

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA**

**FERNANDO DE PAULA CARDOSO**

**OS EFEITOS DAS CARACTERÍSTICAS DE PIGMENTOS OBTIDOS DE  
SOLOS SOBRE O DESEMPENHO DE PINTURAS PARA EDIFICAÇÕES  
NÃO INDUSTRIAIS**

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2020**

**FERNANDO DE PAULA CARDOSO**

**OS EFEITOS DAS CARACTERÍSTICAS DE PIGMENTOS OBTIDOS DE  
SOLOS SOBRE O DESEMPENHO DE PINTURAS PARA EDIFICAÇÕES  
NÃO INDUSTRIAIS**

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

Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti

Coorientadores: Anôr Fiorini de Carvalho  
Kai Loh Uemoto

**VIÇOSA – MINAS GERAIS**

**2020**

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

T

C268e  
2020  
Cardoso, Fernando de Paula, 1986-  
Os efeitos das características de pigmentos obtidos de solos  
sobre o desempenho de pinturas para edificações não industriais  
/ Fernando de Paula Cardoso. – Viçosa, MG, 2020.  
217f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.202-214.

1. Pigmentos. 2. Pinturas. 3. Solos. 4. Desempenho.

I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia  
Civil. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil.

II. Título.

CDD 22 ed. 667.623

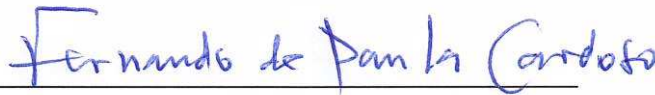
**FERNANDO DE PAULA CARDOSO**

**OS EFEITOS DAS CARACTERÍSTICAS DE PIGMENTOS OBTIDOS DE  
SOLOS SOBRE O DESEMPENHO DE PINTURAS PARA EDIFICAÇÕES  
NÃO INDUSTRIAIS**

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

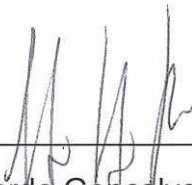
APROVADA: 19 fevereiro de 2020.

Assentimento:



Fernando de Paula Cardoso

Autor



Leonardo Gonçalves Pedroti

Orientador

A Rita de Cássia S. S. Alvarenga,

In memoriam

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Anôr Fiorini de Carvalho, quem generosamente me conduziu por toda minha trajetória acadêmica, desde que fui por ele convidado para ser bolsista do projeto Cores da Terra, no ano de 2006.

À professora Rita de Cássia S. S. Alvarenga (In memoriam), a quem dedico esse trabalho, por me acolher e apoiar o desenvolvimento de pesquisas sobre tintas com pigmentos de solos no Departamento de Engenharia Civil da UFV.

Ao professor Leonardo G. Pedroti, por todo o apoio à realização desta pesquisa no Laboratório de Materiais de Construção do Departamento de Engenharia Civil da UFV.

À professora Kai L. Uemoto, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), por aceitar o convite de coorientar esta pesquisa.

Ao professor João C. Ker, do Departamento de Solos da UFV, pelo generoso apoio durante o processo de definição dos solos dos quais foram obtidos os pigmentos; e ao professor José Ivo R. Júnior, do Departamento de Estatística da UFV, pelo apoio à elaboração do delineamento experimental.

Ao pesquisador João Herbert M. Viana (Embrapa) e ao professor Guilherme R. Corrêa (UFU) pelo apoio à definição e coleta de amostras de solos nos municípios de Sete Lagoas e Uberlândia, respectivamente.

À Milene Gil, José Mirão e Antônio Candeias, do Laboratório Hercules da Universidade de Évora – Portugal, pelo fundamental apoio à realização desta pesquisa.

À Márcia M.S. Lopes, Matheus T. Lauer e ao meu irmão Haroldo P. Cardoso, por todo o apoio durante a etapa experimental desta pesquisa.

Aos técnicos dos laboratórios de Materiais de Construção do DEC/UFV, de Física do Solo, Mineralogia e Geoquímica do DPS/UFV, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), vinculado à Poli/USP, e do laboratório Hercules da Universidade de Évora – Portugal.

À minha companheira Adelaide N. Dias e aos meus pais Belchior C. Neto e Dinalva M. P. Cardoso, por todo o apoio e compreensão.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (Capes) – Código de financiamento 001.

## RESUMO

CARDOSO, Fernando de Paula, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2020. **Os efeitos das características de pigmentos obtidos de solos sobre o desempenho de pinturas para edificações não industriais.** Orientador: Leonardo Gonçalves Pedroti. Coorientadores: Anôr Fiorini de Carvalho e Kai Loh Uemoto.

De acordo com as experiências do projeto Cores da Terra, que tem como objetivo realizar pesquisas e difundir técnicas de produção e aplicação de tintas com pigmentos obtidos de solos, diferentes pigmentos produzem pinturas com diferentes desempenhos. Portanto, o objetivo deste trabalho é compreender os efeitos das características de pigmentos obtidos de solos sobre o desempenho de pinturas para edificações não industriais. O trabalho experimental constou de quatro etapas: a primeira dedicada à definição, extração, preparação e caracterização dos pigmentos; a segunda à formulação e produção das tintas; a terceira à caracterização das pinturas; e a quarta à realização de ensaios de avaliação do desempenho. Os resultados demonstraram que o tamanho das partículas dos pigmentos foi o principal fator responsável pelo desempenho das pinturas, sendo a predominância da fração silte ou de microagregados de partículas a condição fundamental para alcançar elevadas resistências ao intemperismo natural e à abrasão, bem como elevados poderes de cobertura.

Palavras-chave: Pigmentos inorgânicos naturais. Tintas látex. Resistência ao intemperismo natural. Poder de cobertura. Resistência à abrasão.

## ABSTRACT

CARDOSO, Fernando de Paula, D.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2020. **The effects of pigments characteristics obtained from soils on the performance of paintings for non-industrial buildings.** Adviser: Leonardo Gonçalves Pedroti. Co-advisers: Anôr Fiorini de Carvalho and Kai Loh Uemoto.

According to experiences from the project “Cores da Terra”, which aims to conduct research and disseminate techniques for production and application of paints with pigments obtained from soils, different pigments produce paintings with different performances. Therefore, the purpose of this work is to comprise the effects of pigments’ characteristics obtained from soils on the performance of paintings for non-industrial buildings. The experimental work consisted of four stages: first one was dedicated to the definition, extraction, preparation and characterization of pigments; second to the formulation and production of paints; third to the characterization of paintings; and fourth to conduct performance evaluation tests. Results showed that the size of pigments particles was the main responsible factor for the paintings’ performance, in which predominance of silt fraction or micro-aggregates of particles was the fundamental condition to achieve high resistance to weathering and abrasion, as well as high hiding powers.

Keywords: Natural inorganic pigments. Latex paints. Weathering resistance. Abrasion resistance. Hiding power

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema do processo de formação de filmes de látex. Fonte: Routh e Keddie, 2010, p.95.....	34
Figura 2 - Arte rupestre. Sítio arqueológico da Pedra Pintada. Cocais – MG, 2019. ...	37
Figura 3 - Pintura à tabatinga ou barreado. Araponga – MG, 2005. Fonte: Arquivo do projeto Cores da Terra. Autor: Anôr Fiorini de Carvalho. ....	39
Figura 4 - Os componentes das tintas. Fonte: Guy, 2004, p.318. ....	43
Figura 5 - Efeito da variação da PVC nas propriedades da tinta. Fonte: Mcgonigle e Ciullo, 1996, p.107.....	46
Figura 6 - Efeito da variação da PVC sobre o poder de cobertura do dióxido de titânio. Fonte: Braun, 1995, p.170. ....	51
Figura 7 - Espaço de cor CIELAB. Fonte: LUO (2006).....	52
Figura 8 - Resultado geral da análise em tintas imobiliárias látex econômicas. Legenda: <sup>1</sup> Poder de cobertura da tinta seca; <sup>2</sup> Poder de cobertura da tinta úmida, <sup>3</sup> Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva; C (Conforme); NC (Não conforme). Fonte: INMETRO, 2008, p.12. ....	59
Figura 9 - Os diferentes arranjos das partículas constituintes dos solos na forma de agregados. Legenda: a) agregado composto por lâminas aleatoriamente orientadas; (b) agregado composto de domínios aleatoriamente orientados; (c) agregado composto de domínios em alinhamento paralelo; (d) agregado composto por lâminas orientadas paralelamente com pouca diferenciação de domínios; (e) partículas granulares de óxido férrico, matéria orgânica ou silte fino dificultando a orientação paralela dos flocos de argila; (f) agregados aleatoriamente orientadas empacotados entre grãos de silte; (g) partícula de areia maiores permitindo o alinhamento de lâminas de argila paralelamente às suas margens. Fonte: FitzPatrick, 1984, p.139. ..	67
Figura 10 - Tanque de decantação com blocos de pigmentos conformados em processo de secagem natural. Fonte: Triat, 2010, p.163. ....	72
Figura 11 - Planta baixa do sistema de beneficiamento de pigmentos em meio líquido. Fonte: Scarzela e Natale, 1989, p.24.....	73
Figura 12 - Vista lateral do sistema de beneficiamento de pigmentos em meio líquido. Fonte: Scarzela e Natale, 1989, p.24.....	73
Figura 13 - Solicitação de exploração de “terras coloridas” datada de 1920. Fonte: Livro nº3 de Registros e Contratos (APMOP, 1917-1927).....	74
Figura 14 - Ruínas de antiga estrutura relacionada à exploração de pigmentos no distrito de Rodrigo Silva, Ouro Preto – MG, 2019. ....	76
Figura 15 - Encarte da Usina São Cristóvão. Fonte: Telles, 1989, p.29.....	77
Figura 16 - Estrutura de beneficiamento de pigmentos da Morgan Mineração Indústria e Comércio Ltda. Fonte: Moresi et al., 2009, p.23.....	78
Figura 17 - Hidrociclone em funcionamento. Fonte: Triat, 2010, p.162. ....	79

Figura 18 - Moinho de pigmentos da firma Abílio Lopes. Torres Novas, Portugal, 2014. ....	79
Figura 19 - Processamento mecânico de pigmentos inorgânicos naturais. Fonte: Pfaff, 2017, p.40.....	81
Figura 20 - Relação entre as dimensões do disco e do recipiente. Fonte: VMA-GETZMANN, 2019, p.10.....	82
Figura 21 - A: modelo de disco cowles usado pelo projeto Cores da Terra; B: efeito de doughnut. ....	83
Figura 22 - O efeito do tamanho das partículas sobre a capacidade de um pigmento de espalhar luz. Fonte: Abel, 1999, p.100.....	86
Figura 23 - As formas dos pigmentos. Fonte: Abel, 1999, p.115.....	87
Figura 24 - Cores de goethita e hematita com cristais grandes e pequenos. Fonte: Schwertmann e Cornell, 1991, p. XIV (Color plates). ....	90
Figura 25 - Localização dos pontos de coleta dos solos. ....	94
Figura 26 - Solo 1: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Rosário da Limeira – MG, 2017.....	95
Figura 27 - Solo 2: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Campos dos Goytacazes – RJ, 2017. ....	96
Figura 28 - Solo 3: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Viçosa – MG, 2017.....	97
Figura 29 - Solo 4: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Viçosa – MG, 2017.....	99
Figura 30 - Solo 5: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Viçosa – MG, 2017.....	101
Figura 31 - Solo 6: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Sete Lagoas – MG, 2017. ....	102
Figura 32 - Solo 7: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Uberlândia – MG, 2017. ....	103
Figura 33 – Identificação dos pigmentos obtidos dos solos 1 a 7.....	104
Figura 34 - Processo de preparação dos pigmentos.....	105
Figura 35 - Equipamento empregado para desaglomerar os solos. ....	106
Figura 36 – Processo de produção das tintas. ....	112
Figura 37 - Produção das tintas. ....	114
Figura 38 - Aplicação de tinta sobre o substrato de argamassa emoldurado. ....	115
Figura 39 - Cartela Leneta 12H. Fonte: <a href="http://opacity.leneta.com/item/all-categories/form-12h-spreading-rate-chart/12h?plpver=10">http://opacity.leneta.com/item/all-categories/form-12h-spreading-rate chart/12h?plpver=10</a> . Acesso em 12 de dezembro de 2018. Dimensões: 286 x 438 mm.....	116

