias, da categoria econômica, atenderam simultaneamente aos limites de poder de cobertura e resistência à abrasão especificados (BORGES *et al.*, 2008).

O poder de cobertura ou opacidade do filme da tinta relaciona-se com a capacidade do filme em absorver e/ou espalhar a luz. Quando um feixe de luz atinge a interface da pintura, parte da luz é refletida e o restante percorre o filme da tinta, com mudança de direção (refração). Essa luz refratada é parcialmente absorvida pelo meio, mas principalmente encontra partículas onde é espalhada, absorvida ou transmitida em várias proporções. A dispersão da luz pelo pigmento depende do seu tamanho em relação ao comprimento de onda da luz e da relação entre seu índice de refração e o meio. Quanto maior a diferença entre o índice de refração do pigmento e o do meio, maior o ângulo de deflexão do feixe luminoso e menor a possibilidade da luz de atingir

o substrato, assim a tinta cobre de forma mais eficiente a superfície em que é aplicada (FAZENDA, 2005).

Pigmentos com cores escuras, como negros e azuis profundos, absorvem mais luz e cobrem mais as superfícies que os de cores mais claras. No outro extremo, pigmentos brancos não absorvem quase nenhuma luz, mas a sua capacidade de dispersão da luz aliada a uma concentração suficientemente alta, pode garantir a cobertura do substrato a ser revestido (BULLETT, 1999).

Bullett (1999) ainda destaca que, ao passo que o tamanho das partículas aumenta, a capacidade de dispersar a luz aumenta até um máximo e então começa a diminuir. Essa capacidade de espalhar a luz aumenta o poder de cobertura do pigmento. Para máxima opacidade, o tamanho de partícula desejado é aproximadamente metade do comprimento de onda dominante. Segundo Doroszkowski (1999) e Karakas *et al.* (2015) quando os pigmentos extensores estão bem dispersos na tinta, sua opacidade aumenta, e ainda, a distribuição do tamanho das partículas e a forma e estrutura dos pigmentos também tem papéis significativos no poder de cobertura, pois afetam o seu empacotamento no filme da tinta.

O segundo parâmetro de desempenho para tintas é a resistência à abrasão (RA), que é definida como a capacidade da película de suportar a progressiva remoção mediante fricção, raspagem ou erosão. Essa característica afeta diretamente o desgaste do sistema de pintura ao longo do tempo.

Dentre todos os componentes da tinta, o principal responsável pela resistência à abrasão é o ligante, que é tanto mais eficiente quanto mais envolver as partículas dos pigmentos no filme da tinta. Em consequência disso, a resistência à abrasão diminui quando se aumenta o valor do *PVC*. Este resultado é esperado porque misturas com baixo *PVC* tem quantidade suficiente de resina para manter as partículas de pigmento fortemente ligadas (MARIZ *et al.* 2010; KARAKAS e CELIK, 2012; ALVAREZ e PAULIS, 2017).

Outro fator importante para a RA é a distribuição uniforme dos pigmentos dentro da matriz polimérica e uma forte adesão de interface entre a matriz e os pigmentos. Para tanto, é importante avaliar as interações partícula-partícula e partícula-polímero. Neste contexto, segundo Karakas *et al.* (2011), a dispersão das partículas devido a sua carga elétrica de superfície, que por sua vez relaciona-se com o pH da tinta, pode aumentar a sua interação com os segmentos de polímero na dispersão e incrementar a resistência à abrasão.

O pigmento inerte pode contribuir para o aumento da RA. Estudos de Avella *et al.* (2001) demonstraram que o carbonato de cálcio melhorou a RA das tintas porque suportou parte da carga aplicada ao revestimento, considerando que o CaCO_3 possui alta rigidez, e também porque estavam bem dispersos na solução junto com boa adesão interfacial com o polímero. Izgin *et al.* (2013) também relatou que os enchimentos de CaCO_3 têm um alto módulo de elasticidade e exibem interação interfacial com filmes poliméricos.

A forma da partícula e sua estrutura também interferem nessa propriedade de desempenho. Kelly e Hutchings (2001) demonstraram que partículas arredondadas de calcita apresentaram menor abrasividade que a sílica, material com características angulares. E nenhum efeito foi observado em relação ao tamanho da partícula.

2.4.4. Degradação das tintas e da pintura

A degradação da pintura imobiliária, de forma a comprometer suas funções decorativas e protetoras, pode ocorrer principalmente a partir da atuação da radiação UV, da chuva e do ataque de microorganismos.

As radiações na faixa do ultravioleta são as mais destrutivas dentre as provenientes da luz solar para a pintura. O dano depende do tempo de exposição, da energia e densidade da radiação e da adesão do revestimento (FAZENDA, 2005).

A energia do fóton da radiação UV inicia uma ampla variedade de alterações químicas nas resinas. E, para induzir essas mudanças químicas, o fóton deve primeiro ser absorvido pelo material e dar início ao processo de oxidação fotolítica. Os radicais formados nesse processo se decompõem por mecanismos que causam a cisão da cadeia polimérica e produzem a deterioração (ROYLANCE M. e ROYLANCE D., 2013).

A radiação ultravioleta também é a mais enérgica e a mais destrutiva para as moléculas do pigmento. Eles podem sofrer mudança de cor ou estruturais ao serem submetidos à radiação intensa. Esses processos envolvem reações fotoquímicas em que o pigmento pode sofrer mudanças químicas ou atuar como um catalisador. De acordo com Buxbaum e Pfaff (2008) outros fatores afetam à resistência dessas partículas à luz, como sua composição química, estrutura, defeitos, formato, tamanho e concentração na tinta. Os pigmentos mais afetados, segundo Abel (1999), são os pigmentos orgânicos.

Os pigmentos inorgânicos, de acordo com Buxbaum e Pfaff (2008), são quimicamente muito estáveis e também são classificados como tendo as colorações mais estáveis. Por isso, além dos aditivos, diversos enchimentos e cargas podem ser utilizados para favorecer a solidez da pintura à luz, ou seja, para minimizar seu

desbotamento e reduzir e até evitar a oxidação fotolítica do ligante. Diversos pigmentos inorgânicos absorvem a radiação UV e dissipam a energia do fóton, evitando a alteração química da resina e preservando a pintura. Dentre eles pode-se citar o óxido de ferro natural e o carbonato de cálcio associado ao TiO₂ ou Fe₂O₃ (ABEL, 1999; FAZENDA, 2005; TAO *et al.* 2015; FERREIRA *et al.*, 2010).

A chuva também pode atuar em conjunto com a oxidação foto-iniciada produzindo a erosão da película de tinta, ao passo que lava a camada da superfície fragilizada e expõe o novo material a incidência da luz solar direta. Ainda conforme Buxbaum e Pfaff (2008), a chuva, em conjunto como a radiação UV e o oxigênio atmosférico, formam raios radioativos, que podem deteriorar o revestimento.

O ataque de microorganismos é outro possível mecanismo de degradação, que pode acontecer tanto no filme seco como na tinta enlatada. A contaminação pode ocorrer durante o processo de fabricação, porém, na maioria dos casos, segundo Fazenda (2005) os microorganismos estão presentes na água e na própria matéria-prima. Os principais grupos que deterioram a tinta, conforme com Obidi *et al.*, (2009) são fungos e bactérias, que dependem de alguns requisitos para seu crescimento (Tabela 3).

Tabela 3. Requisitos básicos para o crescimento de fungos e bactérias.

Meio	Bactérias	Fungos
Luz solar	Não	Não
Oxigênio	Aeróbias Anaeróbias	Sim
pH	2 a 13	Meio ácido
Nutrientes	Orgânicos	Carbono orgânico
	Inorgânicos	Nitrogênio Minerais
Temperatura	Larga faixa	20 a 50 °C
Água	Sim	Umidade

Fonte: Adaptado de Fazenda (2005).

As bactérias que comumente atacam as tintas e os fungos são organismos heterotróficos, dependem de matéria-orgânica pré-formada como fonte de carbono celular e energia. Entretanto, em alguns casos o próprio veículo das tintas aquosas pode servir de nutriente.

De acordo com Opperman e Gull (1984), as principais bactérias que degradam as tintas são as *psudonomas*, *aerobacter*, *flavobacterium*, *escherichia proteus* e *bacillus* sp. Os problemas mais comuns para as tintas à base de água, associados com a atividade bacteriana, segundo DEY *et al.* (2004), são perda de viscosidade, mau cheiro, gaseificação, descoloração, mudança no pH e deformação das embalagens.

Os fungos, por sua vez, não crescem em latas fechadas, mas agem no filme seco da pintura, formando uma superfície de coloração preta, marrom, cinza, dentre outras, e ainda podem provocar fendas e deslocamentos. De acordo com Roylance M. e Roylance D. (2013), o crescimento de espécies microbianas em um material polimérico requer a presença de umidade no substrato. Os fungos que mais destroem a película da tinta, conforme Grant *et al.* (1994), são o *aspergillus niger*, *penicillium*, *mucor*, *cladosporium* e *alternaria*.

A ação antimicrobiana pode ocorrer mediante o uso de biocidas, com a remoção periódica por lavagem e esterilização e com tratamentos aplicados no substrato.

2.4.5. Princípios de formulação

Formular as tintas envolve basicamente o processo de escolha das matérias-primas, análise de suas interações e definição das melhores proporções entre esses componentes. O intuito é o alcance de características de desempenho que se manifestam desde o armazenamento da tinta até a durabilidade do filme no substrato. Outros fatores-chave para formulação dos revestimentos são o tipo de acabamento esperado, o local de aplicação, as prescrições normativas e o custo do produto final.

O processo de formulação das tintas é mais eficaz quando a priori se avalia as dosagens mais utilizadas, de forma a orientar a seleção dos componentes e o design experimental. Em uma formulação característica de tinta à base de água, as proporções de sólidos, resina e pigmentos podem ser observadas na Tabela 4, de acordo com Silva e Uemoto (2005).

Tabela 4. Classes de tintas látex e suas características.

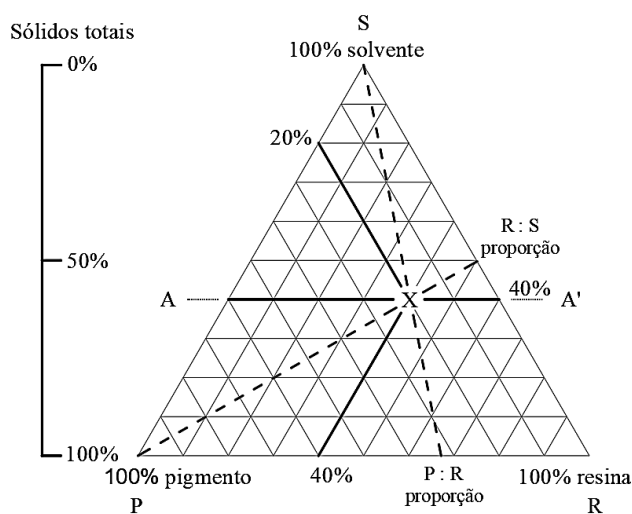
Característica	Classes de tinta látex				
	Vinil Acrílico	Látex PVA	Acrílica Fosca	Acrílica Acetinada	Acrílica Semibrilho
Teor de sólidos (% massa)	37,5 a 50,2	35,6 a 52,0	37,8 a 50,2	33,3 a 48,4	27,4 a 50,1
Teor de resina (% massa)	2,7 a 8,0	4,3 a 13,0	5,1 a 14,0	15,9 a 18,8	12,3 a 21,5
Teor de pigmentos (% massa)	34,1 a 46,5	30,4 a 45,9	32,1 a 41,1	19,8 a 29,7	16,1 a 28,6

Fonte: Silva e Uemoto (2005).

Conforme Graystone (1999), as proporções de cada componente não podem variar independentemente, ou seja, situam-se isoladamente numa faixa entre 0 e 1 mas

têm a soma também igual a 1. As propriedades da mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes e não por valores absolutos. As misturas ternárias podem ser representadas por meio de um diagrama trilinear (Figura 2). Cada componente é representado por um vértice. Os pontos no interior do triângulo representam misturas nas quais não falta nenhum componente. Um ponto exatamente no centro do simplex corresponde a uma mistura com proporções iguais de cada componente. A composição "x" assinalada como exemplo, compreende 20% de pigmento, 40% de resina e 40% solvente.

Figura 2. Relações pigmento-resina-solvente na região de design experimental.



Fonte: Extraído de Graystone, 1999.

Graystone (1999) também destaca que o diagrama trilinear é útil por permitir a solução geométrica de certos problemas de formulação. Por exemplo, na Figura 2, uma linha de S a x estabelece composições com relação pigmento/resina constantes, que pode ser lida no eixo PR. A linha AA' indica composições com teor de sólidos constantes, mas variando a relação pigmento/aglomerante. O eixo do solvente é o horizontal, e o teor de sólidos total é indicado pela distância da linha de base, que é igual a 100%. Uma linha de P através de x indica uma relação constante entre resina e solvente, que pode ser lida no eixo SR. Portanto, esse diagrama representa a região restrita da mistura, que também é chamada de simplex.

2.4.5.1. Experimento de misturas

O objetivo de um experimento de mistura simplex, com essa denominação pela simplicidade do algoritmo, é determinar a influência da proporção e combinação de cada ingrediente sobre a variável resposta, as previsões de resposta para qualquer

formulação e identificar as misturas dos ingredientes que produzam valores-resposta desejáveis. Para isso algumas etapas são percorridas.

Inicialmente deve-se escolher o modelo para descrever a variação das propriedades de interesse em função da composição da mistura. Para que o modelo retrate satisfatoriamente toda a região experimental, em muitas misturas é imprescindível utilizar o modelo cúbico especial, que descreve os efeitos não aditivos na presença simultânea dos três componentes da mistura (BARROS *et al.*, 2003).

Em seguida especificam-se as composições das misturas a serem estudadas a partir de um planejamento experimental em rede simplex. Um dos planejamentos que representam a superfície de resposta aplicada a formulações de tintas é o delineamento em vértices extremos, proposto por McLean e Anderson (1966), que é empregado quando se impõe limites nas proporções dos componentes. O espaço ocupado pelas proporções dos componentes da mistura figura-se em uma sub-região. Após testar as amostras produzidas, o modelo é ajustado aos resultados experimentais. E, conforme Fatemi *et al.*, (2006), a superfície de resposta permite a visualização dos resultados como um mapa com curvas de contorno. Cada curva representa a mesma resposta com diferentes formulações.

E ainda, para se descobrir as proporções dos componentes da mistura que produzem o conjunto de respostas mais satisfatórias, pode-se utilizar a metodologia que se baseia na função estatística desejabilidade. Na metodologia de otimização fundamentada na desejabilidade, cada variável resposta tem um valor de desejabilidade individual que parte de zero (valor inaceitável) até um (valor mais desejável). A combinação das desejabilidades é realizada pela média geométrica simples das desejabilidades individuais. Assim, é possível determinar o proporcionamento ótimo dos componentes considerando a desejabilidade total (BARROS NETO *et al.*, 2003).

2.4.6. Processo de fabricação

O processo de dispersão dos pigmentos é um dos mais importantes na fabricação da tinta. Essa dispersão afeta as seguintes características da tinta, segundo Doroszkowski (1999): propriedades ópticas como a tonalidade, propriedades de fluxo, durabilidade, opacidade, brilho e estabilidade de armazenamento.

Basicamente o pigmento deve ser umedecido, distribuído e estabilizado de forma dispersa. Para se evitar a floculação durante e após a dispersão é importante à utilização das proporções corretas de pigmentos, resina e solvente. Além disso, forças de cisalhamento devem se aplicadas na mistura à medida que se adiciona os componentes,

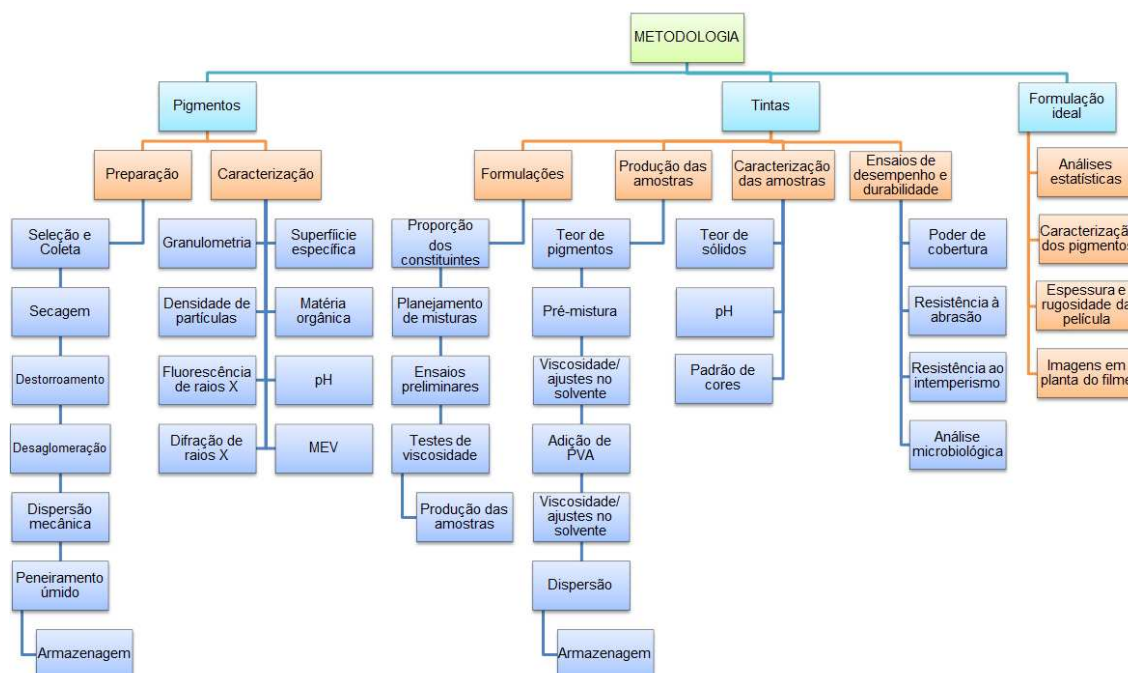
mas com a velocidade certa. A velocidade é controlada de forma a se impedir a deposição do material e ao mesmo tempo evitar a introdução de ar em excesso na mistura. Forças intermoleculares também desempenham um papel importante no processo de dispersão (FARKAS, 1999).

MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho, de natureza aplicada, abordagem quantitativa e explicativo quanto ao objetivo, foi operacionalizado para um contexto de tecnologia social e autoprodução. As referências iniciais foram as experiências desenvolvidas pelo projeto Cores da Terra, criado em 2005 na Universidade Federal de Viçosa, por Cardoso *et al.* (2016a) e por Lopes (2018).

A metodologia para o desenvolvimento da pesquisa pode ser dividida em três etapas principais: preparação e caracterização dos pigmentos; formulação, produção e avaliação das amostras de tintas manufaturadas; e caracterização das formulações ideais, conforme fluxograma na Figura 3.

Figura 3. Fluxograma das etapas do trabalho.



Fonte: Autor, 2019.

3.1. Materiais

A primeira fase do trabalho consistiu na seleção e coleta dos materiais para a preparação dos pigmentos. O resíduo de mármore foi coletado posteriormente ao beneficiamento primário das rochas, mediante ao corte com fio diamantado. Este

material foi obtido na empresa Polita Mármore, Cachoeiro de Itapemirim-ES, após ser submetido a um tratamento de perda de umidade no filtro-prensa, conforme pode ser observado na Figura 4a.

Os solos foram escolhidos em função da disponibilidade na região de Viçosa-MG e da representatividade das tonalidades disponíveis, sendo um amarelo ocre e o outro vermelho terracota (Figura 4b). Além disso, tais solos já são utilizados pela população local para fabricação de tinta, conforme programa iniciado pelo projeto Cores da Terra no ano de 2005.

O solo amarelo foi coletado no Bairro Violeira, em horizonte subsuperficial de argissolo, coordenadas geográficas: 20° 43' 75" S, 42° 50' 96" O. O solo vermelho foi obtido nas proximidades da entrada da UFV pela rodovia BR-120, em horizonte subsuperficial de latossolo, coordenadas geográficas: 20° 44' 62" S, 42° 51' 07" O.

Figura 4. Coleta dos materiais base para produção dos pigmentos: a) resíduo de mármore após a saída do filtro-prensa; b) amostras dos tipos de solo.



Fonte: Autor, 2019.

Para a produção das tintas também foi necessário escolher o solvente e a resina. O solvente selecionado foi a água. Os fatores considerados foram o custo, a disponibilidade, mas principalmente a toxicidade elevada dos solventes orgânicos para os seres humanos e para o meio ambiente, que apresentam alta emissão de compostos orgânicos voláteis (COVs). Aspectos técnicos também foram analisados. As tintas à base de água apresentam menor inflamabilidade, secagem mais rápida, maior vida útil, baixo odor e uma menor probabilidade de reagir com o substrato (LI *et al.*, 2014).

A resina escolhida foi a resina de Poliacetato de Vinila (PVA). O emprego de resinas vinílicas na composição das tintas proporciona benefícios sociais, devido ao seu baixo custo; ambientais, pois possibilitam o uso da água em substituição aos solventes orgânicos; e técnicos, tais como: boa durabilidade, secagem rápida, grande inércia

química, além de formarem películas flexíveis, que permitem ótimo alastramento e nivelamento (SILVA, 2014).

Outros componentes que podem ser acrescentados às tintas para melhorar suas propriedades são os aditivos. Essas substâncias podem funcionar como agentes dispersantes, espessantes, umectantes, coalescentes, tixotópicos, antissedimentares, secantes, biocidas, entre outras funções (MORENO *et al.*, 2015). Os aditivos, apesar de suas vantagens, não foram utilizados neste estudo por dois motivos: primeiro devido ao caráter social, ambiental e econômico da pesquisa; e segundo a fim de se analisar de forma isolada o efeito da interação entre a resina e os pigmentos.