Figura 40 - Placa de PVC Leneta P121-10N. Fonte: <a href="http://opacity.leneta.com/item/all-categories/leneta-scrub-test-panels/p121-10n">http://opacity.leneta.com/item/all-categories/leneta-scrub-test-panels/p121-10n</a> . Acesso em 12 de dezembro de 2018. Dimensões: 165 x 432 mm. ....	116
Figura 41 - Estruturas para realização do teste de resistência ao intemperismo natural. Legenda: A. Pinturas expostas ao intemperismo natural. B. Detalhe do rack para fixação e exposição das placas de argamassa ao intemperismo natural. ....	120
Figura 42 - Máquina de lavabilidade. Fonte: <a href="https://www.tkberichsen.com/product-page/aparelho-para-teste-de-abras%C3%A3o-%C3%BAmida-e-seca-lavabilidade-modelo-speed-iv">https://www.tkberichsen.com/product-page/aparelho-para-teste-de-abras%C3%A3o-%C3%BAmida-e-seca-lavabilidade-modelo-speed-iv</a> . Acesso em: 17 de dezembro de 2019.....	123
Figura 43 – Difratométricas de Raios-x dos pigmentos GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA. Legenda: Ct (Caulinita), Gb (Gibbsita), Gt (Goethita), Hm (Hematita), It (Ilmenita), Mt (Magnetita) e Qz (Quartzo).....	127
Figura 44 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento GMD. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV. ....	130
Figura 45 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento AAC. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV. ....	131
Figura 46 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento AAD. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV. ....	132
Figura 47 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento LAD. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.....	133
Figura 48 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento LVD. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.....	134
Figura 49 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento LVH. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.....	135
Figura 50 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento LVA. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.....	136
Figura 51 – MEV/EDS do pigmento GMD. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o oxigênio; em verde o alumínio; em azul escuro o silício; em azul claro o ferro; e em roxo o titânio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.....	137
Figura 52 – MEV/EDS do pigmento AAC. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o oxigênio; em verde o alumínio; em azul escuro o silício; em azul claro o ferro; e em roxo o titânio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.....	138
Figura 53 – MEV/EDS do pigmento AAD. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o silício; em verde o ferro; e em roxo o alumínio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.....	139
Figura 54 – MEV/EDS do pigmento LAD. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em	

verde o ferro); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise. ....	140
Figura 55 – MEV/EDS do pigmento LVD. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o oxigênio; em verde o alumínio; e em azul claro o ferro); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise. ....	141
Figura 56 – MEV/EDS do pigmento LVH. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o silício; em verde o ferro; e em roxo o alumínio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.....	142
Figura 57 – MEV/EDS do pigmento LVA. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o oxigênio; em verde o alumínio; em azul escuro o silício; em azul claro o ferro; e em roxo o titânio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.....	143
Figura 58 - Colorimetria por Espectrometria de Fluorescência de Raios-x dos pigmentos GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA. ....	143
Figura 59 - Refletâncias por espectrometria solar de pigmentos GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA. ....	145
Figura 60 - PVCs das 42 pinturas produzidas. ....	146
Figura 61 - Fotografias macro das superfícies das pinturas produzidas sem adição de óleo de linhaça aplicadas sobre cartela Leneta 12H iluminadas com luz rasante. ....	149
Figura 62 - Fotografias macro das superfícies das pinturas produzidas com adição de óleo de linhaça aplicadas sobre cartela Leneta 12H iluminadas com luz rasante. ....	150
Figura 63 - Colorimetria das pinturas produzidas sem óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa. ....	151
Figura 64 - Colorimetria das pinturas produzidas com óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa. ....	152
Figura 65 - Fatores L dos pigmentos em comparação com fatores L das pinturas produzidas sem óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa. ....	153
Figura 66 - Fatores L dos pigmentos em comparação com fatores L das pinturas produzidas com óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa. ....	153
Figura 67 - Fatores a e b dos pigmentos em comparação com fatores a e b das pinturas produzidas sem óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa..	154
Figura 68 - Fatores a e b dos pigmentos em comparação com fatores a e b das pinturas produzidas com óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa..	155
Figura 69 - Espessuras médias das 42 pinturas produzidas aplicadas sobre substrato de argamassa. ....	156
Figura 70 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento GMD. ....	157

Figura 71 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento AAC. ....	158
Figura 72 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento AAD. ....	159
Figura 73 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento LAD. ....	160
Figura 74 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento LVD. ....	161
Figura 75 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento LVH. ....	162
Figura 76 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento LVA. ....	163
Figura 77 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura GMD20. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise. ....	165
Figura 78 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura AAC40. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o alumínio; em amarelo o silício; e em azul o ferro); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise. ....	166
Figura 79 – MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura AAD20. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o alumínio; e em azul o ferro); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise. ....	168
Figura 80 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura LAD20. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise. ....	169
Figura 81 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura LVD40. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes	

(em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise. ....	170
Figura 82 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura LVH20. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise. ....	172
Figura 83 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura LVA60. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise. ....	173
Figura 84 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento GMD, após 24 meses de exposição ao intemperismo natural. ....	175
Figura 85 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento AAC após 24 meses de exposição ao intemperismo natural. ....	176
Figura 86 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento AAD após 24 meses de exposição ao intemperismo natural. ....	177
Figura 87 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento LAD após 24 meses de exposição ao intemperismo natural. ....	178
Figura 88 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento LVD 24 meses de exposição ao intemperismo natural. ....	179
Figura 89 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento LVH após 24 meses de exposição ao intemperismo natural. ....	180
Figura 90 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento LVA após 24 meses de exposição ao intemperismo natural. ....	181
Figura 91 - Processo de degradação da pintura LVH20. Legenda: A: pintura LVH20 em 8 de novembro de 2017; B: pintura LVH20 em 17 de dezembro de 2017. ....	182
Figura 92 – Degradação das 42 pinturas após 24 meses de exposição ao intemperismo natural. ....	183
Figura 93 - Diagrama de dispersão do poder de cobertura da tinta seca pela resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva das 42 pinturas. ....	187
Figura 94 - Poder de cobertura e resistência à abrasão das 42 pinturas. Legenda: A. Atendimento apenas ao requisito poder de cobertura; B. Atendimento aos dois requisitos simultaneamente; C. Atendimento apenas ao requisito resistência à abrasão; D. Não atendimento ao nenhum dos requisitos. ....	188
Figura 95 - Imagens das superfícies das pinturas LVH40 e LVH40OL obtidas por MO após ensaio de avaliação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva.	

Legenda: A: pintura LVH40, sem adição de óleo de linhaça; B: pintura LVH40OL, com adição de óleo de linhaça. ....	190
Figura 96 - Número de demãos aplicadas para alcançar a razão de contraste de 98,5% estabelecida pela NBR 15079: 2011.....	191
Figura 97 - Imagem da superfície da pintura LVH20 obtida por MO, representando o desgaste gradual dos microagregados de partículas (da esquerda para a direita, o desgaste gradual dos microagregados de partículas).....	193
Figura 98 - Imagens das superfícies das pinturas AAC40OL e LAD40OL obtidas por MO após ensaio de avaliação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva. Legenda: A: pintura AAC40OL, com adição de óleo de linhaça; B: pintura LAD40OL, com adição de óleo de linhaça.....	195
Figura 99 - Imagens das superfícies das pinturas GMD60 e LVA60 obtidas por MO. Legenda: A: pintura GMD60; B: pintura LVA60.....	198

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação da CPVC calculada pelo método de Pierce-Holsworth em comparação com resultados obtidos por métodos baseados em medidas de propriedades físicas. Fonte: Koleske, 1995, p. 256.....	45
Tabela 2 - Formulações típicas de tintas látex de cor branca com acabamento fosco e semi-brilho. Fonte: Waters, 1997, p. 429. ....	47
Tabela 3 - Valores mínimos e máximos de algumas propriedades de cada classe de tinta látex. Fonte: Silva e Uemoto, 2005, p.15.....	58
Tabela 4 – Identificações e formulações das 42 tintas. ....	111
Tabela 5 - Requisitos e limites mínimos de desempenho. Legenda: Fonte: ABNT, 2011, p.3. ....	122
Tabela 6 - Composição granulométrica, densidade de partículas e superfície específica dos pigmentos. Legenda: * Sem adição de NaOH; **Pigmento; DP (Densidade de Partículas); SE (Superfície Específica). ....	125
Tabela 7 - Composição granulométrica dos pigmentos. Legenda: *Sem adição de NaOH; **Pigmento.....	126

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CPVC	Concentração Volumétrica Crítica de Pigmento
DRX	Difratometria de Raios-x
EDS	Espectroscopia de Raios-x por Dispersão de Energia
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
PVAc	Poliacetato de Vinila
PVC	Concentração Volumétrica de Pigmento

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO .....	18
1. OBJETIVOS .....	23
<b>1.1. Geral</b> .....	23
<b>1.2. Específico</b> .....	23
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	24
<b>2.1. Contexto histórico</b> .....	24
2.1.1. O caso brasileiro.....	37
<b>2.2. As tintas para a construção civil</b> .....	42
2.2.1. Princípios de formulação .....	43
2.2.2. Aspectos reológicos .....	48
2.2.3. As propriedades das tintas látex.....	50
2.2.4. Os impactos ambientais das tintas .....	60
<b>2.3. Os solos: fonte natural de pigmentos</b> .....	62
2.3.1. A manufatura de pigmentos.....	70
<b>2.4. As propriedades dos pigmentos</b> .....	84
3. MATERIAL E MÉTODOS .....	93
<b>3.1. Os solos: definição e coleta</b> .....	93
3.1.1. Solo 1 .....	94
3.1.2. Solo 2.....	95
3.1.3. Solo 3.....	97
3.1.4. Solo 4.....	99
3.1.5. Solo 5.....	100
3.1.6. Solo 6.....	101
3.1.7. Solo 7.....	103
<b>3.2. Os pigmentos: preparação e caracterização</b> .....	104
3.2.1. Preparação dos pigmentos.....	104
3.2.2. Caracterização dos pigmentos .....	106
<b>3.3. As tintas: formulação e produção</b> .....	110
3.3.1. Formulação das tintas .....	110
3.3.2. Produção das tintas.....	112
<b>3.4. Aplicação das tintas e caracterização das pinturas</b> .....	114
3.4.1. Aplicação das tintas.....	115
3.4.2. Caracterização das pinturas .....	116
<b>3.5. As pinturas: avaliação do desempenho</b> .....	119

3.5.1.	Resistência ao intemperismo natural.....	119
3.5.2.	Poder de cobertura da tinta seca e resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva .....	121
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	124
4.1.	<b>Caracterização dos pigmentos</b> .....	124
4.1.1.	Composição granulométrica, densidade de partículas e superfície específica .....	124
4.1.2.	Mineralogia.....	127
4.1.3.	Morfologia.....	128
4.1.4.	Composição química .....	136
4.1.5.	Colorimetria .....	143
4.1.6.	Refletância .....	144
4.2.	<b>Caracterização das pinturas</b> .....	145
4.2.1.	Concentração Volumétrica de Pigmento (PVC) e Teor de Pigmentos (TP) 146	
4.2.2.	Rugosidade da superfície .....	148
4.2.3.	Colorimetria .....	150
4.2.4.	Espessura .....	155
4.2.5.	Microestrutura das superfícies e dos cortes estratigráficos por microscopia óptica .....	156
4.2.6.	Microestrutura das superfícies e dos cortes estratigráficos por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-x por Dispersão de Energia .....	164
4.3.	<b>Avaliação do desempenho</b> .....	174
4.3.1.	Resistência ao intemperismo natural .....	174
4.3.2.	Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva e poder de cobertura da tinta seca .....	187
5.	CONCLUSÕES .....	200
	REFERÊNCIAS .....	202
	APÊNDICES.....	215

## INTRODUÇÃO

O projeto Cores da Terra foi iniciado em 2005 no Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa (UFV), com o objetivo de realizar pesquisas e difundir técnicas de produção e aplicação de tintas formuladas com pigmentos obtidos de solos.

A criação do projeto se inspirou na técnica tradicional de pintura conhecida como barreado, que consistia da aplicação da tabatinga<sup>1</sup> nas paredes das edificações com o uso de um pano úmido. O desuso gradual desta técnica foi motivado por sua baixa durabilidade e ao advento da indústria de tintas, que se instalou no Brasil no início do século XX e passou a disponibilizar produtos com melhor desempenho e variedade de cores.

Diferente das tintas convencionais do mercado atual, a aderência da tabatinga é promovida apenas pelas características superficiais das partículas das argilas e pela porosidade e rugosidade do substrato, insuficientes para garantir a resistência aos efeitos do intemperismo e outros agentes, demandando, portanto, manutenções frequentes.

A superação deste problema dependia de inovações tecnológicas desenvolvidas em interação com a população para que a nova técnica, assim como o barreado, continuasse acessível, assim favorecendo sua difusão como tecnologia social<sup>2</sup>. Para tanto, o processo de produção deveria se basear na simples mistura de componentes, sem depender de controles tecnológicos complexos; no uso de ligantes de baixo custo e fácil acesso em qualquer parte do território brasileiro; e no uso de utensílios e ferramentas simples, como baldes, peneiras, etc.

A primeira inovação experimentada foi a adição de materiais ligantes como a cola de amido, popularmente conhecida como “grude”, ou a cola branca

---

<sup>1</sup> Palavra de origem indígena tupi (towa'tinga), que significa barro branco ou barro esbranquiçado (HOUAISS, 2001).

<sup>2</sup> Tecnologia social compreende produtos, técnicas e/ou metodologias reaplicáveis, desenvolvidas na interação com a comunidade e que represente efetivas soluções de transformação social (DAGNINO, 2009).

(poliacetato de vinila) ao barro diluído em água, para assim transformar o barreado em uma tinta propriamente dita. Esta solução inicial passou a ser difundida por meio de cursos e distribuição de cartilhas em atividades promovidas pela UFV e outras instituições.

A intensa difusão favoreceu o diálogo com os usuários, que passaram a contribuir com o desenvolvimento da técnica por meio de relatos de suas experiências. Muitos deles afirmaram, por exemplo, que com o “grude” era observado o mesmo problema apresentado pelo barreado. Muitos preferiam o PVAc, que garantia maior aderência, mas que, por outro lado, era inacessível a uma parcela da população devido ao seu custo. Outros referiam-se à rápida decantação dos pigmentos, que prejudicava a homogeneidade e, logo, a qualidade da pintura.

Tais situações motivaram a busca pelo conhecimento dos processos industriais de produção de tintas, que se deu por meio do estudo da literatura especializada, do contato com pesquisadores e fabricantes e do acesso aos métodos de avaliação do desempenho recomendados tanto pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) quanto pela ASTM (American Society for Testing and Materials).

A partir de então, o “grude” foi descartado e os estudos passaram a ser realizados com formulações de tintas látex de baixo custo usando o PVAc (poliacetato de vinila) como ligante.

As primeiras experiências do projeto Cores da Terra no âmbito da avaliação do desempenho das pinturas se deram por meio da aplicação dos métodos recomendados pela NBR 15079 (ABNT, 2011). Esta norma estabelece os limites de desempenho mínimos das tintas látex quanto aos requisitos resistência à abrasão úmida (com e sem pasta abrasiva) e poder de cobertura (úmida e seca). Além disso, classifica as tintas em função do desempenho como: látex econômica, látex standard fosca e látex premium fosca em função dos resultados alcançados.

Esta nova abordagem foi adotada no ano de 2008, com financiamento da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais), possibilitando

a realização da primeira pesquisa científica acerca do desempenho das tintas com pigmentos obtidos de solos.

Nesta pesquisa, foram analisados os efeitos das propriedades mineralógicas, químicas e físicas de diversos tipos de solos sobre o comportamento reológico das tintas, considerando a instabilidade das suspensões de pigmentos um dos principais problemas a serem resolvidos. Além disso, as pinturas foram submetidas ao ensaio de determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva (ABNT, 2004), com o objetivo inicial de conhecer os limites de consumo de PVAc suficientes para atender à norma. Com isso, compreendeu-se que a composição granulométrica dos pigmentos, assim como a presença de agregados e aglomerados de partículas determina o comportamento reológico das tintas; e que as dosagens de PVAc recomendadas inicialmente eram insuficientes para alcançar a resistência à abrasão mínima estabelecida pela NBR 15078.

Era necessário, portanto, dispersar as partículas constituintes dos agregados e aglomerados para tornar as suspensões mais estáveis e também para facilitar o acesso do PVAc aos pigmentos, assim influenciando a resistência à abrasão.

A partir de então, o método de produção de tintas passou por adaptações, sendo a principal delas a adoção do disco cowles para dispersar os pigmentos de forma mais eficiente. Até a adoção do cowles, foram experimentados outros métodos de dispersão em meio líquido, como um êmbolo de madeira que era pressionado da superfície ao fundo de um recipiente de seção quadrada repetidas vezes, dispersando as partículas por efeito de turbilhonamento; e a agitação com haste helicoidal acoplada em furadeira manual. No entanto, tais métodos se mostraram ineficientes.

O cowles, já usado pela indústria com a mesma finalidade, é um disco metálico dentado com bordas alternadas que, no contexto da autoprodução de tintas, foi adaptado para ser acoplado em furadeira manual. Ao girar em alta velocidade, ele destrói os agregados e aglomerados de partículas por efeito de cisalhamento.

A adoção do disco cowles foi um “divisor de águas” na história do projeto Cores da Terra, pois promoveu uma evolução importante no processo de preparação dos pigmentos. Devido à sua eficiência e facilidade de confecção, esta ferramenta passou a ser reproduzida pela população a partir de desenhos disponibilizados junto às cartilhas.

Ao aumentar a eficiência da dispersão, partículas de menor tamanho serão expostas, demandando um maior volume de ligante para recobri-las. Sabendo-se que o ligante é o principal responsável pela resistência à abrasão, era necessário, portanto, estudar novas dosagens para atender à NBR 15078.

Esta necessidade motivou a realização da segunda pesquisa (CARDOSO, 2015; CARDOSO et al., 2016), desta vez financiada pela FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) por meio do Prêmio de Inovação na categoria Tecnologia Social.

Nesta pesquisa, as pinturas passaram a ser avaliadas quanto à resistência à abrasão e ao poder de cobertura, conforme a NBR 15079. Esta pesquisa possibilitou a definição de formulações mais econômicas a partir de estudos estatísticos dos resultados obtidos. Nesta ocasião, constatou-se que a resistência à abrasão e poder de cobertura se comportam de forma antagônica, sendo necessário, portanto, equilibrar as formulações para atender aos dois requisitos simultaneamente. Além disso, compreendeu-se que, para as mesmas formulações, pinturas produzidas com diferentes pigmentos apresentam diferentes desempenhos.

Conhecidos os limites de consumos de ligante para atender à NBR 15079, faltava compreender por que diferentes pigmentos produzem pinturas com diferentes desempenhos. Além disso, apesar dos métodos de ensaio determinados pela NBR 15079 referirem-se a tintas látex, ou seja, tintas recomendadas para aplicações internas devido à susceptibilidade do PVAc ao intemperismo natural, os usuários das tintas látex produzidas com pigmentos obtidos de solos as aplicam tanto interna quanto externamente, alcançando resultados ora positivos ora negativos em ambas as situações.

Estes resultados, quando comparados àqueles alcançados por meio dos ensaios laboratoriais determinados pela NBR 15079, evidenciaram discrepâncias importantes possivelmente relacionadas à natureza heterogênea dos pigmentos obtidos de solos.

Estas questões motivaram a realização da presente pesquisa, por meio da qual pretende-se avaliar os efeitos das características dos pigmentos obtidos de solos, em especial as composições mineralógica e granulométrica, sobre o desempenho das pinturas, desta vez expostas tanto à ambientes internos quanto externos.

Cumpridos os seus objetivos, esta pesquisa representará mais um passo em relação ao conhecimento dos potenciais dos pigmentos obtidos de solos, assim favorecendo o desenvolvimento de processos de produção de tintas mais eficientes, que levem em conta as características dos pigmentos e as condições às quais estarão sujeitas as pinturas.

E, transpondo a dimensão científica, este estudo também oferece a possibilidade de pintar aos que não tem acesso às tintas industrializadas, assim como a de gerar renda em torno dos serviços de produção de tintas e pintura. Além disso, significa uma opção menos impactante ambientalmente.

A metodologia empregada baseou-se em processos advindos da indústria de tintas, adaptados de acordo com os princípios da tecnologia social. Portanto, os problemas que a indústria soluciona por meio do controle do comportamento reológico das tintas não foram abordados no caso em questão, por demandarem o controle preciso de dosagens que, devido à heterogeneidade dos pigmentos, somente pode ser realizado em âmbito laboratorial, fator que limitaria a apropriação da técnica pela população.

Para tanto, o trabalho experimental foi dividido em quatro etapas, sendo a primeira dedicada à definição, extração, preparação e caracterização dos pigmentos; a segunda à formulação e produção das tintas; a terceira à caracterização das pinturas; e a quarta à realização dos ensaios de avaliação do desempenho.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1. Geral**

Avaliar os efeitos das características de pigmentos obtidos de solos sobre o desempenho de pinturas para edificações não industriais.

### **1.2. Específico**

Avaliar os efeitos de diferentes composições granulométricas e mineralógicas sobre o desempenho das pinturas em ambientes internos e externos.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

Uma tinta é composta por uma mistura de pigmento, ligante e solvente, sendo o primeiro responsável por colorir e ocultar o substrato; o segundo, por recobrir e aderir os pigmentos entre si e às superfícies; e o terceiro, a parte volátil das tintas, por diluir os pigmentos e ligantes. Diferentes materiais foram empregados no decorrer da história para atender a tais fins, e o conhecimento dessa trajetória revela informações importantes sobre a evolução das técnicas de produção de pigmentos e tintas.

### **2.1. Contexto histórico**

Desde os tempos pré-históricos, o homem deixa as suas marcas na forma de imagens pintadas como um desejo, consciente ou não, de registrar a sua passagem. Os povos pré-históricos usaram uma grande diversidade de pigmentos, provavelmente aqueles disponíveis nas proximidades de seus abrigos e, com o passar do tempo, descobriram que alguns apresentavam melhor desempenho que outros quando misturados a ligantes e diluentes, sendo estes os que são observados nos registros da arte rupestre de vários períodos históricos.

O vermelho, o amarelo e também o preto, foram as principais cores identificadas na arte pré-histórica (BARNETT, MILLER e PEARCE, 2006), provenientes, respectivamente, da hematita, da goethita e do óxido de manganês – sendo o vermelho, em alguns casos, produto da transformação da goethita em hematita sob tratamento térmico, processo que já era conhecido pelos povos primitivos (CHALMIN, MENU e VIGNAUD, 2003; SMITH, BOUCHARD e LORBLANCHET, 1999; TRIAT, 2010). Diversos estudos confirmam a predominância do uso de tais cores na arte rupestre dos continentes africano (DARCHUK et al., 2011; BONNEAU, PEARCE e POLLARD, 2012), asiático (d'ERRICO et al., 2010; ANDERSON et al., 2014), europeu (JEZEQUEL et al., 2011; FROMENT, TOURNIE e COLOMBAN, 2007), americano (EISELT,

B. et. al., 2011; COSTA, SOUZA e FILHO, 1991) e Oceania (GOODALL et al., 2009; WATCHMAN, et al., 2000).

Tais cores são compostas principalmente por argilominerais e, com exceção dos brancos, sempre contêm óxidos de ferro como cromóforos (GRYGAR et al., 2003; KONTA, 1995), sendo conhecidas atualmente como ocres, terras vermelhas, umbers, siennas e terras verdes (HRADIL et al., 2003), recebendo geralmente os nomes das localidades onde são extraídas ou comercializadas (GRYGAR et al., 2003).

Os ocres são constituídos por quantidades variadas de óxidos de ferro como a hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e a goethita ( $\text{FeO}_2\text{H}$ ), além de caulinita, illita, quartzo, compostos de cálcio, entre outros. E foi da mistura entre os óxidos de ferro e de manganês, por exemplo, que se originaram na idade média, os umbers, citados pela primeira vez no final do século 15, quando Vasari os descreveu como sendo novos (BARNETT, MILLER e PEARCE, 2006).

Os umbers compreendem os óxidos de ferro e manganês hidratados, conhecidos como umber cru, quando em seu estado natural, e umber queimado, quando aquecido, o que resulta em um marrom mais intenso, sendo seu nome proveniente da fonte original, a Úmbria, na Itália (BARNETT, MILLER e PEARCE, 2006).