3.2. Pigmentos

O resíduo de mármore e os solos após serem submetidos às etapas do processo de preparação, como dispersão e peneiramento, recebem a designação de pigmentos.

3.2.1. Procedimentos para preparação dos pigmentos

O resíduo de mármore e os dois tipos de solo foram secos ao ar (Figura 5a) e destorroados manualmente. Em seguida, todo o material foi passado na peneira ABNT nº 2, abertura de 2,4 mm, para a desaglomeração e separação de impurezas grosseiras.

Adicionalmente, o material foi submetido à dispersão mecânica em meio úmido com o auxílio de um disco dispersor de alta velocidade, conhecido por *Cowles* (Figura 5b), acoplado a um agitador mecânico, com velocidade de 1.500 rpm. Após a estabilização do vórtice do material em plena agitação, que indica a defloculação e umectação das partículas em dispersão efetiva (ABEL, 1999), realizou-se o peneiramento em meio úmido, com a peneira de 80 mesh, abertura de 0,177 mm. A peneira foi escolhida em função da facilidade de reprodução do procedimento em caráter social.

Figura 5. Preparação dos pigmentos: a) secagem ao ar; b) detalhe do disco *Cowles*.



a



b

Fonte: Autor, 2019.

3.2.2. Caracterização dos pigmentos

Os pigmentos foram caracterizados química, física, mineralógica e morfológicamente.

A caracterização física do material foi obtida a partir da determinação da curva de distribuição granulométrica, segundo a ABNT NBR 7181:2016; com a definição da superfície específica, pelo método de adsorção de BET (Brunauer, Emmett e Teller), por meio do equipamento *Quantachrome NOVA 2200*; segundo a determinação da densidade de partículas, de acordo com a Embrapa (1997) e a porcentagem de matéria orgânica, utilizando o método Walkley-Black modificado (JACKSON, 1982). Esses ensaios foram realizados na Universidade Federal de Viçosa (UFV), no laboratório de Materiais de Construção e de Solos.

Para a caracterização química realizou-se a fluorescência de raios X (FRX), utilizando o equipamento *Shimadzu EDX-700*, no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). O pH foi obtido conforme as diretrizes da Embrapa (1997), no Laboratório de Solos da UFV.

Para a caracterização mineralógica efetuou-se a difração de raios X (DRX) por intermédio do difratômetro *X'Pert Pro MPD*, no Laboratório de Solos da UFV. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada no Laboratório de Biologia da UFV com a utilização do equipamento *Leo 1430VP* e possibilitou a caracterização morfológica dos pigmentos.

3.3. Tintas

Determinar as formulações das tintas é basicamente combinar as proporções de seus constituintes. Essas combinações foram definidas de forma a potencializar as propriedades desejáveis da tinta a um custo mínimo, porém com equilíbrio, pois algumas escolhas são antagônicas, como encontrar uma reologia que maximize o nivelamento sem escorrimento da tinta (GRAYSTONE, 1999).

3.3.1. Formulação das tintas

O resíduo de mármore e os dois tipos de solos foram aplicados como fonte de pigmentos na formulação das tintas. O solvente utilizado foi a água, com massa específica de 1,00 g/cm³ e pH na faixa de 6,60. E o ligante foi a resina de poliacetato de vinila (PVA) da marca *Cascorez*, categoria Universal Adesivo PVA Forte, com 50% de

diluição em água, conforme é adquirida comercialmente, e ainda com densidade de 1,05 g/cm³ e pH médio de 4,50.

As proporções e os intervalos de variação dos componentes das tintas foram determinados a partir das recomendações encontradas na literatura para tintas látex PVA. As principais referências utilizadas foram os estudos de Lambourne e Strivens (1999), Greiner *et al.* (2004), Silva e Uemoto (2005) e Fazenda (2005). Assim, os pigmentos tiveram variações de 0% a 80%, em relação aos sólidos totais, e a resina de 20% a 40%, considerando a resina em solução, como é adquirida comercialmente.

Outro fator considerado no proporcionamento dos constituintes da tinta foi o PVC (ABEL, 1999; TIARKS *et al.*, 2003). Na formulação das tintas da pesquisa o PVC variou entre 54 e 82% e foi calculado conforme a Equação 1:

$$PVC (\%) = \frac{V_p}{V_p + V_v} \quad (1)$$

em que V_p é o volume do pigmento e/ou carga e V_v é o volume do veículo sólido (resina).

As proporções dos componentes das tintas foram definidas a partir de um planejamento de misturas ternárias em rede simplex, com delineamento em vértice extremo (DVE) para um polinômio de grau 3, incluindo os pontos axiais e centrais. O pigmento de resíduo de mármore (PRM), o pigmento de solo (PS) e a resina (PVA) foram as variáveis independentes. O planejamento experimental foi definido por meio do software Minitab® 17, conforme demonstrado na Tabela 5 e na Figura 6.

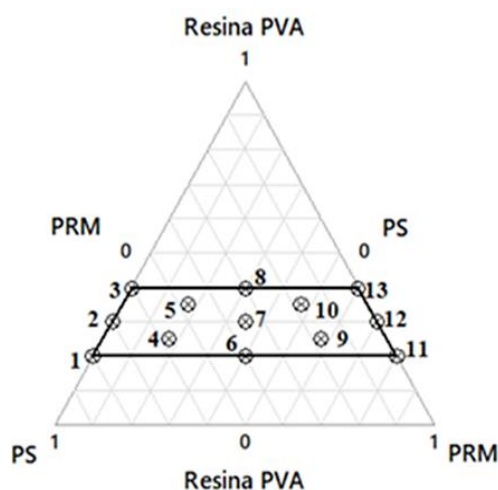
Tabela 5. Formulações em massa para as tintas definidas no Minitab® 17.

Experimento	PVA	PS	PRM
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

Fonte: Autor, 2019.

O planejamento experimental foi reproduzido duas vezes, uma vez para os pigmentos de solo amarelo (PSA) e outra para os pigmentos de solo vermelho (PSV). Foram produzidas formulações com as seguintes variações de pigmentos: 3 formulações exclusivamente com o PRM; 14 formulações utilizando o PS como pigmento ativo e o PRM como carga mineral e 6 exclusivamente com PS, 3 para cada tipo de solo.

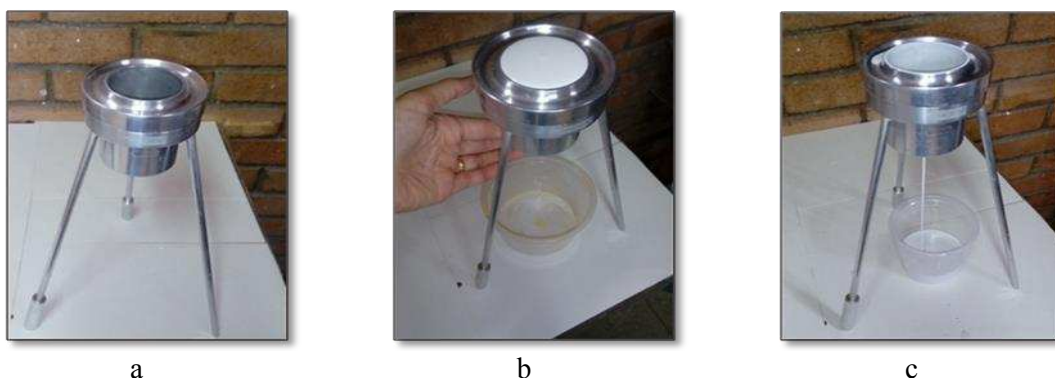
Figura 6. Representação das combinações entre as proporções dos componentes das tintas planejadas pelo DVE.



Fonte: Autor, 2019.

A quantidade de água nas formulações foi definida em função de se alcançar características desejáveis de aplicação, correspondentes às tintas convencionais. Ensaios preliminares foram executados buscando espalhamento uniforme, nivelamento adequado, ausência de manchas e ao mesmo tempo uma tinta que não escorresse no substrato e que proporcionasse facilidade de aplicação. As propriedades reológicas da tinta serviram de parâmetro para se aferir a viscosidade cinemática. As amostras que apresentaram resultados satisfatórios foram submetidas à medição da viscosidade por meio do viscosímetro tipo copo Ford orifício número 4, apresentado na Figura 7.

Figura 7. Utilização do copo Ford: a) montagem; b) preenchimento total concomitante ao bloqueio do escoamento; c) marcação do tempo de escoamento.



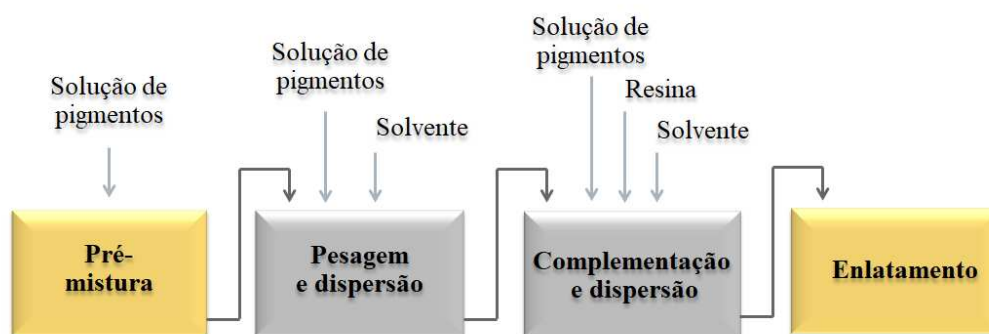
Fonte: Autor, 2019.

Dessa forma foi possível chegar ao tempo de escoamento ideal de 14 ± 1 segundos para formulação e produção das amostras. Os procedimentos são normalizados pela ABNT NBR 5849:2015.

3.3.2. Produção das tintas

O processo de produção pode ser observado no fluxograma da Figura 8 e foi dividido em três etapas básicas: pré-mistura; pesagem e dispersão; complementação e dispersão. Previamente ao processo de produção das tintas, determinou-se o teor de sólidos presentes na solução de pigmentos para posteriores ajustes na quantidade de solvente. Foram retiradas 3 alíquotas de cada solução para secagem em estufa. O teor de pigmentos foi calculado a partir do quociente entre a massa seca e a massa úmida do material.

Figura 8. Sequência executiva do processo de produção das tintas.



Fonte: Autor, 2019.

O primeiro passo foi a pré-mistura da solução de pigmentos. Utilizou-se o disco *Cowles* acoplado a um agitador mecânico por 30 min a 1.500 rpm. Na Figura 9a apresenta-se o movimento do disco *Cowles*, que realiza o aceleração tangencial do material e proporciona a dispersão das partículas.

Em sequência, utilizando uma fração da solução de pigmentos, o material foi pesado e o teor de sólidos corrigido com adição de água. Para essa mistura, a dispersão ocorreu com velocidade de 400 rpm por 10 min.

Na etapa seguinte ocorreu a complementação da mistura com resina e a dispersão dos pigmentos no veículo com o disco *Cowles* a 300 rpm, durante 10 min. Essa etapa é fundamental pois permite a umectação das partículas, a estabilização do veículo e evita a floculação dos pigmentos (FAZENDA, 2005). A viscosidade de cada amostra foi testada, utilizando o viscosímetro copo Ford, com no mínimo 3 repetições e

o solvente acrescentado, quando necessário, até se atingir o tempo de escoamento de (14±1) s.

Por fim, as amostras foram acondicionadas para realização dos ensaios de desempenho e caracterização. Na Figura 9b é possível observar as etapas do processo de produção com os equipamentos utilizados. As composições das tintas produzidas podem ser observadas na Tabela 6, com respectivos tempos de escoamento. O valor da resina é apresentado na sua forma pura, ou seja, considerando apenas a fração sólida.

Figura 9. Produção das tintas: a) disco dispersor em movimento; b) etapas do processo de produção com respectivos equipamentos.



a



b

Fonte: Autor, 2019.

Tabela 6. Composições das tintas produzidas à base de PRM e de PS.

Amostra	Tintas de PRM e/ou PSA					Tintas de PRM e/ou PSV				
	PSA (g)	PRM (g)	RP (g)	Água (g)	V (s)	PSV (g)	PRM (g)	RP (g)	Água (g)	V (s)
1	200.00	0.00	25.00	631.67	13.15	200.00	0.00	25.00	825.00	13.20
2	200.00	0.00	42.86	652.86	15.12	200.00	0.00	42.86	862.86	14.98
3	200.00	0.00	66.67	863.58	13.00	200.00	0.00	66.67	926.67	13.29
4	150.00	45.65	32.61	696.39	14.51	150.00	45.65	32.61	676.83	13.53
5	150.00	55.26	55.26	741.16	14.89	150.00	55.26	55.26	724.38	14.06
6	100.00	100.00	25.00	508.44	14.80	100.00	100.00	25.00	500.76	14.48
7	100.00	100.00	42.86	585.75	14.03	100.00	100.00	42.86	542.15	14.15
8	100.00	100.00	66.67	694.42	14.03	100.00	100.00	66.67	589.49	14.30
9	50.00	164.29	35.71	383.95	14.92	50.00	164.29	35.71	365.86	14.61
10	50.00	135.71	50.00	418.76	14.35	50.00	135.71	50.00	384.23	14.87
11	0.00	300.00	37.50	235.39	14.97	0.00	300.00	37.50	235.39	14.97
12	0.00	300.00	64.29	293.99	15.00	0.00	300.00	64.29	293.99	15.00
13	0.00	300.00	100.00	389.98	15.00	0.00	300.00	100.00	389.98	15.00

Legenda: PSA - Pigmento de solo amarelo; PRM - Pigmento de resíduo de mármore; PSV - Pigmento de solo vermelho; RP - Resina pura PVA; V - Viscosidade.

Fonte: Autor, 2019.

3.3.3. Caracterização das amostras de tintas

Para caracterização das amostras foram determinados o teor de sólidos, o pH e os padrões de cores. O teor de sólidos foi obtido a partir das especificações da ASTM-D 3723-05:2011. A medição do pH foi baseada nas prescrições da ABNT NBR 7353:2014, utilizando o pHmetro *Digimed* modelo DM-23. As mensurações espectrais das cores da tinta ocorreram no software *Photoshop*® com o padrão CMYK (*Cyan, Magenta, Yellow e Black*). O sistema CMYK é indicado como modelo mais preciso para especificação de cores de pigmentos (ROSI *et al.*, 2018).

3.3.4. Avaliação do desempenho das tintas

Os requisitos e critérios mínimos de desempenho para as tintas látex imobiliárias são definidos pela ABNT NBR 15079:2011. Para as tintas da categoria látex econômica os critérios de interesse são: poder de cobertura da tinta seca (PC) e resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva (RA).

O PC foi determinado segundo a ABNT NBR 14942:2012. O ensaio consiste em verificar o rendimento da tinta, medido em metros quadrados por litro (m^2/L), capaz de proporcionar uma película seca com razão de contraste de 98,5%. No cálculo do rendimento são considerados a quantidade de tinta aplicada, o fator de diluição e a massa específica da tinta. A massa específica foi calculada segundo a ABNT NBR 5829:2014. Para cada amostra foi aplicada a quantidade de demãos necessárias nas cartelas BYK para se atingir a razão de contraste especificada (Figura 10).

Figura 10. Amostra 11 da tinta aplicada nas Cartelas BYK ref. PA 2811 com 1, 2 e 3 demãos respectivamente.



Fonte: Autor, 2019.

A razão de contraste é a relação entre a intensidade de luz refletida de um filme em um substrato preto pela refletância desse filme num substrato branco. Essa comparação foi obtida através do fator B (brilho) do padrão de cores HSB (*Hue, Saturation e Brightness*) no software *Photoshop*®, conforme Cardoso *et al.* (2016b). Esse fator B atribui um percentual de 0 (preto) a 100 (branco), que permite comparar o valor da refletância através da película de tinta seca nas duas partes da cartela. Foram

realizadas 10 leituras do fator B para cada demão de tinta, em cada uma das duas cores da cartela. O procedimento completo foi replicado três vezes para cada amostra e o resultado final foi a média dos ensaios.

O ensaio do poder de cobertura da tinta úmida não foi realizado, pois não é recomendável para tintas à base de água, considerando que esse tipo de tinta apresenta melhor opacidade depois de seca. Além disso, com a presença de água na película da tinta, os resultados para a película seca e úmida tenderão para a divergência (FAZENDA, 2005).

A avaliação da resistência à abrasão com pasta abrasiva não se aplica para tintas látex econômicas. A resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva foi determinada segundo a ABNT NBR 15078:2004. A capacidade resistente da película de tinta é testada mediante o desgaste mecânico provocado por escovação. Um extensor de barra foi utilizado para aplicação da tinta nas cartelas de PVC Leneta. O procedimento foi realizado após 7 dias de secagem numa máquina de lavabilidade adaptada do Projeto Cores da Terra.

O resultado é expresso a partir do número de ciclos necessários para se remover 80% da película de tinta com o processo de escovação, conforme demonstrado nas cartelas da Figura 11. Um ciclo é a passagem de ida e de volta da escova. O teste também é realizado em triplicata, e o resultado final é a média dos valores obtidos.

Figura 11. Cartelas de PVC após o ensaio de resistência à abrasão: a) Amostra de tinta 11; b) Amostra de tinta 13.



Fonte: Autor, 2019.

3.4. Formulações ideais

3.4.1. Análises estatísticas

Após os ensaios, os resultados foram submetidos à análise estatística por meio do software Minitab® 17. Inicialmente os dados experimentais foram ajustados ao modelo cúbico completo e em sequência aos modelos de menor grau de acordo com a

significância (p -valor $< 0,05$). O ajustamento do modelo foi verificado de acordo com o coeficiente de determinação R^2 .

Para demarcação das regiões ótimas dos parâmetros de desempenho foi utilizada a função desejabilidade, baseada na metodologia de otimização simultânea, proposta por Derringer e Suich (1980). Para aplicação dessa função, os parâmetros de desempenho utilizados foram a resistência à abrasão (RA) e o poder de cobertura da tinta seca (PC), de acordo com os limites estabelecidos na ABNT NBR 15079:2011, para as tintas látex econômicas. Para o PC, o objetivo foi estabelecer como mais desejáveis valores a partir de $4 \text{ m}^2/\text{L}$. Para a RA, o valor mais desejável foi estabelecido com início em 100 ciclos.

3.4.2. Caracterização dos pigmentos e análises microscópicas

As formulações ideais foram definidas pelo delineamento estatístico. Efetuou-se a caracterização da composição dos pigmentos de cada tinta com resultado satisfatório, segundo as disposições da ABNT NBR 7181:2016, a partir da curva de distribuição granulométrica.

As películas finais das formulações ideais, obtidas após aplicação e secagem da tinta, também foram avaliadas microscopicamente com base nas imagens em planta e na espessura e rugosidade do filme. As imagens em planta do filme de cada amostra foram obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura *Leo 1430VP*. Três demãos de cada tinta foram aplicadas em stubs metálicos, sem qualquer tipo de fundo preparador, para produção das amostras.

A espessura e rugosidade das películas foram obtidas mediante o perfilômetro ótico 3D, modelo *Contour GTK*. As amostras foram preparadas em lamínulas de vidro (três demãos) e as imagens processadas com auxílio do software Gwyddion (Gwyddion v2.37; GNU General Public License). Foram determinadas a média aritmética da rugosidade superfície (R_s), a média quadrática da rugosidade da superfície (R_q) e a espessura das amostras (E_a), com três leituras para cada característica. Na análise da espessura, foi desprezado o excesso de tinta nas bordas, inerente a aplicação do material.

3.5. Avaliação da durabilidade das tintas

A durabilidade, segundo ABNT NBR 15575-1:2013, relaciona-se com a eficiência do produto em atender às necessidades dos usufrutuários ao longo do tempo. Dessa forma, avaliou-se a durabilidade das tintas por meio de análises microbiológicas e por meio da exposição ao intemperismo.

3.5.1. Análises microbiológicas

Os principais grupos envolvidos na deterioração da tinta, seja enlatada ou no filme seco, são fungos e bactérias (OBIDI *et al.*, 2009). Assim, a potencialidade de biodeterioração das tintas foi examinada mediante sua predisposição ao desenvolvimento de fungos e bactérias, segundo os procedimentos da ABNT NBR 15458:2007 adaptados. As amostras submetidas aos ensaios foram produzidas com cada tipo de pigmento de forma exclusiva, com a maior proporção do intervalo estudado (80% em massa), pois segundo Fazenda (2005), a maioria dos contaminantes está presente na água e na própria matéria prima.

Foi realizada uma diluição seriada das amostras de tinta. A diluição seriada é uma técnica que permite a contagem do número de microorganismos de amostras com concentrações muito elevadas. A amostra deve então ser diluída seriadamente para que a concentração de microorganismos diminua, dando origem a colônias suficientemente separadas, possibilitando assim sua contagem e isolamento. Alíquotas de diferentes concentrações foram transferidas para placas de petri contendo o meio de cultura do tipo batata-dextrose-ágar (BDA) para crescimento de fungos e em meio 523 (KADO; HESKETT, 1970) para crescimento de bactérias. Posteriormente as placas foram levadas para câmara de crescimento com fotoperíodo controlado.

As placas de BDA foram mantidas em temperatura ambiente por 5 dias. A identificação dos fungos foi realizada por meio de observações microscópicas de suas estruturas (conidióforo). Colônias bacterianas homogêneas, obtidas após 2 dias de incubação das placas a 28°C, foram submetidas à extração de DNA, amplificação por PCR (Reação em Cadeia da Polimerase) e sequenciamento da região 16S. Todos os procedimentos foram realizados no Laboratório de Patologia Florestal/BIOAGRO – UFV, seguindo metodologia proposta por Alfnas e Mafia (2016).