Uma variedade transparente de terra encontrada perto de Siena (Toscana, Itália) foi descrita na literatura antiga como "Terra di Sienna". Mais tarde, o nome deste pigmento foi anglicizado para as formas gerais "sienna cru" e "sienna queimado", sem relação com a fonte original do pigmento. Assim, Gettens e Stout (1966) apud Genestar e Pons (2005), estabeleceram que o sienna cru é uma terra natural constituída de sílica e argila contendo óxido férrico hidratado amarelo, também descrito como uma variedade de ocre com alto teor de goethita.

As terras verdes eram preparadas a partir de dois argilominerais intimamente relacionados: a celadonita ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})(\text{Fe},\text{Al})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ ) e a glauconita ( $((\text{K},\text{Na})(\text{Fe},\text{Al},\text{Mg})_2[(\text{Si},\text{Al},\text{Fe})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2)$ ). A primeira ocorre em pequenas quantidades como uma substância relativamente pura, encontrada em cavidades ou fraturas de rochas vulcânicas, associadas a zeólitas. Já a

glauconita, menos pura, mas mais amplamente distribuída, é frequentemente encontrada na forma de nódulos esverdeados em rochas sedimentares (HRADIL et al., 2003). Além desses, existem outros argilominerais esverdeados que podem ser classificados como terras verdes como esmectitas, cloritas, serpentinas e piroxênios (OSPITALI et al., 2008).

As terras brancas, constituídas principalmente por caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) tiveram grande importância como pigmento, principalmente na Ásia, sendo usadas como materiais de revestimento de superfícies ou como camadas primárias em pinturas de paredes e de esculturas de madeira no Japão, China e Índia. Na Europa, substituíram o giz e o gesso em pinturas do século XVI, predominando nos séculos XVII e XVIII (barroco) como extensor inerte – devido à sua clareza e elevada capacidade de absorção – que era misturado aos ocres e vermelhos com a finalidade de aumentar seus poderes de cobertura (HRADIL et al., 2003).

Ainda em relação às terras brancas, a tabatinga (RIBEIRO, 2004; TELLES, 1989; VASCONCELLOS, 1956; VASCONCELLOS, 1979), juntamente com a cal, foram importantes materiais usados para a pintura no Brasil do período colonial até meados do século XX.

Quanto aos diluentes e ligantes, a água e as gorduras animais foram, possivelmente, os primeiros materiais empregados pelos povos primitivos (BARNETT, MILLER e PEARCE, 2006) para diluir, aglutinar e aderir os pigmentos às superfícies. No entanto, considerando que tais materiais (de origem orgânica) possam ter se alterado ou se associado a outros no decorrer do tempo, sua identificação por meio de instrumentos analíticos está sujeita à muitas variáveis, o que apenas permite, portanto, e na maioria dos casos, sugerir os possíveis materiais empregados naquele período. Smith, Bouchard e Lorblanchet (1999), por exemplo, mencionam os problemas da superposição de pinturas, de manchas de origem antrópica ou natural, do crescimento de concreções, dos vestígios de danos por impacto ou atrito, do crescimento de líquens e fungos, do desenvolvimento de bactérias, etc. como fatores que podem prejudicar a obtenção de dados analíticos e, portanto, sua representatividade e interpretação.

Pepe et al. (1991) apud Chalmin, Menu e Vignaud (2003) relataram, por exemplo, que uma análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa realizada em pinturas das cavernas Enlène e Les Trois Frères, França, revelou que o ligante mais comum naquele caso era a água. Igualmente, Smith, Bouchard e Lorblanchet (1999) afirmaram que a água da caverna de Lascaux, França, rica em  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$ , precipitou-se ao longo do tempo formando cristais de calcita, que permaneceram aprisionados nas paredes pintadas com óxidos e hidróxidos de Fe e Mn, atuando assim como um tipo de ligante. No entanto, nos dois casos este pode ter sido um processo ocorrido a posteriori, no qual a água atuou como um meio para reações químicas e não como um ligante propriamente dito, não revelando, portanto, que tipo de ligante foi empregado quando as pinturas foram realizadas.

Em um estudo sobre as pinturas rupestres do povo San, na África do Sul (Prinsloo et al., 2008) foram identificados, via espectroscopia Raman, resquícios de ligantes de natureza carotenoide, como a clara ou gema de ovo. No entanto, trata-se novamente de uma evidência circunstancial, uma vez que muitos outros carotenoides naturais têm espectros semelhantes aos presentes na gema de ovo.

Por outro lado, existe vasto conhecimento disponível acerca dos materiais inorgânicos utilizados como pigmentos pelos povos primitivos. Considerando que estes materiais não se alteram ou se alteram pouco com o decorrer do tempo, a sua identificação por meio de instrumentos analíticos é mais simples e precisa. Assim, foi possível descobrir, por exemplo, que o homem pré-histórico já dominava a produção de pigmentos vermelhos a partir da transformação da goethita em hematita sob tratamento térmico, e que já utilizava cargas ou extensores (CHALMIN, MENU e VIGNAUD, 2003) para melhorar as propriedades adesivas e o poder de cobertura das tintas.

Uma situação semelhante é observada quando se estuda os materiais orgânicos empregados nas pinturas dos egípcios. Conforme Chiavari et al. (1995), a identificação dos materiais ligantes é uma tarefa difícil, principalmente devido à sua pequena proporção na composição total da camada pictórica e à presença de misturas complexas, frequentemente degradadas, de substâncias

como proteínas, resinas, óleos, ceras e carboidratos. Contudo, estudos realizados (FARINAZZO et al. 2009; GRANZOTTO e ARSLANOGLU, 2017; GOMAA, YOUSRY e MINA, 2016) sugerem que a têmpera era a técnica de pintura mais popular entre os egípcios, sendo a albumina (do ovo) o ligante mais comum, seguida da caseína (do leite) e da gelatina (do colágeno extraído de ossos e cartilagens de animais).

O “Exército de Terracota”, na China, foi pintado com diversas cores e confirmou-se que o ovo foi o ligante usado, sendo a técnica da têmpera, portanto, já dominada pelos artesãos chineses (BONADUCE et al., 2008). Além do ovo, – conforme o livro escrito por Zhou Li Dong Guan Kao Gong Ji no período dos Estados Guerreiros (475 a 221 a.C.), citado por Wei, Ma e Schreiner (2012) – as colas animais (de pele de cervo, boi e cavalo) também foram empregadas como ligantes. Igualmente, outro estudo (ZENG et al., 2010) sobre pinturas murais dos chineses, baseado em espectroscopia Raman, indica o uso do ovo, do óleo de tungue e o arroz.

Entre gregos e romanos depara-se novamente com a dificuldade de identificação dos ligantes (CUNÍ, 2016), sendo, portanto, apresentadas apenas sugestões dos prováveis materiais empregados naquele período. Colombini et al. (2004) indicaram, por exemplo, que o ovo foi o provável ligante usado para a fixação das tintas em estatuetas votivas encontradas no Monte Helikon, Grécia. Em outro estudo (PALLECCHI et al., 2009), também sugeriram que o ovo foi o ligante usado nas pinturas dos etruscos (anteriores aos gregos e romanos) na “*Tomba della Quadriga Infernale*”.

Na Grécia foram encontrados os registros mais antigos da pintura à fresco (BRYSSBAERT, MELESSANAKI e ANGLOS, 2006; BRYSSBAERT, 2008), uma técnica baseada em princípios diferentes pelo fato dos pigmentos diluídos em água serem aplicados diretamente sobre a argamassa ainda fresca (à base de cal ou gesso) que, quando se seca, os aprisiona como se fossem parte da superfície (MAYER, 2015), não necessitando, portanto, de um material ligante para fixá-los.

A técnica do afresco foi bastante difundida na idade média e, curiosamente, também recebia pigmentos misturados com ligantes de natureza

orgânica, como a clara, a gema ou o ovo inteiro, a goma arábica, mel, suco de alho, resinas vegetais e cera de abelha, a depender do tipo de pigmento usado (DANIILIA et al., 2007; MUGNAINI et al., 2006; GUTMAN et al., 2014), provavelmente para conferir algum efeito especial à pintura.

No século XV, o ovo passou a ser substituído pelo óleo de noz ou de linhaça (FARINAZZO et al., 2009; BARNETT, MILLER e PEARCE, 2006), sendo este já conhecido pelos antigos egípcios, gregos e romanos (MATEO, CTVRTNICKOVA e NICOLAS, 2009). E, assim como os demais ligantes já mencionados, o óleo de linhaça também era misturado aos pigmentos para a pintura à fresco (MOUNIER, BELIN e DANIEL, 2011).

Uma característica importante do óleo de linhaça é o tempo de secagem mais lento que o do ovo (FARINAZZO et al., 2009), o que beneficia o trabalho do pintor, que assim pode ter mais tempo para efetuar eventuais correções antes da secagem da tinta. Mas, apesar do óleo de linhaça ser conhecido como um óleo secativo, esta secagem não ocorre no sentido comum da evaporação de um ingrediente volátil e sim pela oxidação via absorção do oxigênio do ar (MAYER, 2015). Além disso, por ser constituído por compostos hidrofóbicos, o óleo de linhaça ajuda a melhorar a resistência das superfícies à ação da água (Vissac et al., 2017), também sendo usado pela mesma razão nas formulações das tintas à base de caseína, tornando laváveis as pinturas com elas produzidos (SCHOLZ, 1953).

Este tipo de óleo é composto por triglicerídeos naturais constituídos por seis aminoácidos: ácido linolênico, linoleico, oleico, palmítico, esteárico e araquídico, que contém alta porcentagem de ácidos graxos poli-insaturados, que conferem a propriedade de secagem ao ar, oxidando-se e formando uma rede tridimensional estável (MATEO, CTVRTNICKOVA e NICOLAS, 2009; MALLÉGOL, LEMAIRE e GARDETTE, 2000) que não retorna ao seu estado original (MAYER, 2015).

Estudos sobre a pintura do período renascentista (entre os séculos XIV e XVI), indicam que as técnicas de pintura à óleo e afresco prevaleceram entre as mais usadas (EDWARDS e FARWELL, 2008; TOMASSETTI et al., 2015; GIL

et al., 2015; BLÜMICH et al., 2010; EDWARDS, 2011; KALININA et al., 2012; TOKARSKI et al., 2006).

Entre todos os materiais mencionados, a cal merece destaque por provavelmente ter atravessado diversos períodos históricos, sendo usada como material de pintura e como substrato para pinturas murais (EDWARDS E FARWELL, 2008).

Ao remeter à tradição portuguesa e ao uso da cal como material de pintura, Gil (2009) comenta que a caiçã ou pintura a cal foi o gênero de pintura mais usado nos alçados exteriores das edificações do sul de Portugal até cerca da segunda metade do século XX e que no Alentejo subsistem vários exemplos de pinturas monocromáticas ou com decoração de tipologia variada feitas à cal, como os fingidos de pedras, tijolos, azulejos, motivos vegetais, etc.

No caso da cal, a aderência ao substrato depende da carbonatação, ou seja, da reação química entre o hidróxido de cálcio e o dióxido de carbono presente na atmosfera<sup>3</sup> e também da reação com os silicatos existentes no substrato (KANAN, 2008; SANTIAGO, 2007; UEMOTO, 1993). Portanto, a cal não depende de ligantes para permanecer aderida às superfícies, o que a torna um material de pintura versátil, mas, por outro lado, pouco durável a depender do tipo de cal usada, do modo como foi preparada e também devido às chuvas ácidas, sendo estes fatores determinantes de seu desuso como material de pintura na atualidade.

Até o Renascimento, os materiais usados para a produção de tintas foram praticamente os mesmos supostamente usados pelos povos primitivos. No entanto, as técnicas evoluíram e possibilitaram o refinamento dos processos de produção e aplicações cada vez mais sofisticadas. Até então, os materiais eram de origem natural e preparados em pequena escala, mas, a partir do século XVIII, com a revolução industrial, começam a surgir novos tipos de pigmentos e ligantes, de origem sintética.

Entre os pigmentos, destacam-se, por exemplo, o azul da Prússia, o primeiro pigmento sintetizado quimicamente (em 1704 por Diesbach); o azul

---

<sup>3</sup> Forma o carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub>), quando a cal é de natureza calcítica, ou o carbonato de magnésio (MgCO<sub>3</sub>), quando é de natureza dolomítica.

ultramarino francês, que é quimicamente idêntico ao natural e teve a sua criação motivada pelo prêmio de seis mil francos oferecido pela Société d'Encouragement em 1824 a quem o sintetizasse, sendo Jean Baptiste Guimet o vencedor; os pigmentos à base de cobalto, como o verde (em 1780 por Rinmann), o amarelo (em 1780, por Fischer), o azul (em 1802 por Thenard), o azul celeste (em 1805) e o violeta (em 1859); o branco chinês, à base de zinco, em 1834; o amarelo cádmio, em 1829; e o verde esmeralda, a base de cobre (em 1788, por Scheele) (BARNETT, MILLER e PEARCE, 2006), entre outros.

Quanto aos ligantes, foi por volta do século XIX que sua produção em escala industrial teve início, mas ainda baseada no beneficiamento de materiais naturais como a já conhecida caseína (PALLECCHI et al., 2009), sendo produzida a partir da coagulação do leite desnatado, seguida da separação do coalho do soro, lavagem e secagem, até resultar em um pó (MAYER, 2015).

Em 1884 foi registrada nos Estados Unidos a primeira patente referente à purificação da caseína e até o final do século XIX doze outras foram registradas, já justificando o estabelecimento de uma indústria. A primeira patente de uma tinta à base de caseína foi emitida em 1865 e no início do século XX tais tintas já haviam se popularizado, sendo usadas, inicialmente, em aplicações que não demandavam acabamentos finos e, depois, aperfeiçoadas por meio da adição de óleos que as conferiram maior resistência à água (SCHOLZ, 1953).

O ligante que substituiu a caseína foi o látex natural, ou borracha natural, extraído da *Hevea brasiliensis*, a seringueira. Esta substância já era conhecida pelos povos meso e sul-americanos e em 1775 teve a sua importância reconhecida pelo cientista europeu Charles de la Condamine (MOOIBROEK e CORNISH, 2000).

Antes disso, em 1751, foram enviadas amostras da borracha natural para avaliação da Academia Francesa de Ciências, mas o seu uso comercial só ocorreu a partir de 1818 nos Estados Unidos, quando foi descoberto um solvente eficiente e desenvolvido o processo de beneficiamento do material. No entanto, o produto ainda apresentava limitações quanto ao desempenho sob variações de temperatura, que foram superadas em 1838 por Charles Goodyear, que

desenvolveu o processo da vulcanização, possibilitando o aumento da resistência da borracha ao efeito das variações de temperatura (MOOIBROEK e CORNISH, 2000). Estes desenvolvimentos promoveram o conhecido “ciclo da borracha”, que teve especial importância para a história do Brasil.

Em 1924, foi emitida no Reino Unido uma patente que descrevia o processo de preparação de tinta à prova d’água a partir da mistura de látex natural com caseína e pigmentos solúveis. Os experimentos iniciais mostraram desvantagens em resistência, flexibilidade e capacidade de incorporação de pigmentos, que logo foram superadas adicionando-se monômeros como estireno ou metilmetacrilato durante a vulcanização com hidroperóxido de cumeno (NADARAJAH e GANESHASUNDARAM, 1969).

Diversos processos foram desenvolvidos neste período permitindo desenvolver diferentes formas poliméricas na produção de tintas. Estes incluem a borracha natural clorada, ciclizada, epoxidada ou copolimerizadas (KAPLAN, 1998).

Mas o látex sintético e outros tipos de ligantes sintéticos substituíram rapidamente os naturais. Entre 1920 e 1930, um grande número de patentes sobre tintas à base de emulsões de resina sintética foi depositado na Alemanha, Estados Unidos, Grã-Bretanha e Austrália. E em 1938 tais tintas já seriam especificadas para a pintura exterior da Feira Mundial de Nova York e da Exposição Golden Gate de São Francisco (SCHOLZ, 1953).

A borracha de estireno-butadieno (produzida a partir do petróleo) foi desenvolvida na Alemanha em 1930 e aperfeiçoada nos Estados Unidos durante a segunda guerra mundial, o que promoveu o desenvolvimento de novos usos, como a sua aplicação como ligante para tintas (NADARAJAH e GANESHASUNDARAM, 1969; STANDEVEN, 2011). Isso resultou no lançamento no mercado norte-americano, em 1948, da primeira tinta látex sintética (SCHOLZ, 1953), tema que inspirou o simpósio da American Chemical Society em 1952 (SCOFIELD, 1953).

O poliacetato de vinila (PVAc) foi desenvolvido na Alemanha (SCOFIELD, 1953) por Fritz Klatte que, em 1912, realizou a polimerização de monômeros de acetato de vinila em emulsão aquosa (HABEEB e KADHIM,

2014). Este processo foi objeto de uma série de estudos posteriores (STARKWEATHER e TAYLOR, 1930; FLORY, 1937; CUTHBERTSON, GEE e RIDEAL, 1939; DIXON-LEWIS, 1948; HENSON, TABER e BRADFORD, 1953; PATSIGA, LITT e STANNET, 1960), que propiciaram o desenvolvimento das tecnologias de produção de tintas vinílicas, também chamadas de tintas látex, assim como as de estireno-butadieno e as acrílicas, provavelmente por estas estarem na vanguarda da transição dos materiais naturais para os sintéticos (BRIEF, 1990).

As emulsões de PVAc<sup>4</sup> passaram a ser adotadas pela indústria de tintas no final da década de 1940 e foram primeiramente comercializadas como pós ou soluções em que o polímero era dissolvido em um solvente orgânico. Estas foram, em seguida, substituídas pelas emulsões, onde o polímero era encontrado disperso em meio aquoso, constituindo sistemas coloidais fluidos polimerizados in situ na presença de surfactantes e outros aditivos (FERREIRA et al., 2013).

O PVAc é transparente, incolor, inodoro, atóxico, quimicamente inerte, resistente à radiação UV, à oxidação e aos fungos, além de possuir boa permeabilidade à água. A polimerização em emulsão depende de um teor de sólidos de cerca de 50% a 55% de acetato de vinila na presença de 0,05% a 1,5% de surfactante, que pode ser aniônico, não iônico, ou uma mistura dos dois, desde que seja estável em condições ácidas, pois a polimerização ocorre em pH entre 4 e 6. A reação leva de quatro e seis horas e ocorre a temperaturas entre 65 e 90 °C. Para o uso em tintas, a emulsão não pode conter mais de 0,5% de monômero livre, ou problemas de odor, estabilidade e resistência podem surgir (STANDEVEN, 2011; YAMAK, 2013).

As emulsões de PVAc apresentam moderado poder de ligação com os pigmentos e, portanto, formulações de tintas com elevada PVC (Concentração Volumétrica de Pigmento) devem ser evitadas. Além disso, embora o PVAc seja compatível com a maioria dos pigmentos, o pH das emulsões é ligeiramente ácido e, portanto, pigmentos alcalinos devem ser evitados (STANDEVEN, 2011; YAMAK, 2013).

---

<sup>4</sup> Usadas como ligante das tintas analisadas na presente pesquisa.

Na forma de filmes, o PVAc é mecanicamente estável, de fácil aplicação e limpeza, e garante excelente adesão a madeira, ao gesso e ao cimento (STANDEVEN, 2011). Vários fatores podem influenciar o processo de formação dos filmes, como as condições ambientais, a presença de surfactantes e plastificantes, os pigmentos e a estrutura das partículas de látex (KEDDIE, 1997). Tal processo (Figura 1) ocorre por coalescência e pode ser dividido em três estágios: no primeiro, em alta concentração de água, o látex encontra-se estável, ou seja, a tensão superficial da água, que forma uma película em torno das partículas, equilibra as cargas repulsivas presentes na superfície e o sistema se comporta como um fluido de baixa viscosidade; no segundo, à medida que a concentração de água diminui, geralmente por evaporação, a energia interfacial inverte-se, passando a ser atrativa – as superfícies das partículas entram irreversivelmente em contato, coagulando-se, mas sem formar ainda uma unidade, devido à presença de água que faz com que o sistema se comporte como um gel; por fim, ocorre a coalescência, quando a água evapora completamente e a energia atrativa entre as partículas eleva-se, resultando na fusão completa do sistema e, com isso, na formação do filme (KENDALL e PADGET, 1982; STEWARD, HEARN e WILKINSON, 2000).

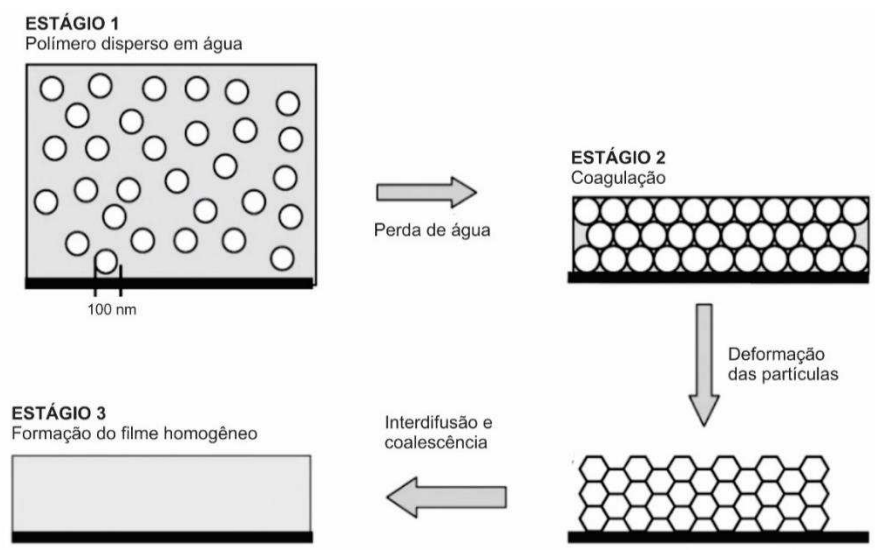


Figura 1 - Esquema do processo de formação de filmes de látex. Fonte: Routh e Keddie, 2010, p.95.

O desenvolvimento das resinas sintéticas para aplicação em tintas foi marcado tanto pelas vinílicas quanto pelas acrílicas. O termo "acrílico" engloba uma ampla gama de polímeros de alto peso molecular que são baseados nos ésteres de ácido acrílico e ácido metacrílico (LEARNER, 2004). O ácido acrílico foi sintetizado pela primeira vez em 1843, e em 1900 a maioria dos acrilatos comuns já eram conhecidos. A pesquisa sobre emulsões de resina acrílica foi conduzida exclusivamente pela Rohm & Haas Company, fundada em 1907 por Otto Röhm e Otto Haas em Esslingen, Alemanha. Em 1909, Haas mudou-se para a Filadélfia e estabeleceu a filial norte-americana da empresa. Em 1915, Röhm registrou uma patente na Alemanha que sugeria os poliacrilatos como agentes de secagem de óleos em tintas e vernizes. E em 1926 já estava perto de sintetizar duas resinas baseadas em ácido acrílico para aplicação comercial: os acrilatos de metila e etila, que foram adotadas em 1928 pela indústria automobilística alemã e em 1931 pela norte-americana (STANDEVEN, 2011).

No entanto, as primeiras tintas domésticas à base de emulsões acrílicas só alcançaram importância no mercado norte-americano após 1953, quando foram desenvolvidas as emulsões copoliméricas vinil-acrílicas. Antes disso, mesmo superiores às vinílicas, as emulsões acrílicas homopoliméricas eram muito caras e, portanto, usadas apenas em casos que demandavam alta durabilidade, como resistência aos álcalis e à umidade (STANDEVEN, 2011).

As tintas vinílicas e acrílicas também inauguraram uma nova fase no âmbito da pintura artística, sendo usadas por artistas que estavam na vanguarda da transição dos materiais naturais para os sintéticos em meados do século XX, destacando-se os portugueses Ângelo de Sousa (FERREIRA et al., 2013), Joaquim Rodrigo (LEARNER et al., 2007) e Julião Sarmiento (PEREIRA et al., 2013), os alemães Max Beckmann e Georg Baselitz (SCHULTE et al., 2008); os norte-americanos Morris Louis, Frank Stella, Edda Renouf, Robert Goodnough, Donald Judd e David Novros (LEARNER et al., 2007); os britânicos David Hockney, Patrick Caulfield, Bridget Riley e Richard Hamilton (LEARNER et al., 2007); e os mexicanos José Clemente Orozco, David Alfaro Siqueiros, Diego Rivera (FOLGARAIT, 1998).