3.5.2. Resistência ao intemperismo

As tintas também foram submetidas ao intemperismo natural, após aplicação em substrato próprio, com base na metodologia da ASTM G7: 2013 adaptada, de acordo com Lopes (2018). Simulando os empregos convencionais para tinta látex, aplicou-se as amostras em um substrato de argamassa mista, conformado em quadros de madeira de 20 cm x 40 cm por 3 cm de espessura. A argamassa mista foi produzida com cimento, cal e areia, traço 1:1:6 em volume, e fixada com o auxílio de uma tela metálica. Foram aplicadas 3 demãos de cada tinta nos substratos e de 3 amostras adicionais, produzidas com os pigmentos puros e sem a resina PVA, totalizando 26 corpos-de-prova.

Os quadros foram posicionados aleatoriamente em um painel fixo, orientados de forma que a película de tinta recebesse incidência máxima de radiação, conforme apresentado na Figura 12. Como o local do ensaio, Viçosa-MG, encontra-se na latitude de 20° 45' 14" S, a estrutura foi orientada para o norte com uma inclinação de 20° em relação à vertical. Os painéis também foram parcialmente cobertos para comparações e simulações entre os ambientes interno e externo.

Figura 12. Ensaio de resistência ao intemperismo com a utilização de 26 quadros, com 3 demãos de cada amostra de tinta, posicionados em um painel fixo.



Fonte: Autor, 2019.

O monitoramento ocorreu em um período de seis meses, para avaliação do surgimento de manifestações patológicas, com inspeções periódicas e registro fotográfico. Os resultados das inspeções visuais foram confrontados com os dados de incidência solar, temperatura e precipitações do município de realização do ensaio, obtidos através da Estação Climatológica Principal de Viçosa (UFV, 2018).

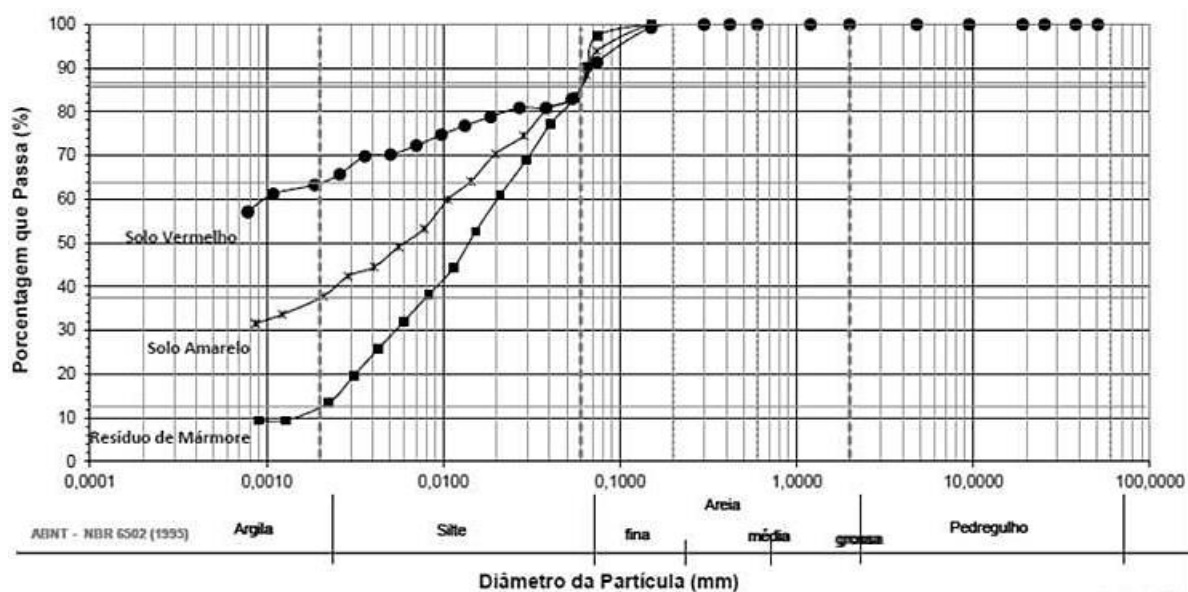
Transcorrido o período de seis meses de exposição, removeu-se as chapas metálicas. O método de comparação de cores delta-E foi utilizado para confrontação dos resultados entre a tinta aplicada em ambiente protegido (abaixo da chapa metálica) e a parte externa, submetida ao intemperismo. O software Photoshop® foi utilizado para realizar as leituras e o valor do delta-E foi obtido com auxílio do software *Delta-E Calculator* (COLORMINE, 2018).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização dos pigmentos

A curva de distribuição granulométrica dos pigmentos pode ser observada na Figura 13. A partir dos resultados apresentados, foi possível verificar que o pigmento de resíduo de mármore (PRM) apresenta partículas com granulometria similar à de um material silteoso, enquanto o pigmento de solo vermelho (PSV) é argiloso e o pigmento de solo amarelo (PSA) é silto-argiloso.

Figura 13. Distribuição granulométrica dos pigmentos de resíduo de mármore e de solos.



Fonte: Autor, 2019.

Os resultados da caracterização física e do pH dos pigmentos podem ser observados na Tabela 7. A densidade de partículas é a relação entre a massa do solo seco e o volume ocupado por essa fração sólida, considerando-se apenas o espaço ocupado pela matéria sólida. Essa relação varia de acordo com a presença de diferentes minerais que constituem o material e é fundamental para a formulação das tintas, pois é utilizada no cálculo do *PVC*. A superfície específica dos pigmentos é importante, pois afeta diretamente a quantidade de resina utilizada na formulação da tinta e consequentemente, suas propriedades mecânicas.

Tabela 7. Caracterização física e química dos pigmentos.

Pigmento	Densidade de partículas (g/cm ³)	Superfície específica (mm ² /g)	Granulometria (%)			Diâmetro médio (µm)	Matéria orgânica (% em massa)	pH
			Argila	Silte	Areia fina			
PRM	2,59	4,88	12,6	74,0	13,3	15	0,24	8,78
PSV	2,65	48,14	63,8	21,9	14,3	< 1	0,14	6,18
PSA	2,46	34,55	37,5	48,4	14,2	5,5	0,36	5,64

Fonte: Autor, 2019.

Nota-se ainda que as partículas do PRM possuem granulometria superior às partículas dos PSV e PSA, porém dentro da faixa recomendável para a produção de tintas, de acordo com Oates (2008). Além disso, a porcentagem de matéria orgânica presente nos pigmentos é ínfima. Esse fator também é interessante, pois está diretamente relacionado às condições propícias para o desenvolvimento de organismos deletérios (OBIDI *et al.*, 2009).

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de caracterização química através da fluorescência de raios X (FRX).

Tabela 8. Resultados da análise de FRX dos pigmentos de resíduo de mármore e solos.

Pigmento	CaO	MgO	SiO ₂	K ₂ O	SO ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
PRM	76,59	16,68	4,91	1,02	0,77	-	-	-
PSV	< 1	-	34,48	-	1,57	43,34	17,96	2,41
PSA	< 1	-	42,67	-	1,53	40,69	12,07	2,22

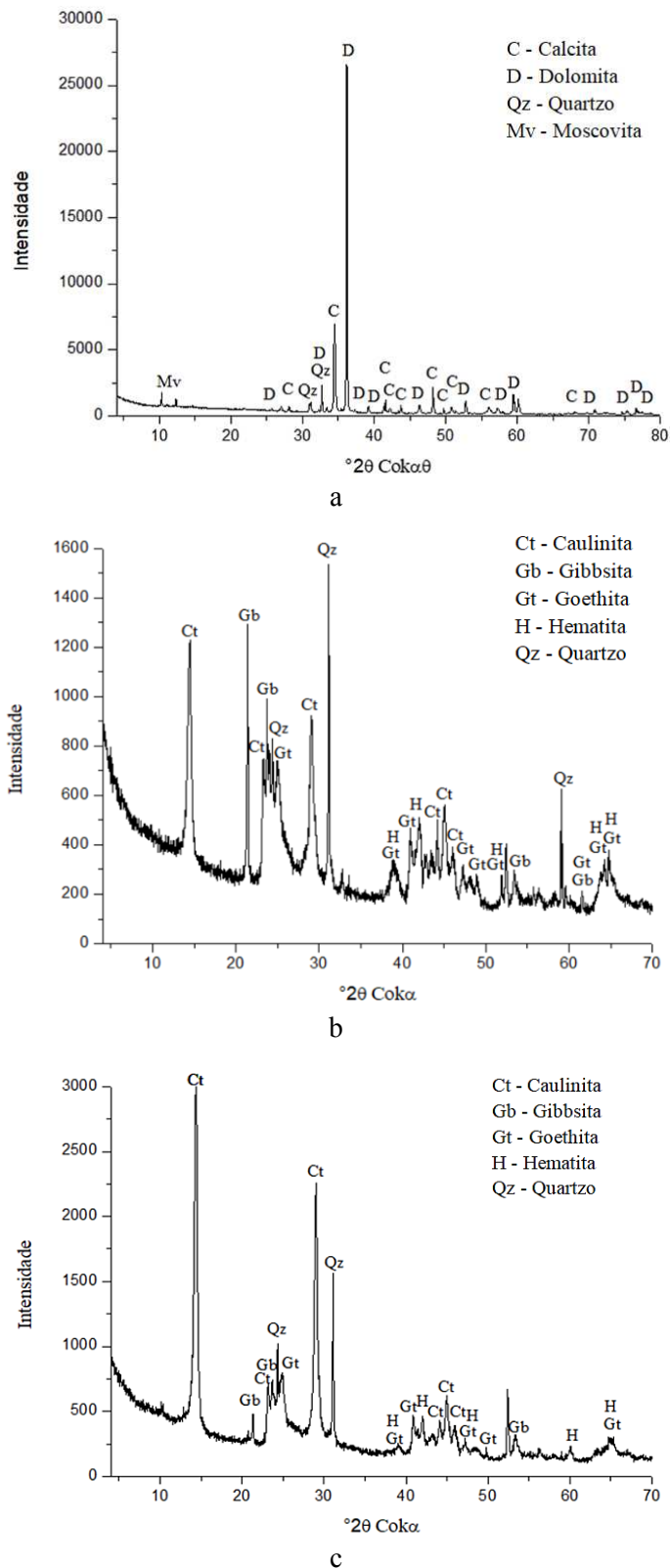
Fonte: Autor, 2019.

Verifica-se que o óxido de cálcio (CaO) e o óxido de magnésio (MgO) predominam na composição do PRM. É digno de nota que o carbonato de cálcio natural e precipitado, que têm como composição química básica o CaO, é largamente empregado na produção de tintas como carga mineral (AWOL, 2011). No caso dos pigmentos de solos, os compostos predominantes são SiO₂ e Al₂O₃.

A caracterização mineralógica, realizada por meio da difração de raios X (DRX), pode ser observada na Figura 14 para o PRM, PSV e PSA. O PRM possui calcita (CaCO₃), dolomita (CaMg(CO₃)₂), quartzo (SiO₂) e um tipo de mica, a moscovita

($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$). O PSV possui caulinita, Gibbsita, quartzo, goethita e hematita. O PSA apresenta caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), quartzo, gibbsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$) e hematita (Fe_2O_3).

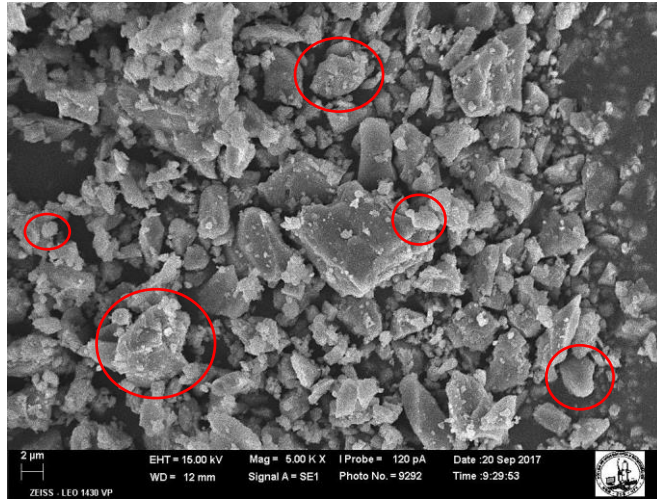
Figura 14. Resultado da análise de DRX dos pigmentos: a) Pigmento de resíduo de mármore; b) Pigmento de solo vermelho; c) Pigmento de solo amarelo.



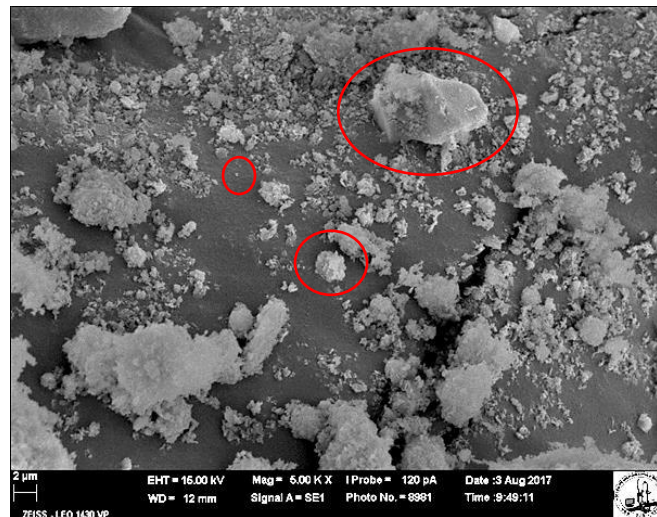
Fonte: Autor, 2019.

Na figura 15 apresenta-se a morfologia das partículas que constituem o PRM, o PSV e o PSA respectivamente.

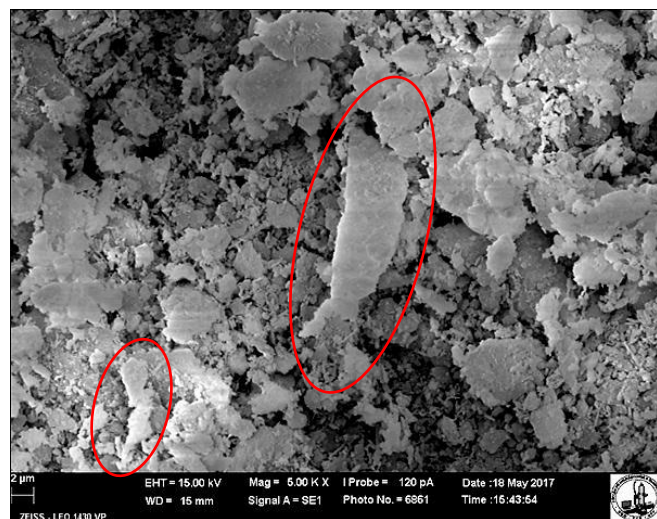
Figura 15. Morfologia dos pigmentos com aumento de 5000 vezes: a) Pigmento de resíduo de mármore; b) Pigmento de solo vermelho; c) Pigmento de solo amarelo.



a



b



c

Fonte: Autor, 2019.

O PRM, como se observa na Figura 15a, possui partículas de vários tamanhos e formatos, apresentando-se principalmente de forma nodular, com vértices predominantemente arredondados. O PSV é formado principalmente por partículas granulares de tamanhos variados, predominantemente com formato arredondado e de pequenas dimensões (Figura 15b). O PSA é constituído de partículas lamelares e granulares, também com formatos variados e vértices mais angulares (Figura 15c).

4.2. Caracterização das amostras

Com o objetivo de caracterizar as amostras das tintas produzidas, foram determinados o teor de sólidos e o pH da tinta úmida, e, na película seca foi avaliado o padrão de cores.

O teor de sólidos e o pH podem ser verificados na Tabela 9, com as respectivas proporções dos constituintes utilizados na fabricação de cada amostra de tinta.

Tabela 9. Teor de sólidos, pH e proporções correspondentes a cada componente das amostras de tinta.

Amostra	Pigmento de resíduo de mármore e/ou de solo amarelo						Pigmento de resíduo de mármore e/ou de solo vermelho					
	PSA (%)	PRM (%)	RP (%)	Água (%)	pH	TS (%)	PSV (%)	PRM (%)	RP (%)	Água (%)	pH	TS (%)
1	23,35	0,00	2,92	73,74	5,04	23,76	19,05	0,00	2,38	78,57	5,40	21,18
2	22,33	0,00	4,78	72,89	4,98	23,45	18,09	0,00	3,88	78,04	5,20	21,00
3	17,70	0,00	5,90	76,41	4,78	22,45	16,76	0,00	5,59	77,65	5,07	20,92
4	16,22	4,94	3,53	75,31	7,23	30,72	16,57	5,04	3,60	74,78	7,34	24,66
5	14,97	5,52	5,52	73,99	7,11	30,93	15,23	5,61	5,61	73,55	7,28	25,44
6	13,63	13,63	3,41	69,32	7,39	36,46	13,78	13,78	3,44	69,00	7,47	30,69
7	12,07	12,07	5,17	70,69	7,21	35,86	12,74	12,74	5,46	69,06	7,30	30,03
8	10,40	10,40	6,94	72,25	7,10	35,09	11,68	11,68	7,79	68,85	7,22	29,70
9	7,89	25,91	5,63	60,56	7,32	45,35	8,12	26,68	5,80	59,41	7,36	40,53
10	7,64	20,74	7,64	63,98	7,17	46,61	8,07	21,89	8,07	61,98	7,19	36,99
11	0,00	52,37	6,55	41,09	7,44	58,70	0,00	52,37	6,55	41,09	7,44	58,70
12	0,00	45,57	9,77	44,66	7,17	55,70	0,00	45,57	9,77	44,66	7,17	55,70
13	0,00	37,98	12,66	49,37	6,96	49,17	0,00	37,98	12,66	49,37	6,96	49,17

Legenda: PSA - pigmento de solo amarelo; PRM - pigmento de resíduo de mármore; RP – resina pura PVA; TS - teor de sólidos; PSV - pigmento de solo vermelho.

Fonte: Autor, 2019.

Na tabela 10 são apresentadas as equações de regressão válidas para o teor de sólidos (TS), com o coeficiente de determinação R^2 , para as tintas fabricadas com PRM e/ou PSA e PRM e/ou PSV respectivamente.

Tabela 10. Equações de regressões da superfície de resposta válidas para o teor de sólidos (TS).

Característica	PRM e/ou PSA		PRM e/ou PSV	
	Equação de regressão	R ²	Equação de regressão	R ²
TS (%)	$\hat{y} = 25,93a + 22,67b + 66,99c - 20,05bc$	0,99	$\hat{y} = 20,15a + 21,98b + 68,58c - 62,06bc$	0,99

Legenda: a- resina PVA; b- pigmento de solo; c- pigmento de resíduo de mármore.

Fonte: Autor, 2019.

Da análise dos dois modelos de misturas, evidenciam-se como mais elevados os coeficientes dos termos lineares do PRM (c), com sinais positivos, indicando que o TS aumenta consideravelmente com a elevação do teor de PRM nas misturas. Assim, para as tintas fabricadas com PRM como pigmento ativo ou carga mineral é possível conseguir a viscosidade ideal com maior TS. Isso provavelmente se deve às propriedades físicas e químicas do PRM. Os dados de caracterização, por exemplo, indicam que as partículas desse material apresentam o maior diâmetro médio dentre os pigmentos analisados (Tabela 7), além de tamanhos variados, com bordas mais arredondadas, o que facilita o empacotamento e a formação de misturas com alto TS (STRIVENS, 1999; HAO e RIMAN, 2006; MARIZ *et al.*, 2010; BOKE, 2013).

Os coeficientes da interação dupla pigmento de solo (PS) e PRM (bc), com sinais negativos, indicam uma relação antagônica entre esses componentes, sendo mais expressiva para o PSV. As hipóteses mais prováveis para tal fenômeno se devem à morfologia das partículas do pigmento e as interações partícula-partícula e partícula-solvente (LIN e CHAN, 2012; KARAKAS *et al.*, 2015).

Ademais, as tintas constituídas apenas por PS foram as que apresentaram o pior TS. Nesse caso provavelmente devido à tendência para aglomeração demonstrada pelos PS, que dificulta a umectação dos pigmentos, acarretando a necessidade de maiores teores de solvente para se conseguir a viscosidade na faixa ideal (STRIVENS, 1999; FAZENDA, 2005).

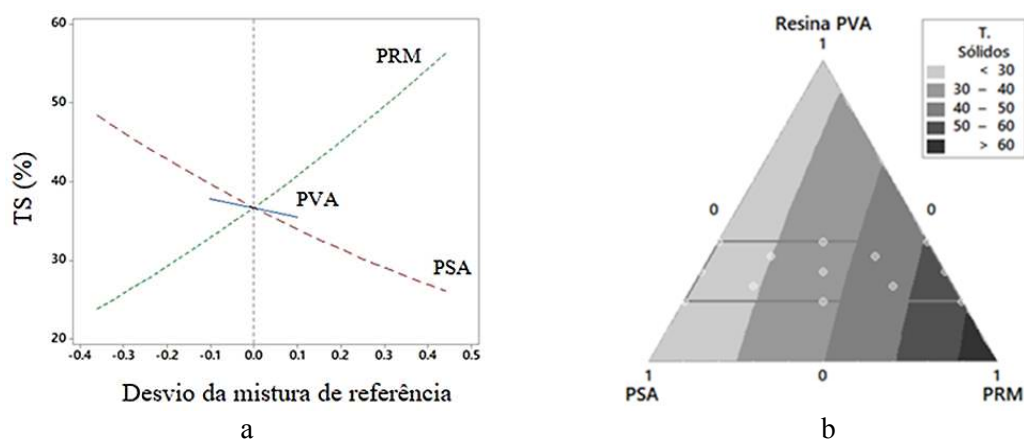
Para auxiliar na análise dos resultados também foram gerados os gráficos de traço de resposta e gráficos de superfície de resposta. No primeiro gráfico é possível apurar os efeitos isolados da variação das proporções dos componentes (KARDAR *et al.*, 2009). Por sua vez, as curvas de nível dos gráficos de superfície de resposta apresentam as características de interação entre os componentes da mistura (BARROS NETO *et al.*, 2003).