Em “Como se pinta um mural”, livro escrito por David Alfaro Siqueiros em 1951, o artista refere-se à pintura “a la vinelita”, que emprega poliacetato ou policloreto de vinila como ligantes, enfatizando que ambas são extremamente resistentes ao calor e à radiação e que resistem razoavelmente à ácidos fracos e soluções alcalinas, além de se aderirem à quase qualquer tipo de superfície (SIQUEIROS, 1979).

E alguns destes artistas, como o português Joaquim Rodrigo e os mexicanos José Clemente Orozco, David Alfaro Siqueiros e Diego Rivera, preparavam suas próprias tintas à base de emulsões de PVAc a partir da diluição da emulsão em água e mistura com pigmentos minerais (LEARNER et al., 2007; FERREIRA et al., 2013; COLNAGO e BRANDÃO, 2003).

Muitas outras resinas foram desenvolvidas no mesmo contexto, como as alquídicas (à base de poliésteres modificados com óleos, introduzidas no início da década de 1930), a nitrocelulose (produto de misturas de polímeros à base de nitrato de celulose, introduzidas no mercado na década de 1920), o poliuretano (à base da mistura de poli-isocianatos e compósitos de poli-hidroxila, introduzido na década de 1950), a borracha clorada (à base de borracha natural, desenvolvida na década de 1930), a epóxi (produto da reação entre epicloridrina e bisfenol-a, desenvolvida na década de 1940), o silicone (polímero misto de sílica com grupos orgânicos como metil, etil e fenil, desenvolvida na década de 1940) entre outras.

Tais resinas foram continuamente aperfeiçoadas e passaram a compor as formulações dos principais tipos de tintas disponíveis no mercado, conferindo a elas novas propriedades, como brilho, aderência, dureza, elasticidade, lavabilidade, resistência mecânica, resistência química, etc. (LEARNER, 2004; STOYE e FREITAG, 1998; GÜNDÜZ, G.; IDLIBI, Y.; AKOVALI, G., 2002; ZHONG et al., 1999; MAY, 1988), assim como os pigmentos sintéticos de origem orgânica – como os do grupo azo, os policíclicos, as antraquinonas, a dioxazina e a quinoftalona (HERBST e HUNGER, 2004) – que ampliaram a gama de cores das tintas atualmente disponíveis no mercado.

### 2.1.1. O caso brasileiro

Os primeiros registros do uso de tintas e pigmentos remetem naturalmente à arte rupestre, que está presente em todo o território brasileiro, sendo os registros mais conhecidos aqueles encontrados no Parque Nacional da Serra da Capivara, no estado do Piauí, que se destacam pela riqueza estilística, pelas técnicas de execução dos grafismos e também pela diversidade de cores (vermelho, amarelo, cinza, branco e preto), provenientes de óxidos de ferro, argilominerais e carvão (LAGE, 1997; PESSIS e GUIDON, 2007; ALVES et al., 2011).

Casos similares também foram descritos em sítios arqueológicos dos estados de Minas Gerais (Figura 2) (FARIA et al., 2011; COSTA, SOUZA e FILHO, 1991), Bahia (BELTRÃO, LOCKS e CORDEIRO, 1994) e Mato Grosso (PAILLET, 2006; D'ERRICO e VIALOU, 2007), sem, no entanto, apresentar avanços relativos à identificação dos possíveis materiais ligantes empregados, provavelmente pelos mesmos motivos apresentados no tópico anterior.

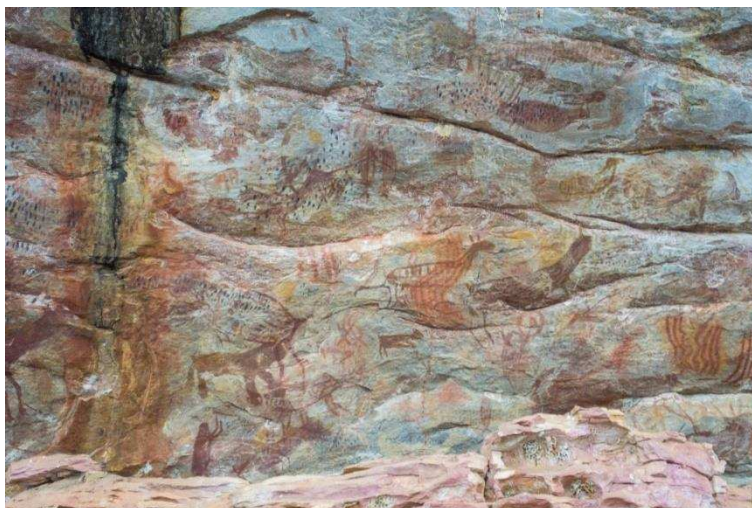


Figura 2 - Arte rupestre. Sítio arqueológico da Pedra Pintada. Cocais – MG, 2019.

Para além da pintura rupestre, que poderia ser classificada como pintura mural, os povos nativos também empregavam processos de tingimento com outros materiais naturais, principalmente vegetais, os quais usavam para decorar objetos cerâmicas, fios, fibras, tecidos e a pele, ainda sendo empregados na

atualidade (HARTT, 1871; FEESER, GOGGIN e TOBIN, 2012; FERREIRA, 2004).

Cabe ressaltar que um dos primeiros produtos de exportação brasileiros foi o pau Brasil, usado para o tingimento de tecidos (FERREIRA et al., 2004; BARNETT, MILLER e PEARCE, 2006) conhecimento que foi, provavelmente, transmitido aos europeus pelos povos nativos. Com a invasão portuguesa e de outras nações europeias, outros materiais e técnicas foram introduzidos e reproduzidos no contexto da dominação do território, sendo estes aqueles já mencionados no tópico anterior.

No entanto, mesmo trazendo conhecimento de técnicas difundidas historicamente em outras partes do mundo, os europeus enfrentaram dificuldades relativas à disponibilidade ou ao conhecimento das fontes naturais de materiais para uso como pigmentos e ligantes. Dificuldades provavelmente superadas por adaptações em função dos materiais disponíveis.

A pintura a cal, de tradição portuguesa, parece ter sido a mais relevante, sendo mencionada em diversos documentos como material também empregado na produção de argamassas de assentamento e revestimento (SANTIAGO, 2007). No Brasil, a cal foi obtida, inicialmente, dos sambaquis, fonte de calcário de origem biológica comum em regiões litorâneas, de extração mais fácil se comparada à exploração de jazidas de calcário.

Portanto, nas cidades litorâneas ou próximas ao litoral, a arquitetura era caracterizada pela cor branca das alvenarias de pedra argamassadas e pintadas à cal, enquanto nas cidades interioranas aparecia apenas nas edificações consideradas importantes, misturadas com as tonalidades ocres das edificações populares revestidas apenas com argamassas de terra (RIBEIRO, 2004).

Na ausência da cal, a cor branca podia ser obtida da tabatinga (Figura 3). Sylvio de Vasconcelos, em seu estudo sobre a formação e o desenvolvimento de Vila Rica, atual Ouro Preto, cita um documento oficial de 1728 que afirma que, na falta da cal branca, as paredes deveriam ser “caídas de tabatinga” (VASCONCELOS, 1956, p.174). O mesmo autor, em outra obra, refere-se à cidade de Mariana, “onde se vê excelente oca (sic) amarela, e branca, e a esta

dão o nome de tabatinga, que depois de preparada e limpa, supre as faltas do alvaiade, e dele se usa em várias pinturas” (VASCONCELOS, 1979, p.177).



Figura 3 - Pintura à tabatinga ou barreado. Araponga – MG, 2005. Fonte: Arquivo do projeto Cores da Terra. Autor: Anôr Fiorini de Carvalho.

E, igualmente, existem registros de fins do século XVIII que se referem ao uso da tabatinga como substituta da cal na cidade de São Paulo, extraída “num local próximo ao centro, conhecido como Tabatinguera” (TELLES, 1989, p.21) onde ainda hoje existe uma rua com o mesmo nome.

O jesuíta João Felipe Bettendorf fez referência aos barros com cores diversas que existiam em abundância nas ribanceiras, mas que apenas o branco era utilizado com frequência, que “posto de molho e passado por um panno (sic), e depois bem cozido serve de tinta primeira” aos demais pigmentos, substituindo o “gesso do Reino” (BETTENDORF, 1910, p. 28, apud OLIVEIRA, 2018); o padre João Daniel comenta que o barro era “tão fino, alvo, e precioso como o branco alvaiade” (DANIEL, 2004, v.1, p. 591, apud OLIVEIRA, 2018) e que assemelhava-se à cal e, como tal, era usado para a pintura de paredes e tetos, sendo comumente misturado com o sumo da mutamba (*Guazuma ulmifolia*), a fim de torná-lo mais resistente (DANIEL, 2004, v.1, p. 538, apud OLIVEIRA, 2018); no Solimões era usado para caiar as edificações, juntado à goma líquida

extraída do tronco da sorveira (*Couma macrocarga* ou *Couma utilis*), a fim de lhe dar mais firmeza (BAENA, 2004, p. 37, apud OLIVEIRA, 2018); Francisco Xavier Ribeiro de Sampaio comenta que “Habitam neste lugar moradores brancos. As casas destes, e igualmente as dos índios são caiadas com tabatinga, espécie de greda alvíssima, a que juntam a goma líquida da sorveira, para lhes darem maior tenacidade, e coesão” (GUERRA, 2001 apud SAMPAIO, 1825), ao fazer referência ao município de Nogueira – AM; Spix e Martius, nos arredores de Ouro Preto, afirmam que a “Cal aparece muito raramente, ao que se diz, razão porque o povo da província do Paraná emprega na construção de paredes uma tabatinga, que, aqui e acolá, forma depósito à margem dos rios e é queimada ao fogo, tornando-se branca” (GUERRA, 2001 apud SPIX e MARTIUS, 1938); Spix e Martius também comentam que na Ilha de Tupinambarana – AM, “Nas margens desbarrancadas do rio (...) encontra-se fina tabatinga de listas avermelhadas, esbranquiçadas ou violáceas, muito empregada no emboço das casas” (GUERRA, 2001 apud SPIX e MARTIUS, 1938); Auguste de Saint-Hilaire comenta que na maioria dos arraiais de Minas e Goiás, todas as casas “(...) são cobertas de telhas e rebocadas com um barro branco que no interior do Brasil é chamado de tabatinga” (GUERRA, 2001 apud SAINT-HILAIRE, 1975); e Hercules Florence, referindo-se às casas da cidade de Cuiabá – MT, comenta que “Rebocam-se por fora as habitações com tabatinga, que lhes dá extrema alvura” (GUERRA, 2001 apud FLORENCE, 1977).

O conhecimento da técnica de pintura à tabatinga, o barreado, faz parte do ideário popular, ainda sendo possível encontrar casas “barreadas” em algumas regiões, principalmente no interior de Minas Gerais.

Apesar da cal e da tabatinga conferirem cor e também atuarem como elemento de proteção das superfícies sobre as quais são aplicadas, estas não constituem tintas propriamente ditas, pela ausência de materiais ligantes em suas composições.

No caso da cal, já mencionado no tópico anterior, a formação do filme se dá pela carbonatação do  $\text{Ca(OH)}_2$ , sem a necessidade de um material ligante para aderir as partículas entre si e com as superfícies; e, no caso da tabatinga, a aderência é promovida apenas por interações físicas entre as partículas que a

compõem e o substrato. Em ambos os casos, mas principalmente no último, as pinturas resultantes apresentam limitada resistência ao intemperismo.

O uso de materiais ligantes, como o óleo de linhaça e as têmperas, parece ter se limitado, no período colonial, às tintas destinadas à pintura de madeiras e metais. Sendo importados e caros, tais materiais eram aplicados apenas quando indispensáveis à proteção das superfícies contra o intemperismo (RIBEIRO, 2004).

Conforme Ribeiro (2004), até o final do século XIX, as cores das cidades mantiveram-se as mesmas, mesmo com o processo de classicização das edificações coloniais, que resultou apenas na adoção mais intensa dos ocre amarelados e roxos, limitando o espectro de cores aos dos solos. O autor também faz referências ao uso do azul (índigo), a partir da análise de pinturas artísticas que documentam as cidades daquele período, em especial o Rio de Janeiro, sendo esta cor obtida de uma planta da família das indigóferas (talvez uma tentativa de reproduzir o azul maia<sup>5</sup>), comumente usada para o tingimento de tecidos. Sabe-se, inclusive, que a produção do índigo para exportação chegou a ser estimulada por meio da concessão de terras pelo Conselho Ultramarino para o plantio do indigoeiro em 1642, havendo registros da instalação de 206 fábricas espalhadas pelos estados de Minas Gerais, Espírito Santo e Rio de Janeiro (TELLES, 1989).