Nas Figuras 16 e 17 apresentam-se os gráficos do TS para os PSA e PSV respectivamente. Os gráficos do traço revelam como o TS muda ao variar a concentração de cada componente, mantendo todos os outros em proporção constante.

Por meio dos gráficos do traço também se observa que a concentração de PRM tem o maior impacto no TS. Além disso, o TS diminui aumentando as concentrações de PVA e PS, especialmente PS.

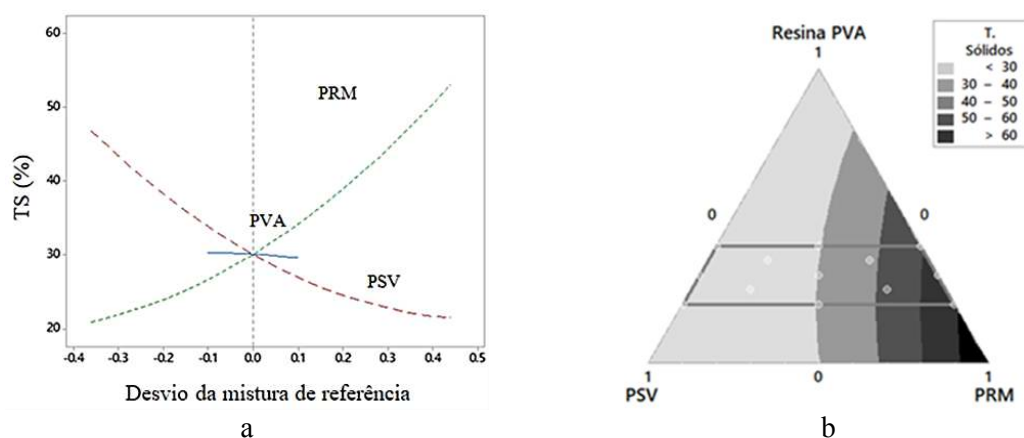
A diminuição do TS em função do PVA ocorre possivelmente porque o aumento do PVA demanda um aumento do solvente nas misturas para se manter a viscosidade na faixa ideal de aplicação definida, conforme Tabela 5. Situação parecida foi relatada por Karakas e Celik (2012), considerando que o excesso de polímero tende a empacotar as partículas, proporcionando maiores viscosidades na suspensão. Além disso, como nas misturas a soma das proporções dos seus componentes é sempre igual a 100%, com aumento da concentração de PVA ou PS, diminui-se obrigatoriamente o teor de PRM, que é o elemento chave para se aumentar o TS das tintas produzidas.

Figura 16. Gráficos para o PRM e/ou PSA: a) Traço de resposta para o TS b) Superfície de resposta para o TS em função das proporções dos componentes.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 17. Gráficos para o PRM e/ou PSV: a) Traço de resposta para o TS b) Superfície de resposta para o TS em função das proporções dos componentes.



Fonte: Autor, 2019.

Nas superfícies de respostas, as isolinhas não se apresentam equidistantes linearmente, mas apresentam certa curvatura devido a interação entre PS e PRM (bc)

(RIBEIRO JÚNIOR, 2012). Como já esperado, nota-se que os maiores valores de TS estão associados às combinações entre os maiores valores de PRM e os menores de PS.

Na Tabela 11 apresentam-se as equações de regressão ajustadas (p-valor < 0,05) correspondentes ao pH para cada planejamento de misturas, com os valores do R², representando o ajuste do modelo.

Tabela 11. Equações de regressões válidas para o pH.

Característica	PRM e/ou PSA		PRM e/ou PSV	
	Equação de regressão	R ²	Equação de regressão	R ²
pH	$\hat{y} = 4,83a + 5,23b + 8c + 37,93abc$	0,91	$\hat{y} = 4,77a + 5,66b + 8,03c + 34,99abc$	0,90

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

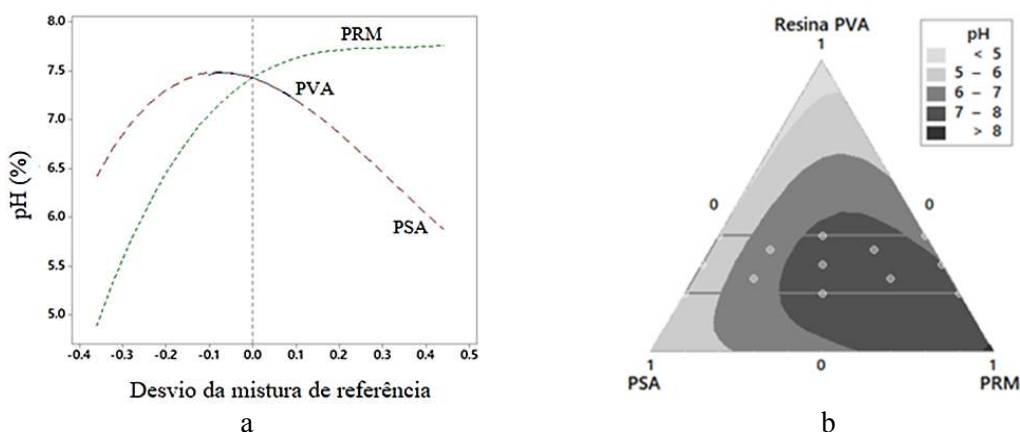
Fonte: Autor, 2019.

As equações de regressão indicam uma interação sinérgica entre os três componentes da mistura, PRM, PS e a resina PVA (abc). Isso quer dizer que sua presença simultânea produz mais efeito no pH do que em um modelo aditivo.

Quando são avaliados os gráficos do traço, apresentados nas Figuras 18a e 19a, observa-se que o acréscimo de PS, sem variação na proporção dos demais componentes da mistura, contribui para o decréscimo do pH, o mesmo se aplica para a resina PVA. O PRM, por sua vez, produz o efeito contrário, eleva o pH, mas até a estabilização, de acordo com sua capacidade tamponante.

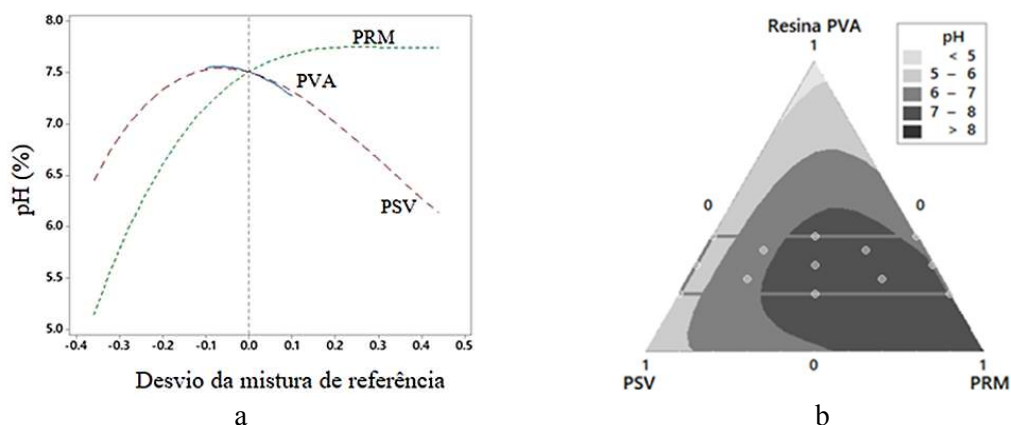
As curvas de nível correspondentes às equações da regressão são mostradas nas Figuras 18 e 19 (parte b). Os maiores valores de pH das misturas são obtidos perto da base do triângulo, na direção do vértice direito, o que corresponde às soluções com predomínio de PRM, com pouco ou nenhum PS.

Figura 18. Gráficos para o PRM e/ou PSA: a) Traço de resposta para o pH; b) Superfície de resposta para o pH em função das proporções dos componentes.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 19. Gráficos para o PRM e/ou PSV: a) Traço de resposta para o pH; b) Superfície de resposta para o pH em função das proporções dos componentes.

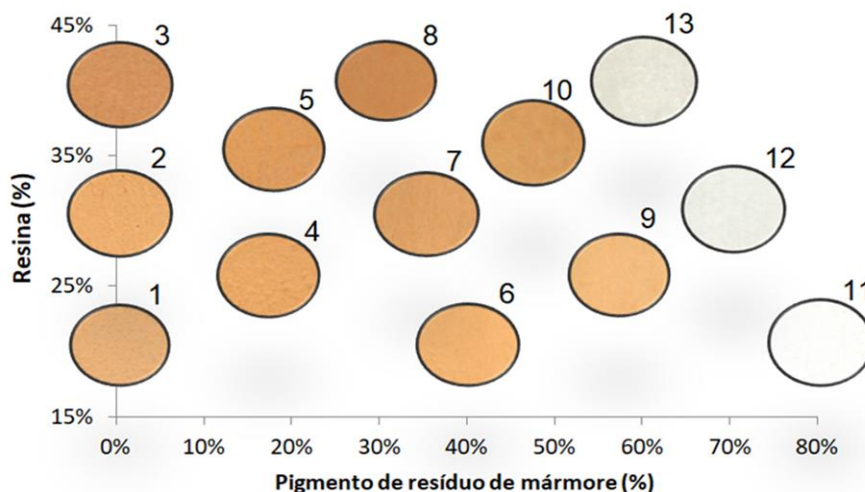


Fonte: Autor, 2019.

O pH está diretamente relacionado com a estabilidade da dispersão. A resina PVA apresenta baixa estabilidade hidrolítica especialmente sob condições alcalinas, mas essas condições favorecem o contato polímero/pigmento (FAZENDA, 2005; SUMA *et al.* 2009; YAMAK, 2013 e LI *et al.*, 2014). Ainda mais, para se garantir a integridade do carbonato de cálcio, a tinta deve ficar em meio alcalino e, a grande maioria dos polímeros em dispersão têm boa estabilidade em pH entre 8 e 8,5, que é um pH característico das tintas imobiliárias (KARAKAS *et al.*, 2015). O pH também afeta a diferença de tensão elétrica entre as partículas (potencial zeta), sua intensidade e por conseguinte, afeta a força de interação eletrostática entre as diferentes partículas em suspensão e o desempenho da tinta.

Nas Figuras 20 e 21 são apresentados os padrões de cores para cada uma das tintas produzidas, em função das porcentagens de PRM e PS presentes nas misturas.

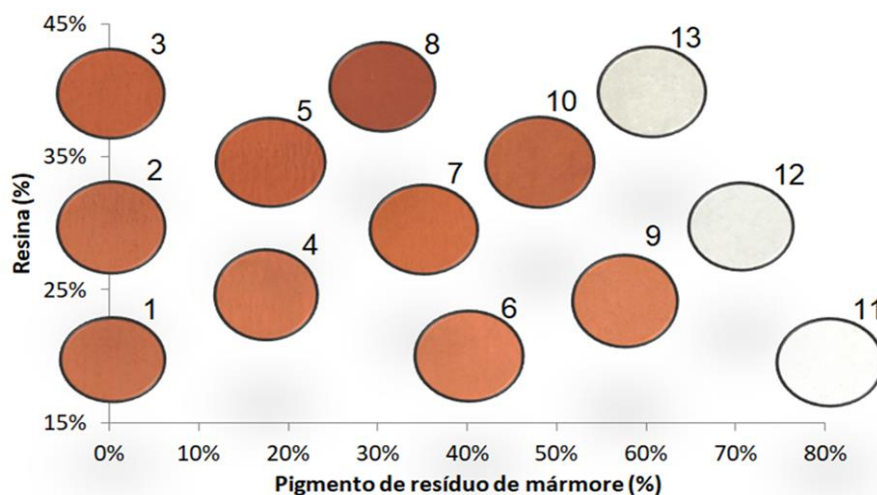
Figura 20. Padrão espectral das cores produzidas com PRM e/ou PSA, analisadas de acordo com o padrão CMYK no software Photoshop®.



Legenda: PRM - pigmento de resíduo de mármore; PSA - pigmento de solo amarelo.
Fonte: Autor, 2019.

De acordo com o padrão CMYK, as tintas produzidas com o PRM e/ou PSA apresentaram os seguintes parâmetros de cores, que também podem ser observados na Figura 20: amostra 1 (8, 38, 56, 0); amostra 2 (11, 40, 62, 0); amostra 3 (18, 49, 66,0); amostra 4 (9, 38, 61,0); amostra 5 (14, 44, 72, 0); amostra 6 (6, 38, 55, 0); amostra 7 (9, 39, 57, 0); amostra 8 (19, 49, 70, 0); amostra 9 (4, 35, 53, 0); amostra 10 (9, 41, 64, 0); amostra 11 (1, 0, 4, 0); amostra 12 (2, 2, 7, 0); amostra 13 (6, 6, 14, 0).

Figura 21. Padrão espectral das cores produzidas com PRM e/ou PSV, analisadas de acordo com o padrão CMYK no software *Photoshop*®.



Legenda: PRM - pigmento de resíduo de mármore; PSV - pigmento de solo vermelho.
Fonte: Autor, 2019.

Para as tintas produzidas com PRM e/ou PSV, os seguintes padrões de cores foram constatados: amostra 1 (25, 69, 75, 0); amostra 2 (27, 73, 76, 0); amostra 3 (33, 80, 84,1); amostra 4 (20, 65, 67,0); amostra 5 (27, 74, 75, 0); amostra 6 (13, 61, 67, 0); amostra 7 (19, 69, 74, 0); amostra 8 (36, 78, 76, 1); amostra 9 (15, 60, 68, 0); amostra 10 (26, 74, 75, 0); amostra 11 (1, 0, 4, 0); amostra 12 (2, 2, 7, 0); amostra 13 (6, 6, 14, 0), que também podem ser observados na Figura 21.

Nas amostras de cores apresentadas é possível notar que o aumento do teor de PRM utilizado como carga mineral nas tintas de PSA ou PSV produz tonalidades mais suaves. Dentre as tintas produzidas apenas com o PRM, a amostra 11 possui excepcional alvura. As cores claras são muito desejáveis, conforme Augustin *et al.* (2009), porque garantem mais agradável luminosidade ao ambiente, ao passo que absorvem pouco e refletem muito bem a luz. Além disso, ambientes internos pintados com cores claras parecem maiores.

De Viguerie *et al.* (2018) também demonstram que a utilização de calcita pode melhorar as propriedades ópticas da tinta produzida, como uniformidade nas cores.

Pode-se supor então que o PRM nas tintas de solo também contribui para melhorar suas propriedades ópticas, além de proporcionar tonalidades mais claras e aumentar sua opacidade.

4.3. Desempenho das tintas

Na Tabela 12 são apresentados os resultados dos ensaios de desempenho, expressos na forma de rendimento para o poder de cobertura (PC) e quantificados em ciclos para a resistência à abrasão (RA). Além disso, são apontados os valores *PVC* para cada amostra produzida.

Tabela 12. Poder de cobertura (PC), resistência à abrasão (RA) e *PVC* de tintas produzidas com pigmento de resíduo de mármore (PRM) e solos amarelo (PSA) e vermelho (PSV).

Amostra	PRM e/ou PSA			PRM e/ou PSV		
	PC (m ² /L)	RA (ciclos)	<i>PVC</i>	PC (m ² /L)	RA (ciclos)	<i>PVC</i>
1	4.61	22.05	0.77	2.78	23.55	0.76
2	3.22	69.75	0.67	2.63	80.10	0.65
3	2.67	219.45	0.56	2.32	256.80	0.54
4	4.63	69.45	0.72	4.38	59.25	0.71
5	2.80	176.25	0.61	3.17	201.15	0.60
6	5.51	45.90	0.77	6.72	43.35	0.76
7	3.45	159.75	0.66	3.40	167.55	0.65
8	2.91	215.10	0.56	2.51	229.05	0.55
9	5.62	100.05	0.71	5.23	106.81	0.71
10	4.31	195.90	0.60	3.63	215.25	0.60
11	15.63	60.83	0.76	15.63	60.83	0.76
12	5.46	100.67	0.65	5.46	100.67	0.65
13	4.35	141.67	0.55	4.35	141.67	0.55

Fonte: Autor, 2019.

Na tabela 13 estão apresentadas as equações de regressão nas quais o PC foi influenciado (p-valor < 0,05) pelos componentes das misturas.

Tabela 13. Equações de regressões válidas para o poder de cobertura (PC).

Característica	PRM e/ou PSA		PRM e/ou PSV	
	Equação de regressão	R ²	Equação de regressão	R ²
PC (m ² /L)	$\hat{y} = 1,24a + 4,90b + 28,42c - 58,48ac - 18,25bc$	0,87	$\hat{y} = 4,40a + 1,31b + 29,07c - 70,03ac$	0,84

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

Fonte: Autor, 2019.

As equações de regressão demonstram que o principal fator que contribuiu para o aumento do PC é o PRM, conforme o valor expressivo do termo linear (c). Nota-se também (Tabela 12) que todas as tintas fabricadas apenas com PRM apresentaram o PC

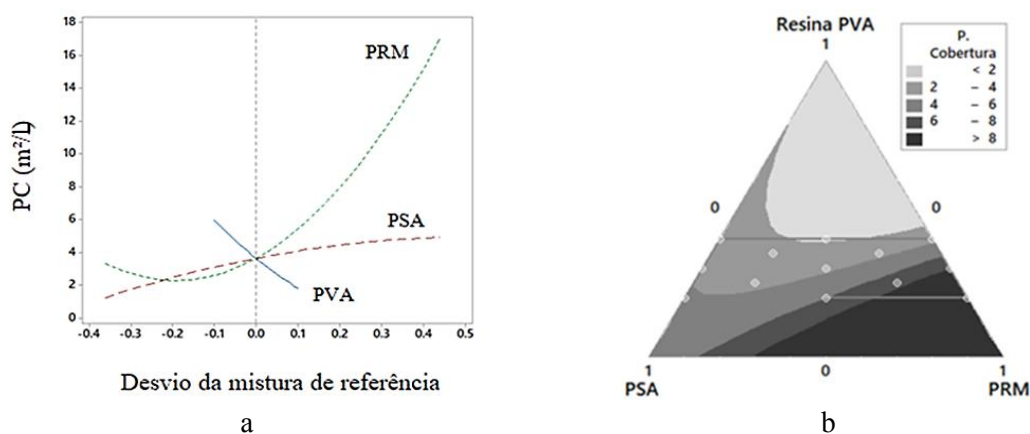
acima da especificação normativa. Este resultado está relacionado com o fato de que as tintas fabricadas com PRM apresentaram maior teor de sólidos com a viscosidade ideal. Um dos fatores que podem ter contribuído para esse efeito foram às interações pigmento-polímero considerando, por exemplo, que a resina PVA apresenta facilidade de adsorver o PRM, na faixa de pH estudada, e impedir a aglomeração desses pigmentos (LIN e CHAN, 2012; KARAKAS *et al.*, 2015). E a dispersão das partículas contribui para o aumento do poder de cobertura (DOROSZKOWSKI, 1999).

Por outro lado, há uma relação antagonista entre o PVA e o PRM, conforme o termo negativo da equação (ac), Tabela 13. Para aumentar o PC, deve-se incorporar mais PRM e reduzir o PVA na mistura porque, ao passo que se aumenta a quantidade de resina PVA nas tintas, diminui-se o PVC, e os pigmentos são os principais responsáveis pela opacidade do filme (GRAYSTONE, 1999; FAZENDA, 2005).

No caso das misturas com PSA ainda ocorreu antagonismo entre o PS e o PRM influenciando o PC, provavelmente devido à interação entre partículas. As pesquisas de Palomino *et al.* (2008) para misturas com caulinita e CaCO_3 , demonstram um resultado parecido. Eles demonstraram que as partículas com arestas acentuadas facilitam a floculação em altos índices de sólidos. E as partículas sólidas de argila do PSA, principalmente as caulinitas, possuem um formato lamelar, com arestas acentuadas, o que pode ter contribuído para floculação nos sistemas com maiores teores de sólidos.

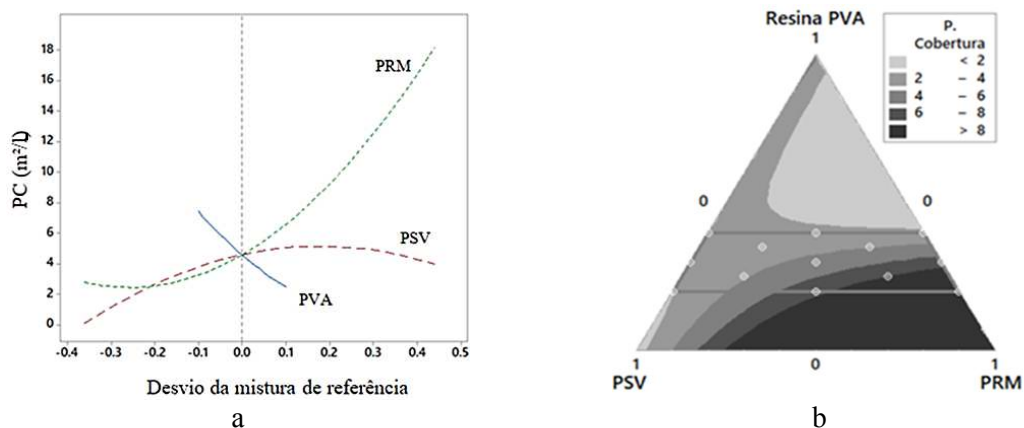
Os gráficos do traço e de superfície de resposta são apresentados nas Figuras 22 e 23. No gráfico do traço, observando as variações das proporções de cada componente individualmente, nota-se que o aumento do PS contribui para um modesto incremento do PC, mas apenas até certo ponto. O PRM por sua vez, na medida em que se eleva o seu teor, o PC aumenta, como já previsto, e o PVA tem o efeito contrário.