No caso da pintura de paredes, o azul índigo era misturado à cal, resultando em uma tinta de baixa durabilidade devido à alcalinidade da cal, fator limitante à adoção de outros tipos de pigmentos para além dos obtidos dos solos. Fleury (1903) apud Ribeiro (2004, p.5) afirma que “este gênero de pintura (...) é, todavia, uma pintura grosseira e desagradável que só dá tons rudimentares e monótonos, porque encerra um princípio caustico que destroe (sic) muitas cores e admite (sic) apenas as misturas mais restrictas (sic)”.

Portanto, mesmo coincidindo com um período marcado pelo desenvolvimento da indústria química na Europa e EUA e, logo, com o surgimento de diversos tipos de pigmentos, ligantes e tintas, o custo de tais

---

<sup>5</sup> Sobre o azul maia, consultar FINLAY (2004) e RÍO et al. (2011).

produtos ainda era, provavelmente, dispendioso, sendo acessível apenas a uma pequena parcela da população brasileira.

Este cenário se modifica a partir do início do século XX, superando o branco colonial e o amarelo ocre neoclássico, provavelmente devido à importação de materiais, como o óleo de linhaça e pigmentos de outras cores, mais resistentes aos efeitos da alcalinidade da cal (RIBEIRO, 2004). Tais produtos eram comprados pelos pintores que preparavam as suas próprias fórmulas e misturas (TELLES, 1989).

Foi também no contexto da transição do século XIX para o XX que se instalaram no Brasil as primeiras fábricas de tintas, sendo a primeira em 1886, na cidade de Blumenau, Santa Catarina, e a segunda em 1904, na cidade do Rio de Janeiro, ambas fundadas, respectivamente, pelos imigrantes alemães Paulo Hering e Carlos Kuenerz.

A primeira (Tintas Hering S.A.) dedicou-se exclusivamente à produção de materiais e artigos para artistas. Já a segunda (Usina São Cristóvão), dedicou-se, inicialmente, à produção de tintas em pó extraídas de minerais e outros produtos baseados em composições químicas e, já em 1914, produzia uma série de outros materiais antes importados como alvaiade, zarcão, litargírio (óxido de chumbo com elevado grau de pureza), azul ultramarino, etc. Na década de 1940, era a mais importante indústria de tintas em pó da América do sul, sendo integrada por três fábricas de tinta, uma fábrica de óleo e sete jazidas para a exploração de pigmentos minerais (TELLES, 1989).

A partir de então, muitas outras indústrias se instalaram, muitas delas multinacionais, e o Brasil passa a integrar o mercado internacional de tintas, adotando os mesmos produtos mencionados ao final do tópico anterior.

## **2.2. As tintas para a construção civil**

As tintas para a construção civil devem atender à uma série de condições impostas pelos diferentes tipos de substratos sobre os quais serão aplicadas, o que determina os requisitos de desempenho aos quais devem atender e, logo, as suas composições e formulações.

Existem diversos tipos de tinta, desenvolvidas para diferentes aplicações na construção civil, principalmente a pintura metais e madeiras (esmaltes sintéticos) e de paredes de alvenaria revestidas com argamassas (tintas látex acrílicas, tintas látex PVAc, tintas vinil-acrílicas).

### 2.2.1. Princípios de formulação

O processo de formulação das tintas começa com o estabelecimento dos critérios que determinarão a escolha das matérias-primas e a maneira como elas serão misturadas como, por exemplo, a finalidade, o método de aplicação, o desempenho e o custo (Figura 4).

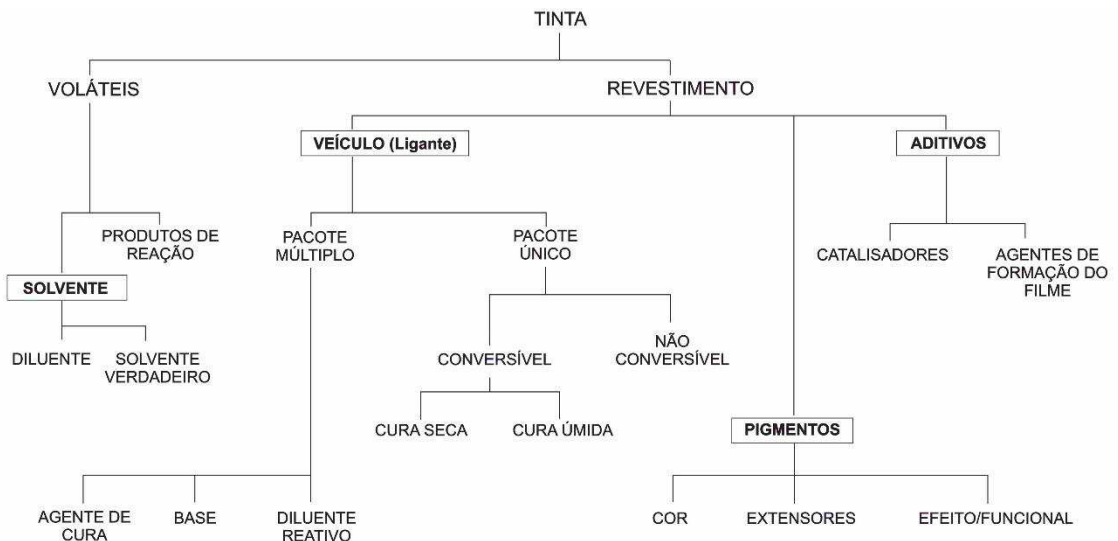


Figura 4 - Os componentes das tintas. Fonte: Guy, 2004, p.318.

Os componentes fundamentais das tintas são os ligantes, os solventes os pigmentos e, de forma acessória, os aditivos. O ligante é o principal responsável pela formação de filmes, pois ele liga e mantém as partículas de pigmento juntas. Os solventes são necessários em revestimentos líquidos para solubilizar ou dispersar o aglutinante e constituem a parte perdida por evaporação durante a formação do filme ou da pintura. Os pigmentos são geralmente adicionados para dar uma cor particular e para proteger o aglutinante contra a degradação por UV da exposição ao ar livre. E os aditivos constituem

uma categoria muito ampla, incluindo centenas de produtos químicos diferentes que, mesmo adicionados em pequenas proporções, têm um efeito considerável nas propriedades da tinta (MCGONIGLE e CIULLO,1996).

A tinta é o material resultante da mistura dos componentes supracitados, geralmente encontrada em estado viscoso. Já o filme ou pintura é a camada seca de revestimento resultante do processo de evaporação do solvente, composta por ligante e pigmento.

Os pigmentos são comercializados por peso, mas a propriedade de difundir a luz é garantida por seu volume (BRAUN, 2006). A relação de volume entre pigmento e ligante em uma pintura é descrita pela PVC<sup>6</sup> (Concentração Volumétrica de Pigmento), que é expressa em porcentagem conforme a Equação 1:

$$PVC = \left( \frac{\text{Volume de pigmento}}{\text{Volume de pigmento} + \text{Volume de ligante}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Em uma PVC de 100% a pintura consistiria somente de pigmento, enquanto a 0% constaria apenas de ligante. Entre os dois extremos, uma gama de pinturas pode ser produzida com diferentes propriedades, dependendo da PVC (GUY, 2004).

À medida que o volume de ligante na pintura diminui, é atingida uma concentração denominada CPVC<sup>7</sup> (Critical Pigment Volume Concentration) (Concentração Volumétrica Crítica de Pigmento), que contém apenas polímero suficiente para revestir as partículas e preencher os vazios entre elas (GUY, 2004).

A estimativa da CPVC (Equação 2<sup>8</sup>) pode ser feita, dentre outros métodos (Tabela 1), medindo a absorção de óleo de linhaça pelo pigmento. Para tanto, o óleo de linhaça é adicionado gota a gota a um peso conhecido de pigmento e os dois são misturados com uma espátula sobre uma placa de vidro.

---

<sup>6</sup> Neste estudo o termo será apresentado como “Concentração Volumétrica de Pigmento”.

<sup>7</sup> Neste estudo o termo será apresentado como “Concentração Volumétrica Crítica de Pigmento”.

<sup>8</sup> Onde OA é a absorção de óleo e  $\rho$  é a densidade do pigmento (GUY, 2004).

TIPO DE TINTA	CPVC (%)			
	Método Pierce-Holsworth	Método da resistência à tração	Método da ruptura por alongamento	Método da permeabilidade ao vapor de água
Látex-acrílica A	47	47	42	46
Látex-acrílica B	41	42	41	42
Látex PVAc	44	44	44	45
Acrílica	48	47	44	48

Tabela 1 - Comparação da CPVC calculada pelo método de Pierce-Holsworth em comparação com resultados obtidos por métodos baseados em medidas de propriedades físicas. Fonte: Koleske, 1995, p. 256.

O ponto final da titulação é alcançado quando as partículas de pigmento formam uma massa coerente em vez de um sólido friável. A quantidade de óleo necessária para atingir este estado é medida e a absorção de óleo é expressa como o peso do óleo absorvido por 100g de pigmento (ASTM, 2007).

$$CPVC = \frac{1}{\left(1 + \frac{0A\rho}{93,5}\right)} \times 100 \quad (2)$$

A absorção de óleo pode ser considerada como uma medida aproximada da CPVC do pigmento, pois marca o ponto em que o pigmento é apenas umedecido. Rigorosamente o valor de absorção de óleo determinado usando óleo de linhaça não deve ser traduzido para todos os ligantes, pois as propriedades de dispersão são variáveis. Além disso, a maioria das tintas utiliza misturas de pigmentos e extensores de tamanhos e formas diferentes, e a forma como estas se dispersam e formam pinturas pode ser bastante diferente do seu comportamento individual nas medições de absorção de óleo.

No entanto, os números de absorção de óleo podem fornecer parâmetros úteis para determinar formulações de tintas. Valores aproximados da CPVC podem ser gerados a partir de gráficos de absorção de óleo, mas a verdadeira CPVC é melhor determinada por experimentos com os quais o efeito da composição sobre o desempenho dos filmes é estudado (GUY, 2004).

As pinturas formuladas na CPVC têm valores ótimos para algumas propriedades, principalmente aqueles relacionados à durabilidade (Figura 5). Na CPVC há um mínimo de ligante livre, o que resulta na máxima resistência à transmissão de íons e moléculas através do filme e, portanto, espera-se que haja a máxima resistência à corrosão e à formação de bolhas (GUY, 2004).

Em geral, as tintas com brilho, semi-brilho e as indicadas para a pintura de superfícies exteriores são formuladas abaixo da CPVC, o que as garante maior resistência, e, por outro lado, as tintas foscas para interiores são formuladas acima da CPVC para garantir maior opacidade a um custo baixo (WATERS, 1997).

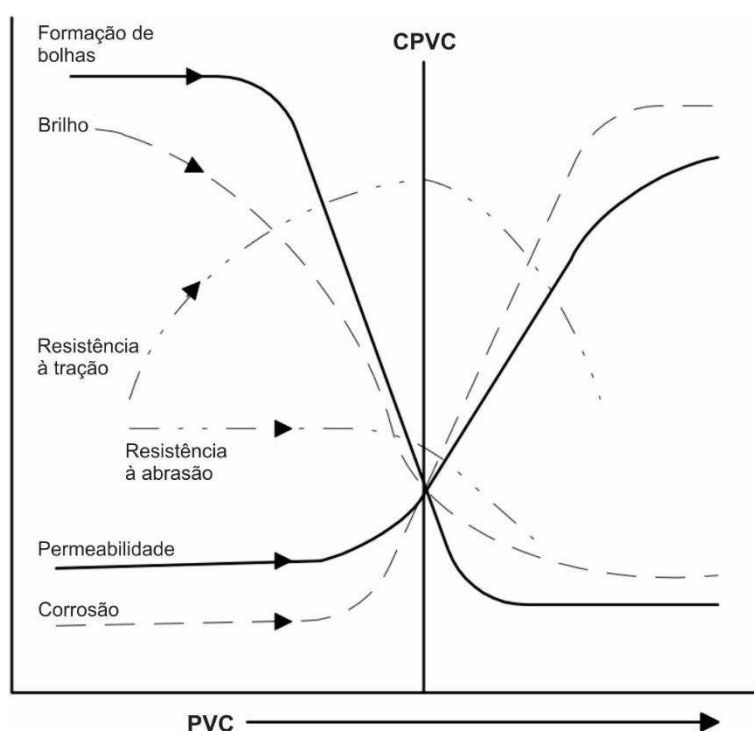


Figura 5 - Efeito da variação da PVC nas propriedades da tinta. Fonte: Mcgonigle e Ciullo, 1996, p.107.