Figura 22. Gráficos para o PRM e/ou PSA: a) Traço de resposta para o PC b) Superfície de resposta para o PC em função das proporções dos componentes, definidas entre 0 e 1.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 23. Gráficos para o PRM e/ou PSV: a) Traço de resposta para o PC b) Superfície de resposta para o P em função das proporções dos componentes, definidas entre 0 e 1.



Fonte: Autor, 2019.

As interações entre todos os componentes das misturas podem ser visualizados por meio das curvas de níveis na parte b das Figuras 22 e 23. Em ambas, é nítido que para baixas a médias concentrações de PVA e altas de PRM aumenta-se o PC. Os melhores resultados foram obtidos com nenhum acréscimo de PS, na região sudeste do gráfico.

Nota-se que o acréscimo de PRM como carga mineral nas tintas à base de PS contribuiu para o aumento do seu PC. De acordo com Karakas e Celik (2012), a utilização de cargas minerais, como a constituída pelo carbonato de cálcio, aumenta a opacidade da tinta ao passo que ela atua como um espaçador dos outros pigmentos. Assim, as interações eletrostáticas entre partículas das tintas produzidas com o PRM podem ter contribuído para o PC.

Ademais o carbonato de cálcio, que é o principal constituinte do resíduo de mármore, apresenta um índice de refração de 1,58 (Tabela 1). Apesar do seu índice de refração não ser muito expressivo quando comparado com outras cargas minerais, ele pode ser compensado com o adequado *PVC* (*pigment volume concentration*) do sistema (ABEL, 1999). Cabe ainda destacar que a estrutura razoavelmente porosa do carbonato de cálcio e do próprio mármore pode contribuir para a dispersão da luz. A maior parte da luz que penetra na superfície sofre múltiplos reflexos internos e difrações, com boa dispersão óptica, diminuindo, assim, a possibilidade da luz atingir o substrato (BULLETT, 1999; ENOMAE e TSUJINO, 2004; RODRIGUEZ-NAVARRO *et al.*, 2004). Fatores esses que também podem ajudar a explicar o altíssimo valor de PC apresentado pela amostra 11, além dessa amostra apresentar o maior TS dentre as formulações estudadas e boa interação com a resina, facilitando sua dispersão.

Dentre as amostras produzidas com o PS como pigmento único, apenas uma atingiu o valor mínimo especificado para o PC que é 4m²/L. Essa amostra foi produzida com PSA e com o maior teor de PVC em comparação com as demais. Nota-se ainda um PC ligeiramente inferior para as tintas fabricadas com PSV.

Os PSV apresentam maior percentual de fração argila e, mais especificamente, de óxido de ferro em comparação com os demais pigmentos (Tabela 8). Neste caso, nas tintas com apenas PSV, torna-se mais difícil o processo de dispersão dos pigmentos, considerando a troca iônica dos argilominerais. A dispersão dos pigmentos está diretamente associada à estabilidade e homogeneidade das tintas e, por consequência, ao poder de cobertura (FAZENDA, 2005). Além disso, o óxido de ferro tem baixa força de tingimento e não é opaco (ABEL, 1999). Segundo Alabi e Omojola (2013) a composição ideal de óxido de ferro em pigmentos deve ser inferior a 2%.

As equações de regressão para a resistência à abrasão são apresentadas na Tabela 14, considerando os termos válidos (p-valor < 0,05). Os modelos representam a variação da RA em função da composição da mistura.

Tabela 14. Equações de regressão válidas para a resistência à abrasão (RA).

Característica	PRM e/ou PSA		PRM e/ou PSV	
	Equação de regressão	R ²	Equação de regressão	R ²
RA (ciclos)	$\hat{y} = 826,40a - 212,10b + 17,80c - 766,30ac + 1204,90abc$	0,93	$\hat{y} = 1097,00a - 290,00b + 46,00c - 1251,00ac + 1513,00abc$	0,91

Legenda: a- resina PVA; b- pigmento de solo; c- pigmento de resíduo de mármore.

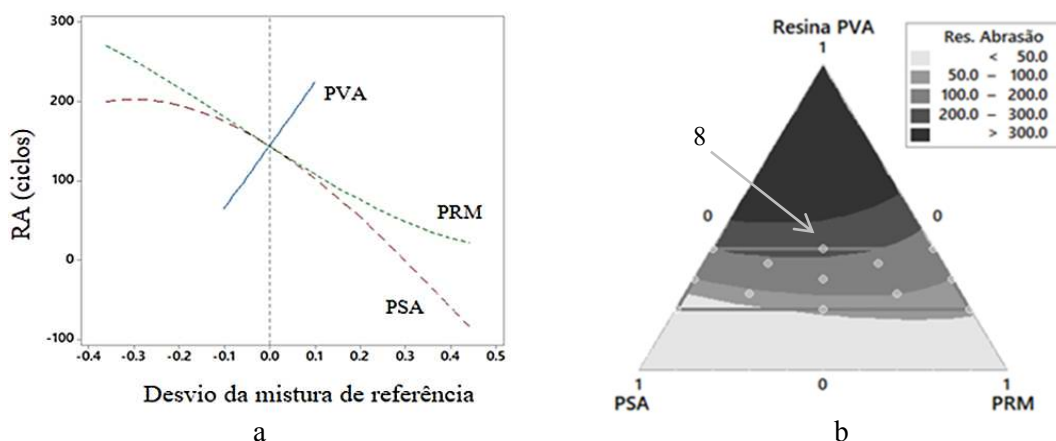
Fonte: Autor, 2019.

O valor da RA nas misturas ternárias foi influenciado por todos os seus componentes, mas especialmente pela resina PVA, conforme demonstrado pelo alto valor do seu coeficiente (a). O coeficiente da interação dupla PVA e PRM (ac) também apresentou um valor considerável, mas com sinal negativo. O destaque, entretanto, foi para o coeficiente da interação tripla (abc), que sugere um alto efeito sinérgico. Isso significa que a combinação dos três componentes leva a valores mais altos de RA quando comparados aos componentes individuais.

Nos gráficos do traço, Figuras 24 e 25 (parte a) observa-se nitidamente a elevação da RA com o aumento do teor de PVA, mantendo, neste caso, a proporção dos outros componentes constantes. Em se tratando do PRM e do PS, de forma individualizada, estes contribuem para o decréscimo da RA, especialmente o PS, porque para o PRM os resultados sofreram uma estabilização.

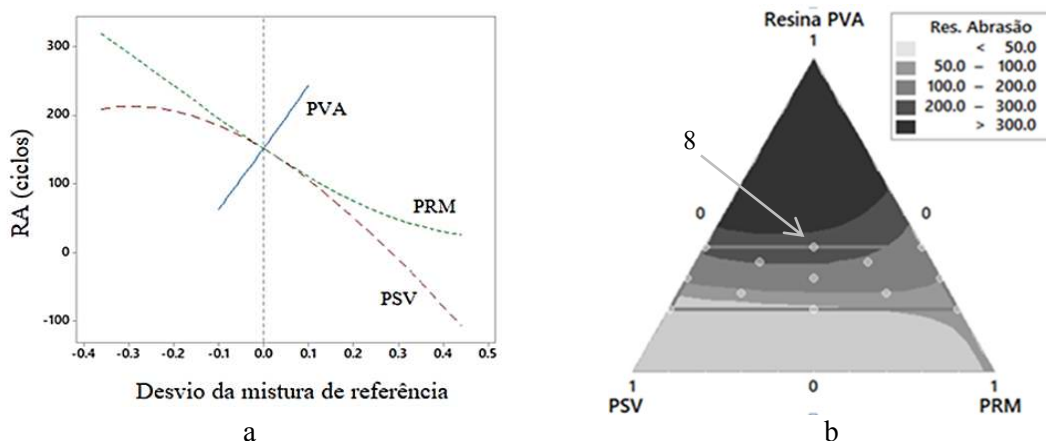
A partir das superfícies de resposta, Figuras 24 e 25 (parte b), observam-se as curvas de nível da RA em função da composição das tintas, obtidas a partir de um modelo cúbico especial. Os 13 pontos experimentais também estão representados no gráfico. Um alto efeito sinérgico pode ser observado no centro superior do gráfico. Os maiores valores de RA, estão em torno do ponto 8 (cerca de 1/3 de cada componente).

Figura 24. Gráficos para o PRM e/ou PSA: a) Traço de resposta para a RA b) Superfície de resposta para a RA em função das proporções dos componentes.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 25. Gráficos para o PRM e/ou PSV: a) Traço de resposta para a RA b) Superfície de resposta para a RA em função das proporções dos componentes.



Fonte: Autor, 2019.

Valores altos de resistência à abrasão são importantes porque indicam que a tinta terá maior durabilidade.

Em nenhuma das tintas fabricadas com o limite inferior da resina em solução (20% em massa) e com altos valores de PVC (acima de 0,72), o valor mínimo de resistência à abrasão, de 100 ciclos, foi atendido (Tabela 12). Nesse caso não há ligante suficiente para envolver todas as partículas dos pigmentos, o que resulta em floculações

e no surgimento de poros que comprometem a integridade da película (TIARKS *et al.*, 2003).

Para as tintas de PS, como pigmento único, os valores de RA só foram satisfatórios quando produzidas com o limite superior da resina em solução (40% em massa) e com valores de *PVC* na ordem de 0,56. Em tais misturas observa-se valores de pH por volta de 5, o qual, segundo Yamak (2013), é o valor ótimo para atuação do PVA, considerando seu índice de reatividade. O maior problema deste caso é que altos teores de resina encarecem a tinta.

As tintas produzidas com o PRM, como pigmento exclusivo, atingiram valores satisfatórios de resistência à abrasão a partir do valor médio de percentual de resina (30% em massa), considerando o intervalo estudado, e para valores de *PVC* por volta de 0,65. Tal resultado foi possível com o pH na ordem de 7.

As hipóteses mais prováveis para tal fenômeno relacionam-se às interações partícula-aglutinante e a morfologia das partículas do pigmento. Os estudos de Kelly e Hutchings (2001) indicaram que o desgaste por atrito foi menor em materiais constituídos por partículas arredondadas de calcita. Além disso, de acordo com Yamak (2013) e Li *et al.* (2014), o aumento do pH amplia a solubilidade da resina, ao expor grupos hidroxilas e propiciar a interação com a água, colaborando na ligação pigmento-aglutinante. E, quanto melhor o empacotamento dos pigmentos pela resina, melhor a resistência à abrasão.

Os maiores incrementos na resistência à abrasão ocorreram mediante o efeito sinérgico da interação entre todos os componentes da mistura, a saber, PRM, PS e PVA. Uma possível explicação para isso pode ser obtida com base em interações eletrostáticas. De acordo com os valores de pH das amostras produzidas e os estudos de Palomino *et al.* (2008), Karakas *et al.* (2011; 2015) e Karakas e Celik (2012, 2018), há um forte indício de que a carga superficial do PRM é positiva, enquanto a do PS é negativa. E ainda de acordo com intensidade do potencial zeta, o PRM pode se comportar como um espaçador, melhorando a dispersão das partículas via interação com os seguimentos do polímero. Esse fenômeno tem um efeito positivo na boa distribuição das partículas. A defloculação das partículas junto com boa adesão interfacial está diretamente relacionada ao aumento de resistência à abrasão da tinta (AVELLA *et al.* 2001; Li *et al.* 2014).

Entretanto, mais estudos são necessários para revelar as possíveis razões para esse comportamento, uma vez que a tinta é um sistema muito complexo composto por vários ingredientes que podem afetar diretamente a química das interações entre

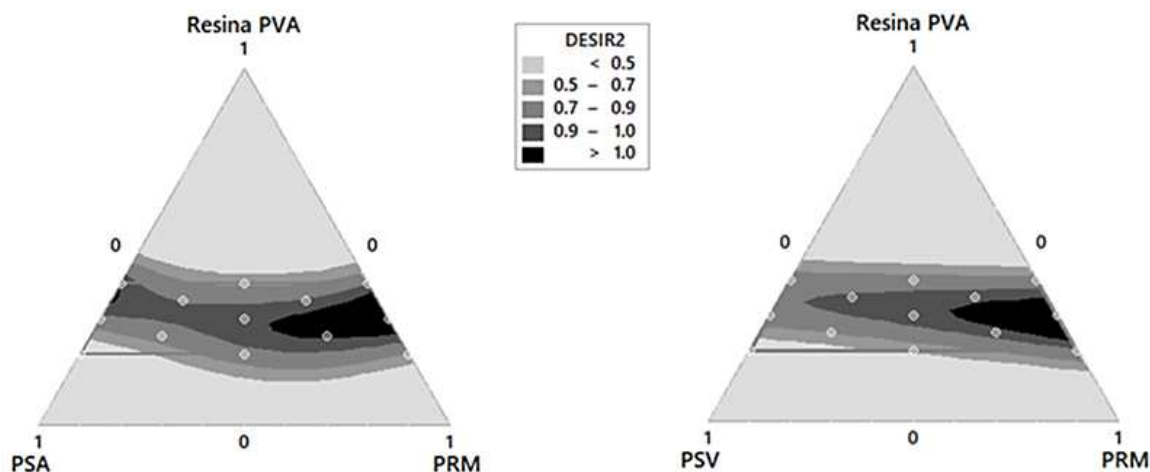
partículas. Por exemplo, Palomino *et al.* (2008) afirma que essas interações também são afetadas pela geometria da partícula, tamanho relativo, conteúdo de sólidos, pH e efeito do fluido superficial.

4.4. Formulações ideais

A demarcação das regiões ótimas dos parâmetros de desempenho foi possível com a função estatística desejabilidade, a partir dos limites normativos. A ABNT NBR 15079:2011 estipula que os valores de PC devem ser iguais ou superiores a $4\text{m}^2/\text{L}$, e para a RA, 100 ciclos de passadas, considerando as tintas da linha econômica. De acordo com a Tabela 8, cinco amostras atenderam as duas especificações normativas de desempenho simultaneamente. Os percentuais em massa dos seus componentes foram os seguintes: amostra 12 (0,3 PVA e 0,7 PRM) e 13 (0,4 PVA e 0,6 PRM), com PRM como pigmento único; 9 (0,25 PVA, 0,175 PSA e 0,575 PRM) e 10 (0,35 PVA, 0,175 PSA e 0,475 PRM), de PSA e PRM; e 9 (0,25 PVA, 0,175 PSV e 0,575 PRM), de PSV e PRM. Verifica-se que as amostras 9 e 10 foram produzidas com as maiores proporções de PRM como extensor do intervalo estudado.

A desejabilidade das amostras, em função das proporções dos componentes PRM, PS e PVA, é apresentada nas superfícies de resposta da Figura 26. Em ambas, é nítido que, para médias concentrações de PVA, baixas de PS e altas de PRM, aumenta-se a desejabilidade das tintas, considerando a faixa estudada. Existe a tendência de aumento da desejabilidade para maiores teores de PRM nos gráficos. A formulação indicada com maior desejabilidade total foi a tinta com 30% de PVA, 0% de PS e 70% de PRM, situada na região extrema direita do gráfico.

Figura 26. Gráficos de desejabilidade para as tintas de PRM e/ou PSA e de PRM e/ou PSV respectivamente.

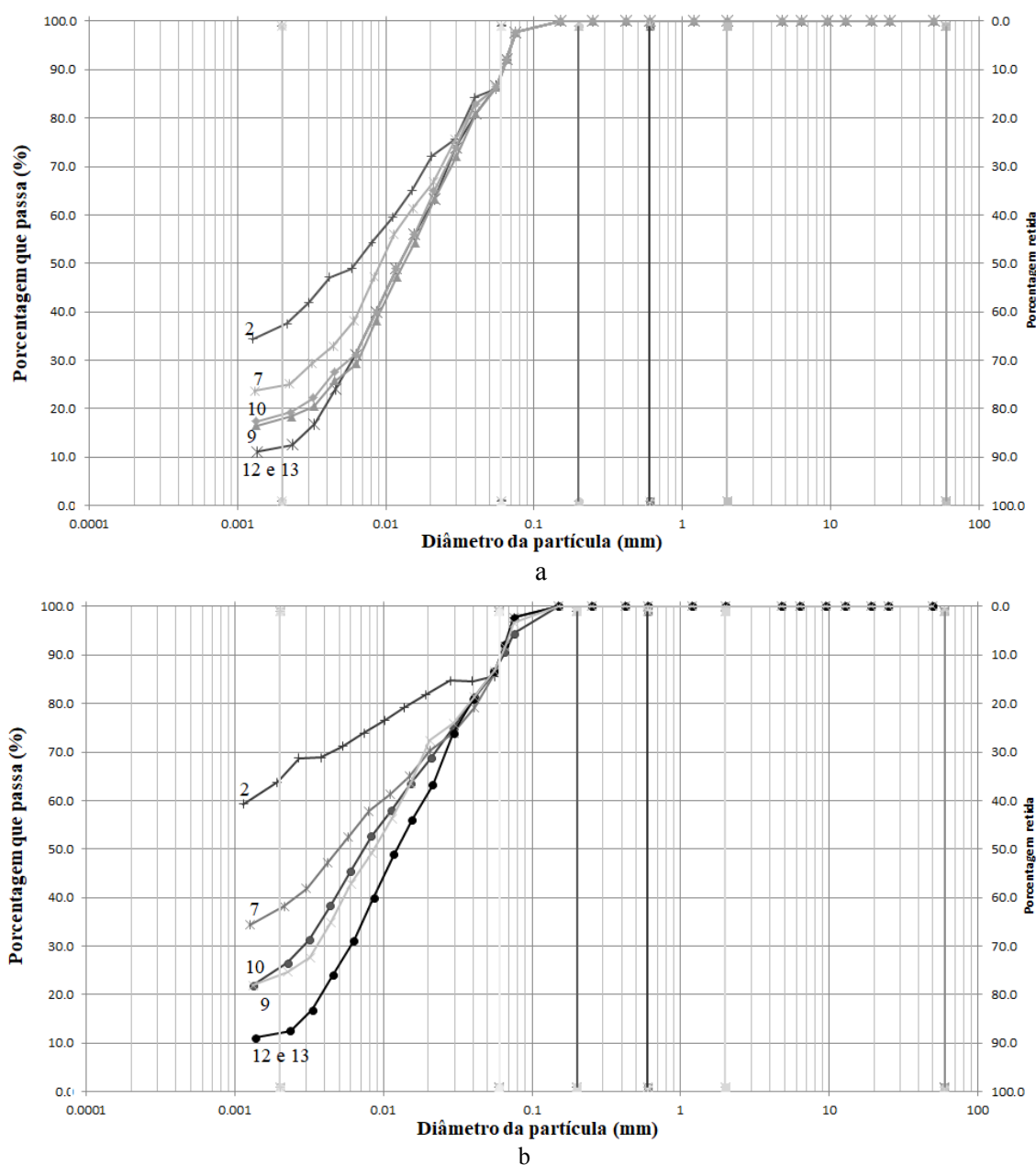


Fonte: Autor, 2019.

As formulações ideais foram submetidas à avaliação da composição dos seus pigmentos e às análises microscópicas de suas películas.

As curvas de distribuição granulométrica, com a composição dos pigmentos das amostras mais satisfatórias, são apresentadas na Figura 27. Além das amostras que atenderam aos requisitos de desempenho (amostras 9, 10, 12 e 13), foram caracterizadas as amostras 2 (0,3 PVA e 0,7 PS) e 7 (0,3 PVA, 0,35 PS e 0,35 PRM) para cada tipo de PS. Elas foram escolhidas por apresentarem alta desejabilidade, considerando os dois PS, e com o objetivo de servirem de parâmetro de comparação.

Figura 27. Curvas de distribuição granulométrica das amostras mais desejáveis: a) PRM e/ou PSA; b) PRM e/ou PSV.



Fonte: Autor, 2019.

As curvas de distribuição granulométrica dos pigmentos confrontadas com os valores de desejabilidade, apresentados na Figura 26, permitem concluir que as amostras ideais apresentam em sua composição maiores proporções da fração silte e menores índices da fração argila, devido ao elevado teor de PRM. Partículas maiores têm uma menor demanda pela resina, o que favorece a resistência à abrasão. Além disso, os pigmentos apresentam uma boa distribuição granulométrica, o que contribui para o seu empacotamento no filme da tinta e maiores índices de TS.

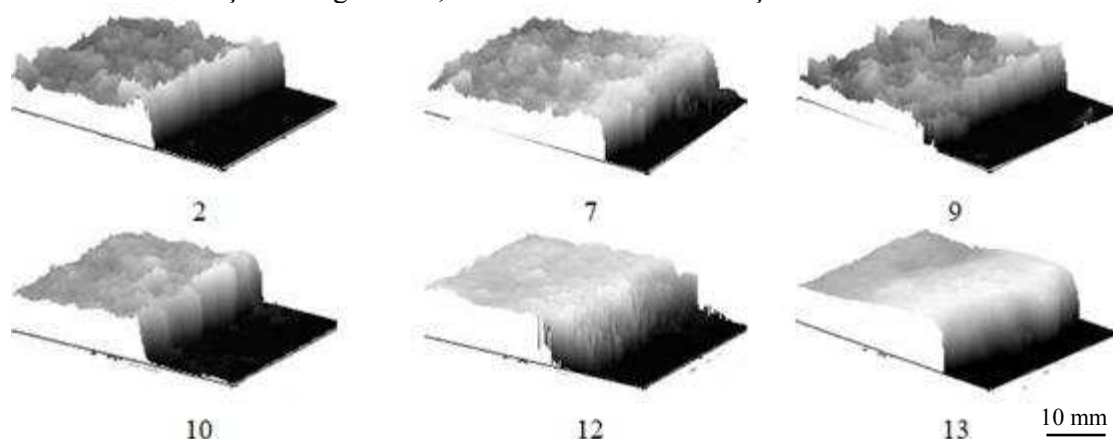
A espessura e rugosidade das películas podem ser observadas na Tabela 15. Nas Figuras 28 e 29 apresentam-se os perfis utilizados para medição da espessura de cada película de tinta e demonstram a diferença entre a parte da laminula que recebeu tinta e a parte não pintada e a também a variação de rugosidade das amostras. Todos estão na mesma escala, 200:1.

Tabela 15. Espessura e rugosidade das películas das tintas selecionadas.

Tinta	Amostra de tinta	Espessura média (μm)	Rugosidade média (μm)	Raiz quadrática média da rugosidade (μm)
Tintas à base de PRM e/ou PSA	2	48,9	7,42	10,04
	7	77,0	10,23	14,08
	9	60,9	8,02	10,73
	10	95,6	9,83	12,91
	12	171,1	6,06	7,85
	13	216,3	7,43	9,55
Tintas à base de PRM e/ou PSV	2	31,1	5,75	8,62
	7	46,7	8,84	11,37
	9	69,6	7,61	9,84
	10	82,2	9,52	12,18
	12	171,1	6,06	7,85
	13	216,3	7,43	9,55

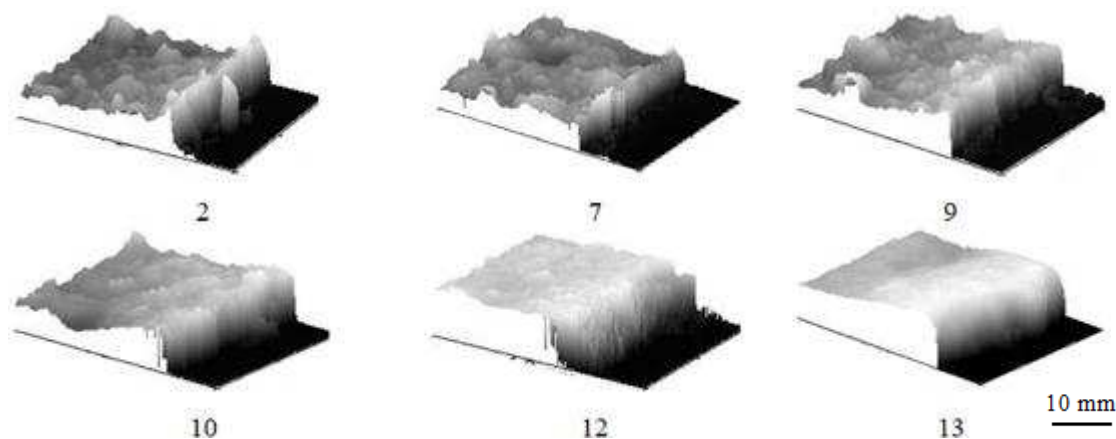
Fonte: Autor, 2019.

Figura 28. Perfis das tintas de PRM e/ou PSA para determinação da espessura da película e avaliação da rugosidade, de acordo com as numerações em cada amostra.



Fonte: Autor, 2019.

Figura 29. Perfis das tintas de PRM e/ou PSV para determinação da espessura da película e avaliação da rugosidade, de acordo com as numerações em cada amostra.



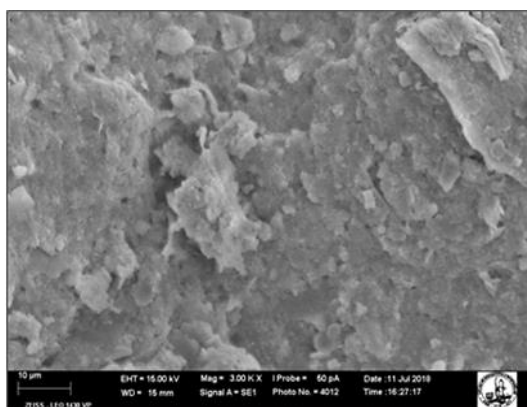
Fonte: Autor, 2019.

A análise da Tabela 15 e das Figuras 28 e 29 indica que, à medida que o PRM foi acrescentado às formulações, a película de tinta tornou-se menos rugosa, porém mais densa e espessa, considerando também o aumento de PVA. Como a tinta foi aplicada manualmente, pequenas variações na espessura do filme são esperadas.

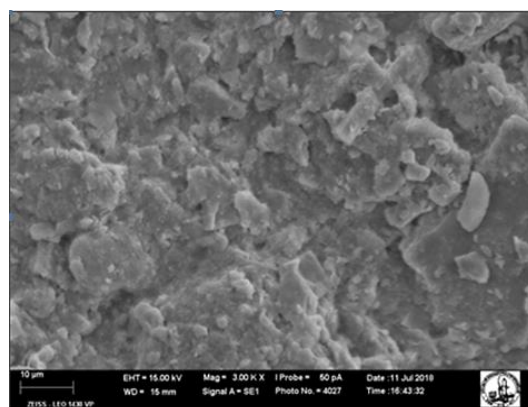
No geral, as tintas ideais também apresentaram os menores valores de rugosidade. Cabe destacar que as tintas de PSV, com películas menos rugosas que as tintas de PSA, tiveram valores de RA ligeiramente superiores. Essa diminuição da rugosidade e melhoria dos parâmetros de desempenho pode ser explicada pelas interações entre partículas e pelos fenômenos de adsorção, mencionados anteriormente.

O que também pode contribuir para o declínio da rugosidade é o empacotamento das partículas, que está associado ao formato dos grãos. Essas características podem ser observadas nas Figuras 30, 31 e 32, onde são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das películas das formulações ideais.

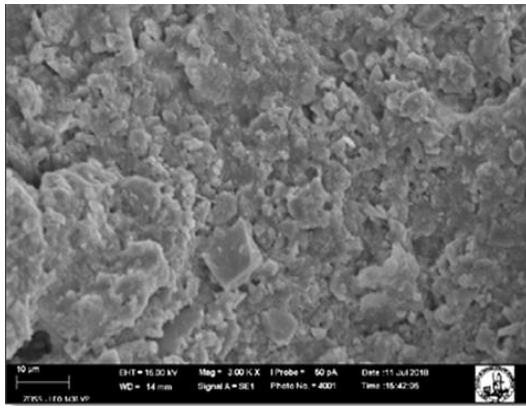
Figura 30. MEV das tintas mais desejáveis para o PSA e PSA com PRM (Mag.= 3000 X): a) Amostra 2, apenas PSA; b) Amostra 7, com valores médios de PSA, PRM; c) Amostra 9, com 0,175 PSA e 0,575 PRM em massa; d) Amostra 10, com 0,175 PSA e 0,475 PRM em massa.



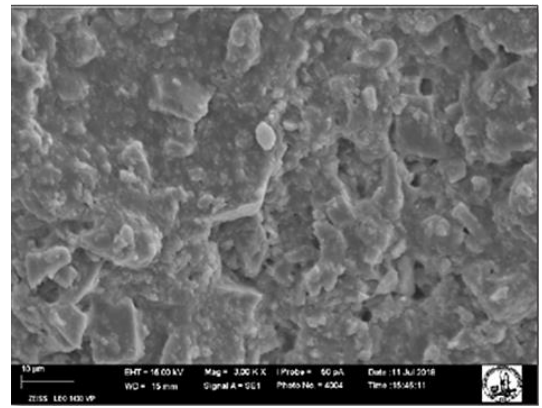
a



b



c

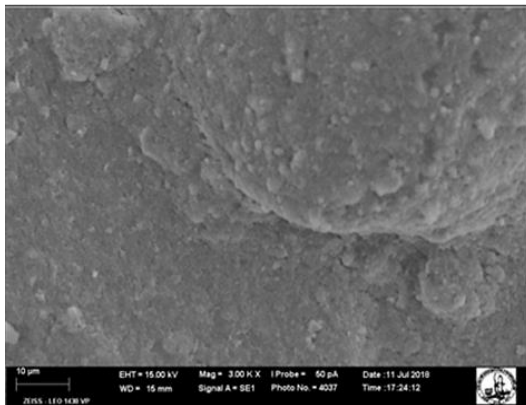


d

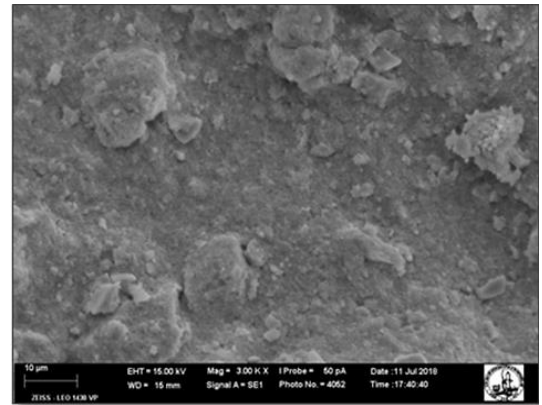
Fonte: Autor, 2019.

As análises a partir do MEV, para as tintas de PSA, confirmaram a presença de pigmentos com formas variadas, esféricas, nodulares e lamelares. Essas heterogeneidades são mais expressivas nas amostras com acréscimos de PRM. O envolvimento das partículas pela resina foi bem perceptível na amostra 10 (Figura 30d).

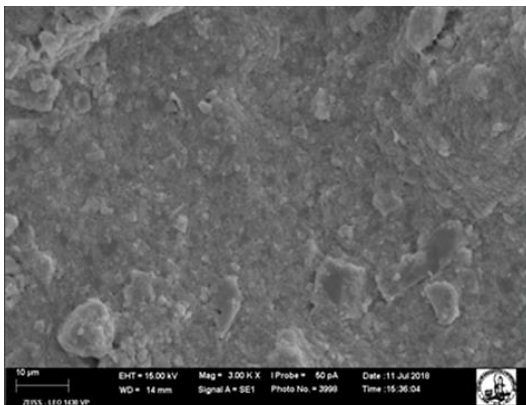
Figura 31. MEV das tintas mais desejáveis para o PSV e PSV com PRM (Mag.= 3000 X): a) Amostra 2, apenas PSV; b) Amostra 7, com valores médios de PSV, PRM; c) Amostra 9, com 0,175 PSV e 0,575 PRM em massa; d) Amostra 10, com 0,175 PSV e 0,475 PRM em massa.



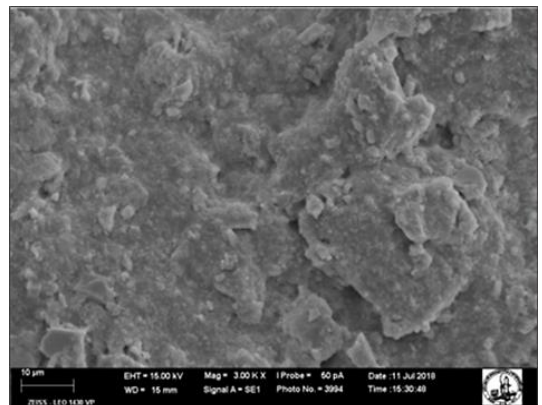
a



b



c

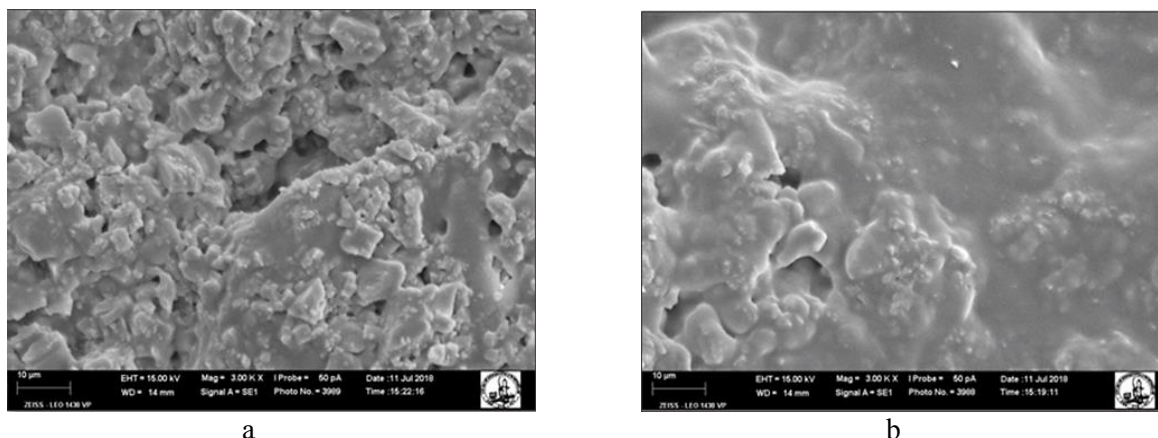


d

Fonte: Autor, 2019.

A inspeção superficial do filme das tintas de PSV, por meio do MEV, indica a predominância relativa de pequenas partículas. Na Figura 31a demonstra-se a existência de grandes aglomerações, como já era esperado. Com o acréscimo do PRM, observa-se uma maior dispersão das partículas ao longo do filme da tinta.

Figura 32. MEV do filme final das tintas ideais de PRM como pigmento exclusivo (Mag.= 3000 X): a) Amostra 12; b) Amostra 13.



Fonte: Autor, 2019.

Nas películas das tintas de PRM, Figura 32, observa-se a predominância de elementos nodulares, arestas arredondadas, e com maiores dimensões em comparação com as amostras anteriores. Além disso, é nítido o recobrimento e adsorção das partículas do PRM pela resina, especialmente na Figura 32b.

4.5. Avaliação da durabilidade das tintas

Os resultados da análise microbiana para as tintas de PRM, PSA e PSV estão apresentados na Tabela 16. As tintas foram produzidas com a maior proporção de pigmento do intervalo estudado.

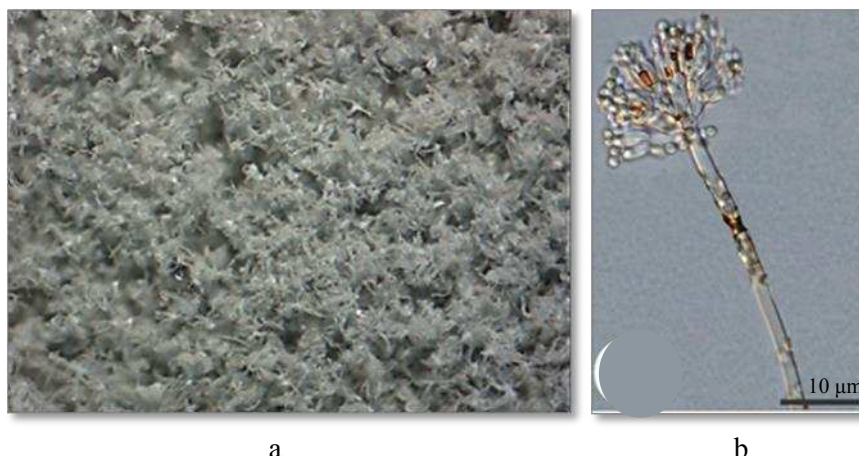
Tabela 16. Síntese da ocorrência e da identificação dos fungos e bactérias presentes nas tintas manufaturadas à base de PRM, PSA e PSV.

Tinta	Bactéria	Identificação	Fungo	Identificação
PRM: amostra 11	não	-	sim	<i>Aspergillus</i> sp.
PSA: amostra 1	sim	<i>Bacillus</i> sp.	sim	<i>Aspergillus</i> sp.
PSV: amostra 1	não	-	não	-

Fonte: Autor, 2019.

A tinta de PRM não apresentou nenhum crescimento bacteriano, conforme a Tabela 16, porém nas placas contendo meio de cultura BDA foi observado o desenvolvimento de uma colônia fúngica. Após observações microscópicas foi identificado o fungo *Aspergillus* sp. (Figura 33).

Figura 33. Imagens do fungo tipo *Aspergillus* sp., presente nas amostras de tintas de PRM e de PSA: a) Crescimento de colônias fúngicas em meio de cultura BDA; b) Conidióforo contendo conídios de *Aspergillus* sp.



Fonte: Autor, 2019.

Na tinta de PSA, por sua vez, observou-se a ocorrência de fungos e bactérias. Os isolados de fungos presentes na tinta de PSA foram os mesmos da tinta de PRM, demonstrados na Figura 33. Nas placas contendo meio de cultura 523 pôde-se notar o crescimento bacteriano (Figura 34) e os resultados do sequenciamento da região 16S, identificou essa bactéria como sendo *Bacillus* sp.

Figura 34. Placas contendo meio de cultura 523 com crescimento bacteriano, nas tintas de PSA.



Fonte: Autor, 2019.

De acordo com os estudos de Opperman e Gull (1984) e Grant *et al.* (1994), dentre os principais grupos de microorganismos mais comumente isolados nas tintas à base de água estão as bactérias *Bacillus* sp. e fungos do gênero *Aspergillus*.

Na tinta de PSV não houve qualquer manifestação da presença de fungos ou bactérias. Um dos fatores que pode ter contribuído foi o baixo percentual de matéria orgânica desse pigmento, sendo o menor dos pigmentos analisados, de acordo como os dados de caracterização. De acordo com Obidi *et al.* (2009), isso indica que há menos nutriente disponível para estimular o crescimento microbiano na tinta.

Cabe ressaltar ainda que, em nenhum dos pigmentos estudados houve uma ocorrência significativa de matéria orgânica utilizável para o crescimento desses

organismos heterotróficos. No entanto, o veículo também pode servir de nutriente para a atividade microbiana, ainda que de forma menos pronunciada. Assim, pode-se supor que a tinta a base de PSV não foi contaminada por bactérias ou fungos deletérios no processo de fabricação ou a partir da sua matéria-prima.

Os estudos de Obidi *et al.* (2009) também sugerem que há um período de latência até que se observe um crescimento exponencial dos microorganismos deletérios. Dessa forma, a presença microbiana nas amostras indica que o seu prazo de validade pode ser afetado negativamente e que a incorporação de biocidas durante o processo de produção pode ser interessante, pois pode contribuir para ampliação da durabilidade das tintas.

O crescimento de espécies microbianas na pintura requer a presença de umidade no substrato (ROYLANCE M. E ROYLANCE D., 2013), e os fungos não crescem nas latas fechadas, só agem na película da pintura, formando uma superfície visível com coloração escura. Neste caso, deve-se avaliar e controlar a umidade proveniente do substrato e no ambiente.

Assim, para ampliar a avaliação da durabilidade das tintas, as amostras foram aplicadas em um substrato próprio e submetidas ao intemperismo natural. As amostras sofreram a incidência de chuva, vento e radiação solar. No decorrer de seis meses de exposição examinou-se a presença de manifestações patológicas e a qualidade da pintura. Ao final desse período as placas metálicas que protegiam parcialmente os quadros foram removidas, conforme pode ser observado na Figura 35.

Figura 35. Resultados do ensaio de resistência ao intemperismo após seis meses de exposição e remoção das placas galvanizadas que protegiam parcialmente as películas das amostras de tinta.



Fonte: Autor, 2019.

Os resultados foram confrontados com os dados meteorológicos da região de exposição (Tabela 17). A pintura também foi examinada quanto à diferença de cor e de aspecto entre a parte exposta ao intemperismo e a parte protegida (Tabela 18).

Tabela 17. Informações meteorológicas registradas pela Estação Meteorológica de Observação de Superfície Automática na região do ensaio.

Dados Meteorológicos					
Mês	Temperatura (°C)			Radiação (KJ/m ²)	Chuva (mm)
	Média	Máxima	Mínima		
Junho*	17,6	27,5	8,8	987,9	3,0
Julho	16,3	27,9	8,2	1117,9	9,0
Agosto	17,4	28,2	8,7	989,9	85,4
Setembro	19,4	30,6	9,3	1179,0	56,8
Outubro	21,2	33,0	13,1	1102,7	96,0
Novembro	21,0	30,8	15,1	1191,1	274,6
Dezembro**	21,1	31,4	12,4	1149,3	97,6

*Após o dia 12

**Até o dia 12

Fonte: UFV (2018), adaptado.

Tabela 18. Diferença de cor das amostras quantificada pelo delta-E e análise das manifestações patológicas.

Amostra	Alteração de cor (Delta-E)	Tintas de PRM e /ou PSA			Amostra	Alteração de cor (Delta-E)	Tintas de PRM e /ou PSV		
		Manifestações Patológicas					Manifestações Patológicas		
		Trincamento	Descascamento	Bolor		Trincamento	Descascamento	Bolor	
1	7,40	Não	Não	Não	1	5,78	Sim	Sim	Não
2	6,90	Não	Não	Não	2	3,94	Sim	Sim	Não
3	5,46	Não	Não	Não	3	3,37	Sim	Sim	Não
4	5,14	Não	Não	Não	4	5,06	Sim	Sim	Não
5	4,46	Não	Não	Não	5	4,15	Sim	Sim	Não
6	4,41	Não	Não	Não	6	3,64	Não	Sim	Não
7	4,42	Não	Não	Não	7	3,83	Não	Não	Não
8	4,60	Não	Não	Não	8	3,06	Não	Não	Não
9	4,03	Não	Não	Não	9	2,36	Não	Não	Não
10	4,10	Não	Não	Não	10	2,00	Não	Não	Não
11	1,12	Não	Não	Não	11	1,12	Não	Não	Não
12	1,69	Não	Não	Não	12	1,69	Não	Não	Não
13	1,16	Não	Não	Não	13	1,16	Não	Não	Não

Fonte: Autor, 2019.

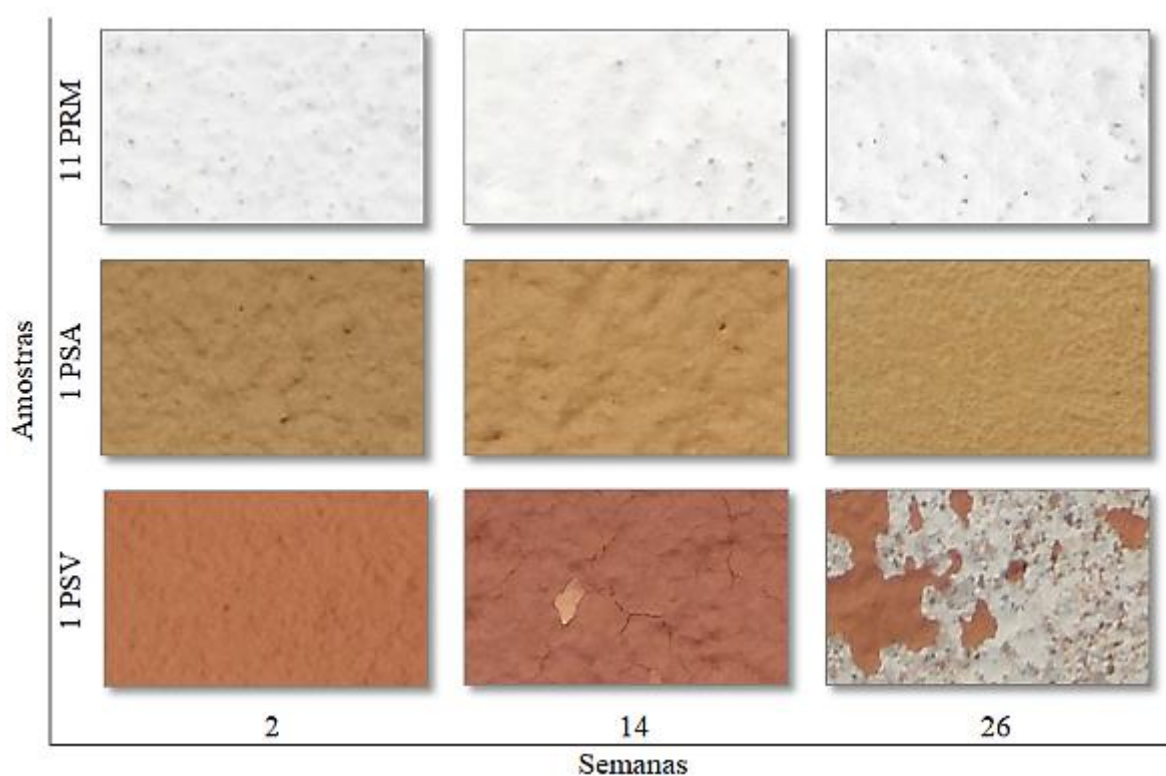
Como podem ser observados na Figura 35, os piores resultados foram das amostras de referência, fabricadas sem qualquer acréscimo de PVA. Ainda de acordo com a Tabela 18, das tintas produzidas com todos os componentes, houve algumas manifestações patológicas apenas nas amostras à base de PSV, com pouco ou nenhum acréscimo de PRM. Não houve qualquer manifestação de bolor em nenhuma das tintas. Estudos desenvolvidos por Zacarias *et al.* (2018) indicam a inativação de conídios sob luz visível, independente da tinta, mesmo sem a utilização de fungicidas. Além disso,

um fator importante para o crescimento de fungos é a alta umidade relativa no ambiente e a falta de ventilação, e não havia essas condições no local de exposição das amostras.

As informações meteorológicas da Tabela 12 ainda indicam que o período mais crítico para as amostras foi no mês de novembro de 2018, em que ocorreu grande volume de chuvas, além do maior registro de radiação solar do período estudado.

Na Figura 36 apresenta-se o resultado de exposição para as tintas com maior teor de pigmentos do intervalo estudado, 80% em massa, as mesmas amostras utilizadas na análise microbiana descrita anteriormente. Consta-se que ao final das 26 semanas de exposição não houve a formação de colônias de fungos, que se desenvolveriam escurecendo a superfície. Entretanto, a pintura de PSV, especialmente a partir da 14^o, apresentou trincamento e posteriormente descascamento.

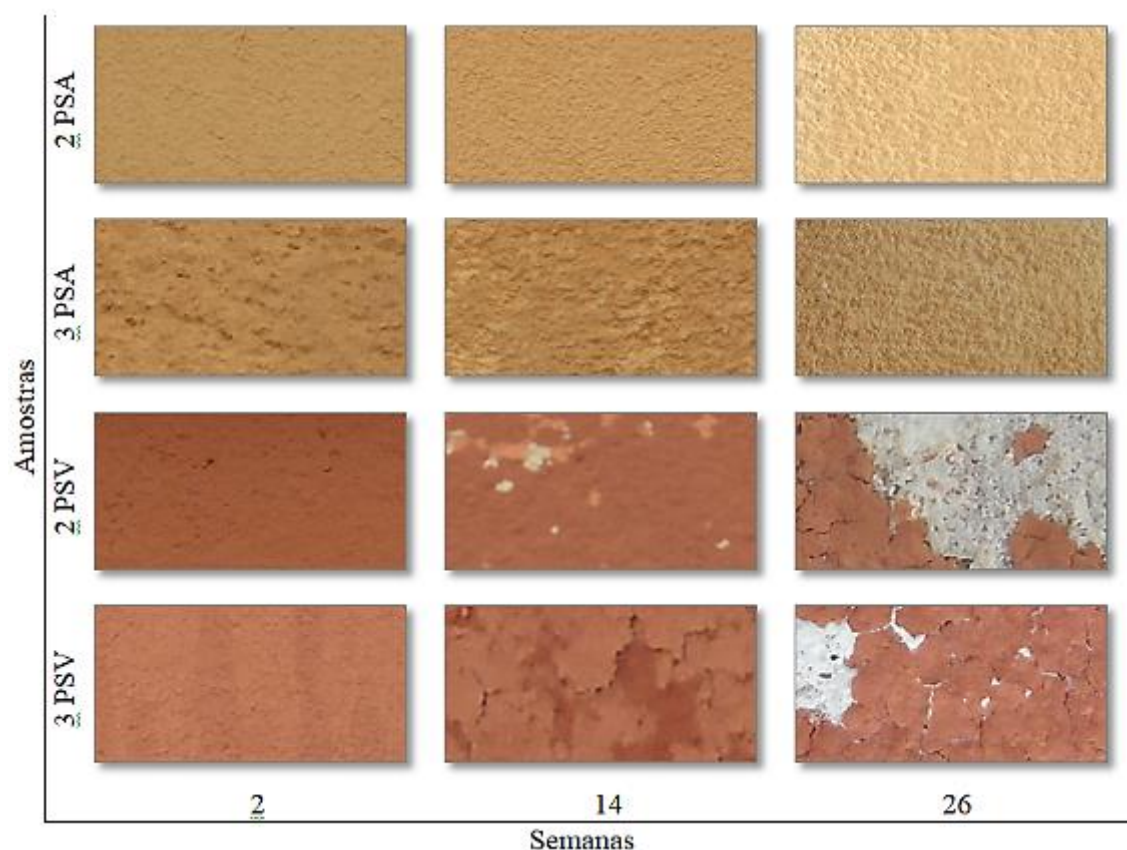
Figura 36. Resultado do ensaio de intemperismo para as tintas de PRM, PSA e PSV, com a máxima quantidade de pigmentos (80% em massa), em função do tempo de exposição em semanas.



Fonte: Autor, 2019.

Na Figura 37 apresenta-se o desempenho das melhores amostras de pigmentos de solos no decorrer do período de exposição. Elas foram fabricadas com os maiores teores de resina do intervalo estudado.

Figura 37. Resultado do ensaio de intemperismo para as tintas de PSA e PSV, com pigmento de solo apenas, em função do tempo de exposição em semanas.



Fonte: Autor, 2019.

Na Figura 37 demonstra-se que as tintas de PSV, mesmo com alta taxa de ligante, apresentaram trincamento e descascamento, especialmente a partir da 14ª semana. Isso já era esperado, pois a superfície específica elevada do PSV, bem maior que dos outros pigmentos, aumenta a demanda pela resina e dificulta a formação de um filme homogêneo. E a resina é a principal responsável pela aderência da película de tinta no substrato. Observa-se, entretanto, de acordo com a Figura 38, que para um mesmo percentual de ligante, acréscimos de PRM na formulação da tinta contribuem para o aumento da durabilidade da pintura. Esperava-se que o aumento do volume do extensor fosse causar uma diminuição na resistência à intempérie da tinta devido ao aumento do *PVC* da composição da tinta (SOMTÜRK *et al.*, 2016). No entanto, de acordo com os resultados apresentados na Figura 38 e na Tabela 18, o aumento de PRM induziu uma maior durabilidade das amostras. Isso se deve provavelmente a faixa ideal de *PVC* nas formulações estudadas e ao resultado das interações eletrostáticas entre as partículas de PS e PRM. A amostra 5 de PSV foi fabricada com 17,5% de PRM em massa, a amostra 7 com 35% e a amostra 10 com 47,5%.

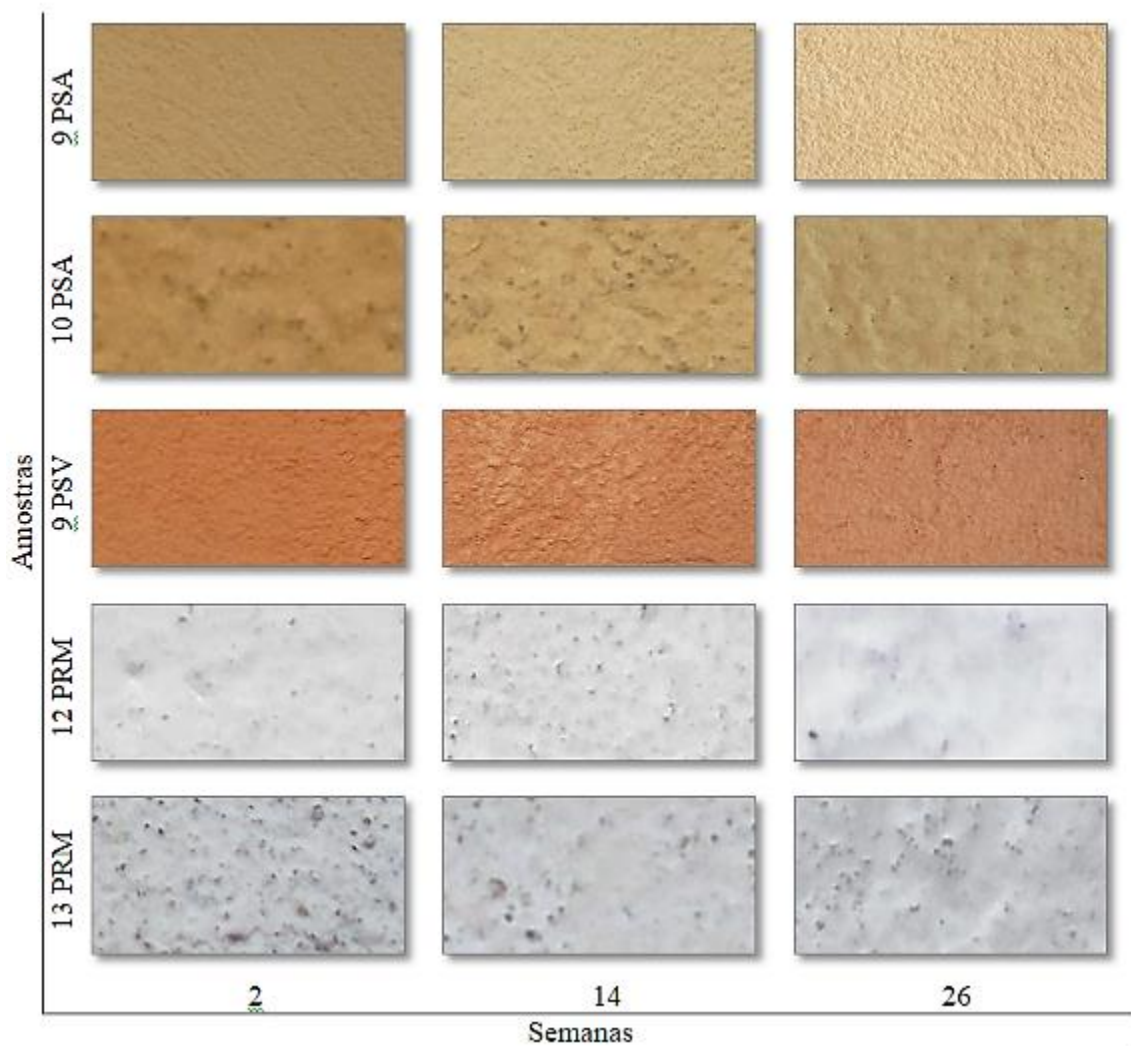
Figura 38. Tintas à base de solo vermelho após 26 semanas de exposição com acréscimos progressivos no percentual de PRM.



Fonte: Autor, 2019.

As amostras ideais, que atenderam aos requisitos normativos de desempenho simultaneamente, são apresentadas na Figura 39.

Figura 39. Resultado do ensaio de intemperismo para as amostras ideais, em função do tempo de exposição em semanas.



Fonte: Autor, 2019.

As formulações ideais não apresentaram manifestações patológicas no decorrer do tempo do ensaio (Figura 39), e, como podem ser observadas na Tabela 18, essas tintas foram as que apresentaram a menor variação de cor das amostras estudadas, de acordo com o delta-E (ΔE). É digno de nota que a maioria das tintas ideais apresentaram um valor de (ΔE) inferior a 2 ou próximo de 2, e, de acordo com ColorMine (2018), valores de (ΔE) inferiores a 2 indicam que não há diferença de cor perceptível. A estabilidade fotolítica da pintura e a resistência à ação da água provavelmente se deve às propriedades dos pigmentos e à formação de um filme consistente, com distribuição mais homogênea das partículas, empacotamento dos pigmentos pela resina, e adesão ao substrato (SOMTÜRK *et al.*, 2016). E ainda deve-se considerar, de acordo com Buxbaum e Pfaff (2008), que os pigmentos inorgânicos têm maior solidez à luz.

A mudança de tonalidade entre a película de tinta protegida e a parte exposta às intempéries foi quantificada pelo delta-E e as equações de regressão válidas para a diferença de cor são apresentadas na Tabela 19.

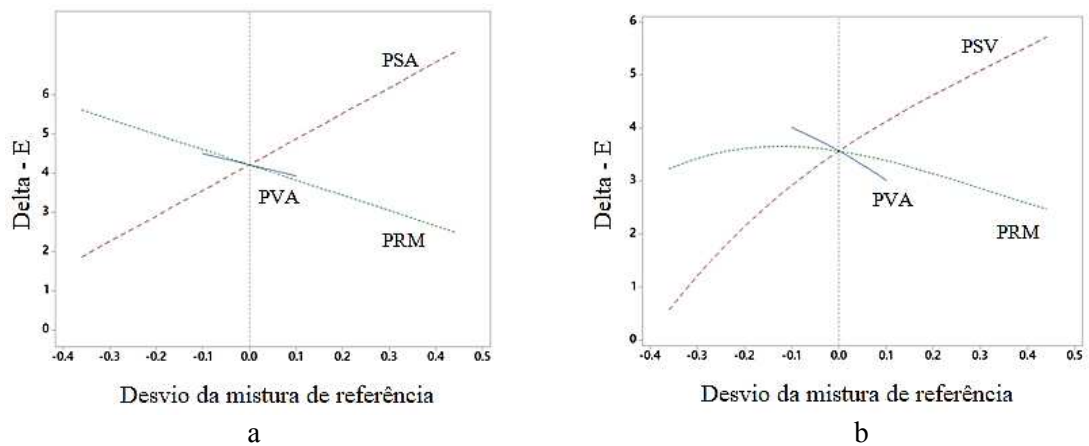
Tabela 19 – Equações de regressão válidas para a diferença de cor delta-E

Característica	PRM e/ou PSA		PRM e/ou PSV	
	Equação de regressão	R ²	Equação de regressão	R ²
Delta-E	$\hat{y} = 2,21a + 8,48b + 1,69c$	0,90	$\hat{y} = -0,90a + 6,85b + 2,04c + 19,81abc$	0,92

Legenda: a- resina PVA; b- pigmento de solo; c- pigmento de resíduo de mármore.

A análise das equações de regressão indica que o principal componente que contribuiu para a mudança de cor ou desbotamento das amostras é o PS. O mesmo resultado pode ser observado nos gráficos do traço, Figura 40. Além disso, esses gráficos demonstram que, o acréscimo de PRM ou de PVA, sem variar os outros componentes contribui para a diminuição das variações de tonalidades das amostras. Um dos fatores que podem explicar tal fenômeno é a alta foto-estabilidade do PVA, conforme dos estudos de Ferreira *et al.* (2010). Além disso, o óxido de ferro natural, como pigmento nas tintas, é capaz de absorver a radiação UV sem promover reações fotoquímicas secundárias e atuar como um protetor do polímero (ABEL, 1999; FAZENDA, 2005; FERREIRA *et al.*, 2010). Assim, a maior quantidade de óxido de ferro nas tintas de PSV, e conseqüente maior proteção da resina frente à radiação UV, pode explicar o seu termo negativo na equação de PRM e/ou PSV (a), indicando que a resina contribuiu para a estabilidade da tonalidade dessas pinturas.

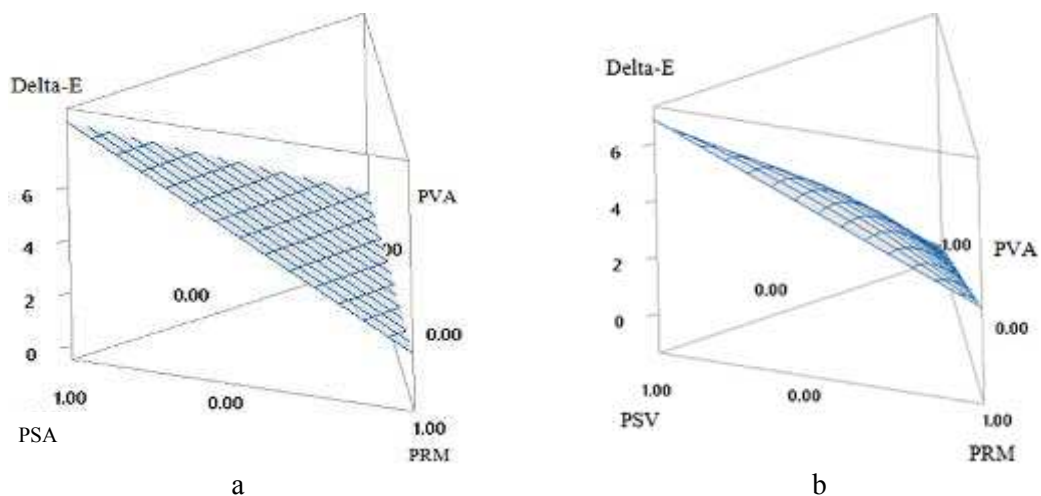
Figura 40. Gráficos do traço de resposta para o delta-E: a) PRM e/ou PSA; b) PRM e/ou PSV.



Fonte: Autor, 2019.

Os gráficos de superfície de resposta são apresentados na Figura 41. A partir de sua análise pode-se concluir que para se atingir valores de delta-E (ΔE) inferiores ou próximos de 2 unidades deve-se diminuir ou zerar os PS e aumentar os teores de PRM. Resultados similares foram obtidos nos estudos de Ferreira *et al.* (2010), para tintas vinílicas com CaCO_3 , que apresentaram valores de ΔE inferiores a 2 e variações de cores insignificantes. Ferreira *et al.* (2010) e Tao *et al.* (2015) ainda demonstram que o carbonato de cálcio associado com TiO_2 ou Fe_2O_3 possuem a capacidade de absorver radiação UV. Um efeito similar pode ocorrer nas tintas com PS e elevados teores de PRM, considerando a interação entre os seus componentes. Elevada absorção da radiação UV está associada à proteção da pigmentação e dos polímeros dessa radiação nociva (BUXBAUM e PFAFF, 2008).

Figura 41. Gráficos de superfície resposta tridimensionais para o delta-E: a) PRM e/ou PSA; b) PRM e/ou PSV.



Fonte: Autor, 2019.

Além disso, o carbonato de cálcio, de acordo com os estudos de Rodriguez-Navarro *et al.* (2004) e Dressler *et al.* (2016), demonstra ter refletância elevada na região do infravermelho, a qual contém mais da metade da energia proveniente do sol. Essa propriedade é interessante, pois tintas reflexivas à radiação na região do infravermelho, contribuem para a redução de temperaturas superficiais nos edifícios, minimizando a necessidade de refrigeração artificial e contribuindo para o conforto das edificações.

No presente estudo, a possibilidade de utilização do resíduo de mármore como pigmento para fabricação de tintas látex PVA foi investigado, tanto na situação de pigmento ativo como no papel de carga mineral para tintas à base de solos. As conclusões desta pesquisa são as que se seguem:

- Todas as tintas fabricadas com pigmento de resíduo de mármore (PRM), como pigmento ativo, apresentaram o poder de cobertura (PC) acima da especificação normativa. Isso se deve ao alto teor de sólidos (TS) das formulações e às interações pigmento-polímero, de acordo com o pH das amostras, influenciado predominantemente pela capacidade tamponante efetiva do PRM.
- As tintas de pigmento de solo (PS) que não atenderam ao limite normativo de PC foram fabricadas sem acréscimo de PRM ou com percentuais abaixo de 40% de PRM em massa. O acréscimo de PRM, como carga mineral, nas tintas à base de PS contribuiu para o aumento do seu PC. Isso porque o PRM atuou como um espaçador dos outros pigmentos e também possibilitou a fabricação de tintas com maior TS com a viscosidade ideal.
- Em se tratando da resistência à abrasão (RA), nas tintas unicamente com PS o requisito normativo só foi alcançado com 40% de resina PVA, o maior percentual do intervalo estudado. Para tintas de PRM foi possível atingir os valores normativos a partir de 30% de PVA. Entretanto, os maiores incrementos na resistência à abrasão ocorreram mediante o efeito sinérgico da interação entre todos os componentes da mistura, a saber, PRM, PS e PVA. Nessas misturas, a partir do percentual de 25% de resina a RA foi satisfatória. Isso porque as interações entre partículas permitiram o envolvimento dos pigmentos pela resina.
- Cinco amostras atenderam as especificações normativas de desempenho de PC e de RA simultaneamente. Os percentuais em massa dos componentes dessas misturas foram os seguintes: 0,3 PVA e 0,7 PRM; e 0,4 PVA e 0,6 PRM, com PRM como pigmento único; 0,25 PVA, 0,175 PSA e 0,575 PRM; e 0,35 PVA, 0,175 PSA e 0,475 PRM, de PSA (pigmento de solo amarelo) e PRM; e 0,25

PVA, 0,175 PSV e 0,575 PRM, de PSV (pigmento de solo vermelho) e PRM. As tintas produzidas com o PRM, como pigmento exclusivo, atingiram o desempenho satisfatório a partir do valor médio do percentual de resina, considerando o intervalo estudado. E para as tintas de PS, as maiores proporções de PRM como extensor do intervalo estudado proporcionaram os melhores resultados.

- Nas tintas fabricadas com o maior percentual de cada pigmento individualmente (80% em massa), detectou-se a presença do fungo *Aspergillus* sp. na amostra de PRM. Para a tinta de PSA o mesmo gênero de fungo foi observado e ainda a bactéria *Bacillus* sp. Nas tintas de PSV não houve o aparecimento de nenhum microorganismo deletério. Isso se deve ao baixíssimo percentual de matéria orgânica do PSV e à ausência de contaminação durante processo de fabricação ou a partir de sua matéria-prima.
- Ao final de 26 semanas de exposição ao intemperismo natural, não houve a formação de manchas escuras de bolor em nenhuma das pinturas, o que demonstra a ausência de colonização de fungos filamentosos no material. Isso porque não havia as condições propícias para o seu desenvolvimento, como a presença de umidade no substrato.
- Observou-se também que, para um mesmo percentual de ligante, acréscimos de PRM na formulação da tinta contribuíram para o aumento da durabilidade da pintura e maior estabilidade fotolítica. Isso se deve a faixa ideal de PVC nas formulações estudadas, as propriedades do PRM e a boa distribuição das partículas no filme da tinta, bem acondicionadas pelo ligante.

Os resultados obtidos no presente trabalho indicam que as tintas fabricadas com resíduo de mármore como pigmento ativo podem atender às especificações normativas para a tinta látex da linha econômica e que o desempenho das tintas produzidas à base de solos foi melhorado com a incorporação do PRM como carga mineral. Assim, o PRM pode contribuir para a fabricação de tintas imobiliárias de baixo custo, com alto desempenho e ainda colaborar com o meio ambiente, ao passo que viabilizam a destinação apropriada de resíduos e minimizam a extração de matérias-primas.

5.1. Sugestões para trabalhos futuros

No desenvolvimento do presente trabalho, algumas questões foram suscitadas e elucidadas, porém existem outras que merecem ser investigadas ou aprofundadas em trabalhos futuros, tais como:

- Avaliar a influência do grau de moagem do resíduo de mármore na qualidade das tintas;
- Aprofundar a avaliação das propriedades eletrocinéticas do PRM por meio de medições do seu potencial zeta em diferentes soluções;
- Avaliar a produção de tintas de PRM com a resina acrílica e com misturas de resinas;
- Comparar o PRM como carga mineral em tintas fabricadas com pigmentos comerciais, como o TiO_2 .
- Analisar o desempenho das tintas de PRM com diferentes aditivos, inclusive biocidas.
- Ampliar o estudo das propriedades ópticas do PRM com análises em um espectrofotômetro UV-visível.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL, A. G. Pigments for paint. In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Cambridge, cap.3, p. 91-165, 1999.

ABIROCHAS. **O setor brasileiro de rochas ornamentais**. Julho/2018. Disponível em < http://abirochas.com.br/wp-content/uploads/2018/06/abinoticias/Setor_de_Rochas_Ornamentais.pdf>. Acesso em: 26 de dezembro de 2018.

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.

ALABI, F. M.; OMOJOLA, M.O. Potentials of Nigerian calcined kaolin as paint pigment. **African Journal of Pure and Applied Chemistry**, v. 7, n. 12, p. 410-417, 2013.

ALFENAS A.C; MAFIA R. **Métodos em Fitopatologia**. Viçosa: Editora UFV, 2016.

ALVAREZ, V.; PAULIS, M. Effect of acrylic binder type and calcium carbonate filler amount on the properties of paint-like blends. **Progress in Organic Coatings**, v. 112, p. 210-218, 2017.

American Society for Testing and 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.

_____. **ASTM G7**. Standard Practice for Atmospheric Environmental Exposure Testing of Nonmetallic Materials. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5829** - Tintas, vernizes e derivados - Determinação da massa específica. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

_____. **NBR 5849** - Tintas: Determinação de viscosidade pelo copo Ford. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **NBR 7181**: Solo - Análise granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

_____. **NBR 7353**: Soluções aquosas - Determinação do pH com eletrodos de vidro. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

_____. **NBR 14940**: Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da resistência à abrasão úmida. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

_____. **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: ABNT, 2012.

_____. **NBR 14943**: Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação da resistência à abrasão úmida. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

_____. **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: ABNT, 2004.

_____. **NBR 15079**: Tintas para construção civil. Especificação dos requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.

_____. **NBR 15458**. Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Avaliação microbiológica de tintas, vernizes, complementos, matérias-primas e instalações. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

_____. **NBR 15575**: Edificações Habitacionais - Desempenho Parte 1: Requisitos gerais. Rio de Janeiro: ABNT, 2013.

AUGUSTIN, S.; FRANKEL, N.; COLEMAN, C. **Place advantage: Applied psychology for interior architecture**. Hoboken, N.J: John Wiley & Sons, 2009.

AVELLA, M.; ERRICO, M. E.; MARTUSCELLI, E. Novel PMMA/CaCO₃ nanocomposites abrasion resistant prepared by an in situ polymerization process. **Nano letters**, v. 1, n. 4, p. 213-217, 2001.

AWOL, A. **Using marble waste powder in cement and concrete production**. **Unpublished**. MSc Thesis, Addis Ababa University, Ethiopia, 2011.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos. Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2. ed. Editora da UNICAMP, Campinas, 2003.

BENTLEY, J. Organic film formers. In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Cambridge, cap.3, p. 91-165, 1999.

BOKE, J. W. **Calcium Carbonate Particle Size Effects on Titanium Dioxide Light Scattering in Coatings**. MSc Thesis, Faculty of California Polytechnic State University, San Luis Obispo, 2013.

BORGES, M. A.; MONTEIRO L. C.; ACO L. **Programa de análise de produtos: relatório sobre análise em tintas imobiliárias látex econômicas**. 2008.

BULLETT, T. R. Appearance qualities of paint — basic concepts. In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Cambridge, cap.17, p. 621-641, 1999.

BUXBAUM, G.; PFAFF G. (Ed.). **Industrial Inorganic Pigments**. 3.ed. Weinheim: WileyVCH, 2008.

BUYUKSAGIS, I. S.; UYGUNOGLU, T.; TATAR, E.. Investigation on the usage of waste marble powder in cement-based adhesive mortar. **Construction and Building Materials**, v. 154, p. 734-742, 2017.

CARDOSO, F. P. **Desenvolvimento de processos de produção e avaliação do desempenho de tintas para a construção civil manufaturadas com pigmentos de solos**. 2015. 174 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Construção) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2015.

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.

CAREDDU, N.; MARRAS, G. Marble processing for future uses of CaCO₃-microfine dust: a study on wearing out of tools and consumable materials in stoneworking factories. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 36, n. 3, p. 183-191, 2015.

CARVALHO, A. F.; CARDOSO, F. P.; HACKBARDT, G.; DUTRA, T. H. **Cores da Terra: Fazendo Tinta com Terra**. Viçosa. UFV, sd, 2009.

COLORMINE. **Delta-E Calculator**. ColorMine.org, 2018. Disponível em: <<http://colormine.org/delta-e-calculator/>>. Acesso em: 15 de dezembro de 2018.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

DE SOUZA, L. G. M.; SANTOS, N. R.; CAVALCANTE, A. G.; DE SOUZA, L. G. V. M.; COSTA, L. C. F. Composite utilizing residues of marble and granite for building popular homes. **Journal of Building Engineering**, v. 9, p. 192-197, 2017.

DE VIGUERIE, L.; GLANVILLE, H.; DUCOURET, G.; JACQUEMOT, P.; DANG, P. A.; WALTER, P. Re-interpretation of the Old Masters' practices through optical and rheological investigation: The presence of calcite. **Comptes Rendus Physique**, v. 19, n. 7, p. 543-552, 2018.

DEMIREL, B.; ALYAMAÇ, K. E. Waste marble powder/dust. In: **Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete**. p. 181-197, 2018.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **J. Qual. Technol.** 12, p. 214-219, 1980.

DEY, B. K.; HASHIM, M. A.; HASAN, S.; GUPTA, B. S. Microfiltration of water-based paint effluents. **Advances in Environmental Research**, v. 8, n. 3-4, p. 455-466, 2004.

DOROSZKOWSKI, A. The physical chemistry of dispersion In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and Surface Coatings: Theory and Practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Cambridge, cap.4, p. 166-183, 1999.

DRESSLER, A.; PREUSS, N. L.; COSER, E.; FERREIRA, C. A. Desempenho de tintas base água formuladas com dióxido de titânio com diferentes morfologias na reflexão da radiação na região do infravermelho. **22º CBECiMat**, 2016.

EISEMAN, L. **The Color Answer Book from the World's Leading Color Expert: 100+ Frequently Asked Questions for Home, Health and Happiness**. Capital Books, 2003.

EL-SHERBINY, S.; EL-SHEIKH, S. M.; BARHOUM, A. Preparation and modification of nano calcium carbonate filler from waste marble dust and commercial limestone for papermaking wet end application. **Powder Technology**, v. 279, p. 290-300, 2015.

EMBRAPA. **Guia de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, 1997.

ENOMAE, T.; TSUJINO, K.. Application of spherical hollow calcium carbonate particles as filler and coating pigment. **Appita J**, v. 57, n. 6, p. 49, 2004.

ERDOGAN, N.; EKEN, H. A. Precipitated calcium carbonate production, synthesis and properties. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 53, 2017.

FARIA, F. C. **Produção de tintas naturais para construção civil: testes de preparação, aplicação e avaliação do intemperismo acelerado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Construção Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2015.

FARKAS, F. K. The industrial paint-making process. In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Cambridge, cap.8, p. 286-329, 1999.

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**, v. 55, n. 4, p. 337-344, 2006.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas e vernizes: Ciência e tecnologia**. 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

FERREIRA, J. L.; MELO, M. J.; RAMOS, A. M. Poly (vinyl acetate) paints in works of art: a photochemical approach. Part 1. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 4, p. 453-461, 2010.

GALVÃO, J. L. B.; ANDRADE, H. D.; BRIGOLINI, G. J.; PEIXOTO, R. A. F.; MENDES, J. C. Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 412-422, 2018.

GENCEL, O.; OZEL, C.; KOKSAL, F.; ERDOGMUS, E.; MARTÍNEZ-BARRERA, G.; BROSTOW, W. Properties of concrete paving blocks made with waste marble. **Journal of Cleaner Production**, v. 21, n. 1, p. 62-70, 2012.

GRANT, C.; WRIGHT, I. C.; SPRINGLE, W. R.; GREENHALGH, M. Collaborative investigations of laboratory test methods for evaluation of the growth of pink yeasts on paint films. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 32, n. 4, p. 279-288, 1994.

GRAYSTONE, J.A. Coatings for buildings. In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Cambridge, cap.9, p. 330-406, 1999.

GREINER, T.; VELEVA, V.; PHIPPS, A. **Paint product stewardship: A background report for the national dialogue on paint product stewardship**. Lowell, MA: Product Stewardship Institute, University of Massachusetts/Lowell, 2004.

HAO, T.; RIMAN, R. E. Calculation of interparticle spacing in colloidal systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, n. 1, p. 374-377, 2006.

HEBHOUB, H.; AOUN H.; BELACHIA M.; HOUARI H.; GHORBEL. E. Use of waste marble aggregates in concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 3, p. 1167-1171, 2011.

HRADIL, D., GRYGAR, T., HRADILOVÁ, J., BEZDIČKA, P. Clay and iron oxide pigments in the history of painting. **Applied Clay Science**, v. 22, n. 5, p. 223-236, 2003.

IZGIN, O.; AYDIN, M.; ARSU, N. Preparation of nanocoatings in the presence of precipitated CaCO₃ fillers by UV-curing. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, n. 6, p. 950-954, 2013.

JACKSON, M.L. **Analisis quimico de suelos**. Barcelona: Omega, p.262-309, 1982.

KADO, C. I.; HESKETT, M. G. Selective media for isolation of Agrobacterium, Corynebacterium, Erwinia, Pseudomonas and Xanthomonas. **Phytopathology**, v. 60, p. 969-979, 1970.

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**, v. 74, n. 3, p. 555-563, 2012.

KARAKAS, F.; CELIK, M.S. Stabilization mechanism of main paint pigments. **Progress in Organic Coatings**, v. 123, p. 292-298, 2018.

KARAKAS, F.; HASSAS, B. V.; ÖZHAN, K.; BOYLU, F.; CELIK, M. S. Calcined kaolin and calcite as a pigment and substitute for tio₂ in water based paints. In: **XIV Balkan Mineral Processing Congress**, p. 461-464, 2011.

- 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**, v. 83, p. 64-70, 2015.
- KARDAR, P.; EBRAHIMI, M.; BASTANI, S.; JALILI, M. Using mixture experimental design to study the effect of multifunctional acrylate monomers on UV cured epoxy acrylate resins. **Progress in Organic coatings**, v. 64, n. 1, p. 74-80, 2009.
- KELLY, D. A.; HUTCHINGS, I. M. A new method for measurement of particle abrasivity. **Wear**, v. 250, n. 1-12, p. 76-80, 2001.
- KWAAMBWA, H. M. A review of current and future challenges in paints and coatings chemistry. **Progress Multidisciplinary Research Journal**, n.3, p.75–10, 2013.
- LAGALY, G.; DÉKÁNY, I. Colloid clay science. In: **Developments in Clay Science**. Elsevier, p. 243-345, 2013.
- LAMBOURNE, R. Solvents, thinners, and diluents. In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Cambridge, cap.4, p. 166-183, 1999.
- LATIF, H. H.; GOPALAKRISHNAN, B.; NIMBARTE, A.; CURRIE, K. Sustainability index development for manufacturing industry. **Sustainable Energy Technologies and Assessments**, 24, p. 82-95, 2017.
- 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.
- LEITE, L. V.; PACHECO, R. C.; ANTUNES, W. L. Avaliação do Processo de Produção de Tintas à Base de Argila. **Revista de Engenharias da Faculdade Salesiana**, v. 3, p. 2-9, 2016.
- LI, Z.; YUAN F.; FICHTHORN K. A.; MILNER S. T.; LARSON R. G. Molecular view of polymer/water interfaces in latex paint. **Macromolecules**, v. 47, n. 18, p. 6441-6452, 2014.
- LIN, C.; CHEN, W. Effect of paint composition, nano-metal types and substrate on the improvement of biological resistance on paint finished building material. **Building and Environment**, v. 117, p. 49-59, 2017.
- LIN, Y.; CHAN M. Calcium carbonate nanocomposites. In: GAO, Fengge (Ed.). **Advances in polymer nanocomposites: types and applications**. Elsevier, cap.3, p. 55-90, 2012.
- LOPES, M. M. S. **Utilização do resíduo de granito como carga mineral em tinta látex econômica para construção civil** 2018. 69 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia da Construção) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2018.

LU, J.; LI, Y.; ZHANG, Z.; LIU, Z.; WANG, C. Recovery and formation mechanism of high brightness calcite powders from marble waste by the alkaline hydrothermal treatment. **Journal of Cleaner Production**, 2018.

MARIZ, I. F. A.; MILLICHAMP, I. S.; LA CAL J. C.; LEIZA, J. R. High performance water-borne paints with high volume solids based on bimodal latexes. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n. 3, p. 225-233, 2010.

McLEAN, R. A.; ANDERSON, V. L. **Extreme vertices design of mixture experiments**. **Technometrics**, v.8, p. 447-454, 1966.

MORENO, M.; LAMPARD C.; WILLIAMS N.; LAGO E.; EMMETT S.; GOIKOETXEA M.; BARANDIARAN M. J. Eco-paints from bio-based fatty acid derivative latexes. **Progress in Organic Coatings**, v. 81, p. 101-106, 2015.

OATES, J.A.H. **Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses**. Buxton: Wiley-VCH, 2008.

OBIDI, O. F.; ABOABA, O. O.; MAKANJUOLA, M. S.; NWACHUKWU, S. C. U. Microbial evaluation and deterioration of paints and paint-products. **Journal of Environmental Biology**, v. 30, n. 5, p. 835, 2009.

OLIVEIRA, A. F. **Equilíbrio em Solução Aquosa Orientados à Aplicação: sistemas ácido-base de Bronsted e outros equilíbrios**. Campinas: Editora Átomo, 2009.

OPPERMAN, A.A; GULL M. Presence and effects of anaerobic bacteria in water-based paints. **J. Coatings Technol**, 56, p.51-57, 1984.

PALOMINO, A. M.; BURNS, S. E.; SANTAMARINA, J. C.. Mixtures of fine-grained minerals—kaolinite and carbonate grains. **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 6, p. 599-611, 2008.

PILEGGI, R. G.; STUDART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C. A new model to predict the minimum viscosity of ceramic suspensions. **Cerâmica**, v. 46, n. 299, p. 160-165, 2000.

RANA, A.; KALLA, P.; VERMA, H. K.; MOHNOT, J. K. Recycling of dimensional stone waste in concrete: A review. **Journal of cleaner production**, v. 135, p. 312-331, 2016.

RIBEIRO JÚNIOR, José Ivo. **Métodos estatísticos aplicados à melhoria da qualidade**. Viçosa: Editora UFV, 2012.

RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; RODRIGUEZ-NAVARRO, A.; ELERT, K.; SEBASTIAN, E. Role of marble microstructure in near-infrared laser-induced damage during laser cleaning. **Journal of applied physics**, v. 95, n. 7, p. 3350-3357, 2004.

ROSI, T.; MALGIERI, M.; OSS, S.; ONORATO, P. Quantitative Measurements of RGB and CMYK Colours with a Homemade Spectrophotometer. In: **The Role of Laboratory Work in Improving Physics Teaching and Learning**. Springer, Cham, p. 269-278, 2018.

ROYLANCE, M.; ROYLANCE, D. Forms of Polymer Degradation: Overview. In: HIHARA, L. H.; ADLER, R. PI.; LATANISION, R. M. (Ed.). **Environmental degradation of advanced and traditional engineering materials**. Boca Raton: CRC Press, 2013.

SABOYA, F.; XAVIER, G. C.; ALEXANDRE, J. The use of the powder marble by-product to enhance the properties of brick ceramic. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 10, p. 1950-1960, 2007.

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.

SILVA, J.; 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.

SILVA, P. F. da. **Pintura Imobiliária**. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

SOMTÜRK, S. M.; EMEK, İ. 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**, v. 93, p. 34-40, 2016.

STRIVENS, T. A. The rheology of paints. In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. Cambridge: Woodhead Publishing Cambridge, cap.15, pp. 575-595, 1999.

STUIVER, A.; BARKEMA, G. T. Simulations of color development in tinted paints. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 344, n. 2, p. 256-260, 2010.

SUMA, K. K.; JACOB, S.; JOSEPH, R. Paint Formulation Using Water Based Binder and Property Studies. In: **Macromolecular symposia**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, p. 144-151, 2009.

TAJI, I.; GHORBANI, S.; DE BRITO, J.; TAM, V. W.; SHARIFI, S.; DAVOODI, A.. Application of statistical analysis to evaluate the corrosion resistance of steel rebars embedded in concrete with marble and granite waste dust. **Journal of Cleaner Production**, v. 210, p. 837-846, 2019.

TAO, H.; HE, Y.; ZHAO, X. Preparation and characterization of calcium carbonate-titanium dioxide core-shell (CaCO₃@ TiO₂) nanoparticles and application in the papermaking industry. **Powder Technology**, v. 283, p. 308-314, 2015.

THAKUR, A. K.; PAPPU, A.; THAKUR, V. K. Resource efficiency impact on marble waste recycling towards sustainable green construction materials. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, 2018.

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.

TUNC, E. T. Recycling of marble waste: A review based on strength of concrete containing marble waste. **Journal of environmental management**, v. 231, p. 86-97, 2019.

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

YAMAK, H. B. Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers. In: Dr. Faris Yılmaz (ed.). **Polymer Science**. InTech, cap.2, p.35-70, 2013.

ZACARÍAS, S. M.; MARCHETTI, S.; ALFANO, O. M.; DE LOS MILAGROS BALLARI, M. Photocatalytic paint for fungi growth control under different environmental conditions and irradiation sources. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2018.