Para Mcgonigle e Ciullo (1996), a CPVC geralmente ocorre entre 40 e 55% da PVC das tintas, ou entre 40 e 60%, de acordo com Friel (1995), ou entre aproximadamente 40 e 50% para Koleske (1995).

As tintas látex comerciais com acabamento fosco empregadas na pintura de paredes são formuladas com PVC de aproximadamente 45% e

possuem uma concentração total de sólidos de cerca de 38% em volume (54% em peso) (LEARNER et al., 2007) ou, conforme Waters (1997), PVC de 72% para as tintas látex de cor branca com acabamento fosco e de 35% para aquelas com acabamento semi-brilho.

As etapas da produção das tintas látex são a seleção do látex, a preparação da base de moagem e a adição de outros componentes, como os aditivos (Tabela 2). Na primeira etapa decide-se pelo uso de látices constituídos ou não por coloides, sendo a diferença básica entre eles o desempenho em condições úmidas (o primeiro é solúvel em água e, portanto, sensível ao efeito da umidade) e a resistência à abrasão, o que determina o uso das tintas como, por exemplo, para a pintura de superfícies internas ou externas (MCGONIGLE e CIULLO, 1996).

ACABAMENTO FOSCO			ACABAMENTO SEMI-BRILHO		
Componente	% (peso)	% (volume)	Componente	% (peso)	% (volume)
Água	21,1	27,6	Água	15,1	18,4
Polifosfato	1,7	2,2	Polifosfato	3	3,8
Copolímero maleato (0,91)	0,4	0,5	Copolímero de ácido acrílico	0,6	0,7
Amônia	0,1	0,1	Amônia	0,1	0,1
Biocida	0,2	0,3	Biocida	0,2	0,2
Anti espumante	0,2	0,3	Anti espumante	0,2	0,2
Hidroxietil celulose (3%)	19,2	25,1	Hidroxietil celulose (3%)	14,5	19,7
Dióxido de titânio	9,7	3,1	Dióxido de titânio	19	5,7
Carbonato de cálcio	21,4	12,7	Carbonato de cálcio	3	1,7
Caulim	5,1	3	Caulim	0,3	0,4
Agente coalescente	1	1,5	Agente coalescente	1	1,3
Látex	12,9	15,3	Látex	36	40
Partículas de polímero opacificante	7	8,4	Partículas de polímero opacificante	7	7,8
PVC	72%		PVC	35%	

Tabela 2 - Formulações típicas de tintas látex de cor branca com acabamento fosco e semi-brilho. Fonte: Waters, 1997, p. 429.

Outros fatores relacionados à seleção do látex são a temperatura de transição vítrea e os tipos de copolímeros, surfactantes e biocidas (devido a presença de componentes biodegradáveis) (WATERS, 1997) a serem adicionados em função do desempenho requerido para a pintura.

Na segunda etapa é preparada a base de moagem, que consiste de uma dispersão de pigmentos inorgânicos e partículas extensoras, também conhecidas como cargas ou fillers. A preparação é realizada com um dispersor de alta velocidade equipado com um disco conhecido como cowles<sup>9</sup> que gira em torno de um eixo vertical dentro de um recipiente contendo a fase aquosa, que é composta por água, látex, pigmentos e partículas extensoras. Nesta fase também podem ser adicionados os dispersantes químicos, que tem a finalidade de garantir a estabilidade coloidal e controlar a reologia das tintas (WATERS, 1997).

O látex é adicionado à base de moagem, ou o contrário, ordem que é estritamente respeitada durante a fabricação em função das características dos componentes utilizados, sendo alguns adicionados após a operação de mistura para ajustar o pH ou o teor de água.

Além disso, uma combinação de vários pigmentos pode ser usada para produzir a cor requerida para a pintura, um procedimento sofisticado realizado com grande precisão para garantir a reprodutibilidade das cores. As tintas podem sair da fábrica já pigmentadas (coloridas) ou fornecidas na cor branca para em seguida serem pigmentadas pelo usuário (WATERS, 1997).

E, na terceira e última etapa são misturados os aditivos, que podem ter diversas finalidades em função do uso da tinta como, por exemplo, os antiespumantes, espessantes, estabilizadores UV, biocidas, etc.

### 2.2.2. Aspectos reológicos

Como as tintas em geral são aplicadas em estado líquido, elas precisam ser facilmente transferidas do recipiente para a superfície e aplicadas na

---

<sup>9</sup> Mais detalhes no item 2.4.1.

espessura exigida, para formar uma pintura contínua e livre de defeitos. E, após a aplicação, a pintura deve cobrir a superfície sem escorrer ou pingar, ocultando as imperfeições e ondulações (REYNOLDS, 2004).

A maneira como um material flui ou se deforma e como ele se comporta em função das tensões impostas é explicada pela reologia (ELEY, 1995; REYNOLDS, 2004). A viscosidade de um fluido caracteriza sua resistência ao fluxo. A resistência ao fluxo é, por sua vez, uma medida da fricção entre as unidades de fluxo do fluido (por exemplo, moléculas) ou uma medida das forças de atração entre as unidades de fluxo. Assim, um fluido pode ser "viscoso" por causa do alto peso molecular ou por ser de peso molecular relativamente baixo, mas tendo interações intermoleculares fortes. A separação das moléculas no fluxo dissipa a energia, principalmente na forma de calor. O fluxo, portanto, é um processo que custa energia, da qual a viscosidade é uma medida. Para o caso de deformação por cisalhamento, a viscosidade é calculada como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. A viscosidade, portanto, é a energia por unidade de volume dissipada para atingir um gradiente de velocidade unitário (ELEY, 1995).

Isaac Newton postulou que a força que resiste ao movimento de líquidos é proporcional à taxa de separação de suas partes, sendo chamados de newtonianos os fluidos que obedecem a este princípio. No entanto, os materiais encontrados na indústria de tintas, como as soluções poliméricas, coloides, dispersões e suspensões de sólidos particulados não obedecem a este princípio e são chamados, portanto, de não-newtonianos. Para materiais não newtonianos, a viscosidade não é mais uma constante do material, e sim função do material, ou seja, função da taxa de cisalhamento (ou tensão de cisalhamento). Para fluidos não newtonianos, uma viscosidade medida em uma única taxa de cisalhamento não é, portanto, uma representação adequada da reologia do sistema (ELEY, 1995), sendo necessária a realização de uma série de medições em diferentes taxas de cisalhamento.

As diferentes formas de aplicação das tintas demandam o equilíbrio das características reológicas. Para aplicação com pincel, por exemplo, o usuário exige a facilidade em evitar respingos e o desaparecimento das marcas das

pinceladas antes da secagem, requisitos que devem ser atendidos durante a formulação (WATERS, 1997).

As tintas látex são geralmente aplicadas por meio de pinceis ou rolos e, como elas têm um caráter não newtoniano, ou seja, com uma tendência à diminuição da viscosidade à medida que se aumenta a taxa de cisalhamento durante a aplicação, a viscosidade a uma baixa taxa de cisalhamento é muito maior. No caso da aplicação com pincel, esta taxa é relativamente baixa, o que limita o espalhamento da tinta e, logo, a remoção das marcas das pinceladas. Já durante a aplicação com rolo, a tinta é submetida a uma elevada taxa de cisalhamento, o que é suficiente para quebrar a maior parte de sua estrutura e facilitar seu espalhamento, resultando em uma pintura mais homogênea e em maior economia. O controle destes fatores é efetuado principalmente por meio da seleção dos polímeros, como os constituídos ou não por coloides ou aditivados com substâncias que podem promover, por exemplo, o ajuste da viscosidade por meio do controle do pH (WATERS, 1997).

### 2.2.3. As propriedades das tintas látex

Em uma tinta bem formulada existe ligante suficiente para preencher o espaço entre as partículas de pigmentos (CPVC) mas, acima deste valor, a pintura apresentará espaços vazios ou partículas não recobertas por ligante, o que influencia diretamente o seu desempenho.

Esta redução se deve à aglomeração dos pigmentos na região crítica. Acima da CPVC, a quantidade de pigmento não envolvida por ligante aumenta, reduzindo-se o efeito da aglomeração e, com isso, aumentando novamente o poder de cobertura (BRAUN, 1995; STEWART, 1993).

A Figura 6 ilustra os efeitos da PVC sobre o poder de cobertura de uma pintura. À medida que a PVC aumenta, o poder de cobertura também aumenta até alcançar um valor máximo e reduzir-se gradualmente até a CPVC.

A previsão da CPVC é dificultada pela natureza polidispersa das partículas e sua forma muitas vezes irregular. No entanto, o ponto de transição pode ser identificado por meio da avaliação comparativa do desempenho de

tintas formuladas com diferentes PVCs (WATERS, 1997), sendo os principais requisitos a serem avaliados a reologia (taxa de cisalhamento e viscosidade), o poder de cobertura, a opacidade e a lavabilidade (resistência à abrasão).

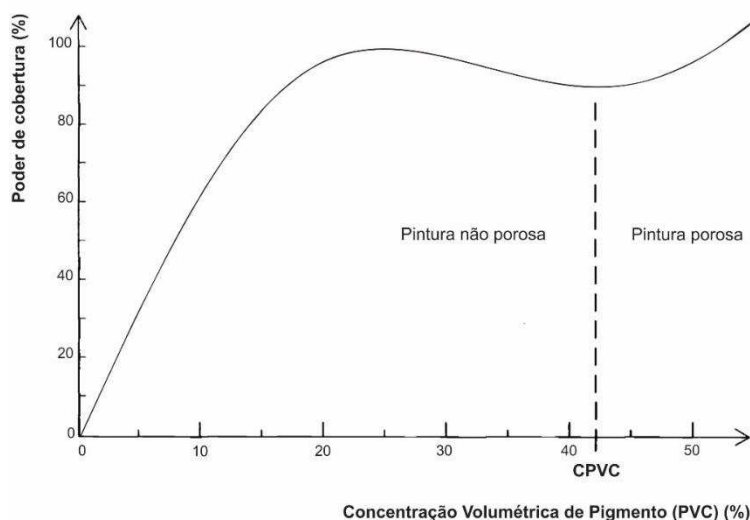


Figura 6 - Efeito da variação da PVC sobre o poder de cobertura do dióxido de titânio. Fonte: Braun, 1995, p.170.

Os requisitos poder de cobertura, opacidade e lavabilidade (resistência à abrasão) estão relacionados tanto à PVC quanto às propriedades dos pigmentos<sup>10</sup>.

A medida do poder de cobertura está relacionada à dispersão ou absorção de luz, que pode ser quantificada a partir da medição da reflectância ou da transmissão da luz de pinturas aplicadas em substratos padronizados, com as cores preta e branca. A quantidade necessária de dispersão depende da espessura da camada, da absorção de luz dentro da camada e da magnitude das diferenças de cor do substrato. Quanto menos absorver a tinta ou quanto maiores as diferenças de cor do substrato, maior será o poder de dispersão necessário para ocultar adequadamente o substrato. O poder de cobertura depende também do comprimento de onda da radiação incidente, que pode ser

<sup>10</sup> Neste tópico, tais requisitos serão abordados com enfoque no desempenho da pintura e, no capítulo seguinte, nas propriedades dos pigmentos.

diferente para diferentes cores do substrato (HERBST e HUNGER, 2004), da espessura da pintura e da composição química e massa específica da tinta, o que possibilita seu cálculo a partir da relação entre a área coberta e volume de tinta consumido, expresso em  $m^2/L$  (BRAUN,1995).

O poder de cobertura de uma camada é caracterizado pela proporção dos valores L (conforme definido no sistema de cores CIELAB, Figura 7) sobre uma mancha preta e branca de substrato. Se essa proporção for maior que 0,98, a camada é chamada de ocultação, critério que ocasionalmente falha se aplicado a pigmentos coloridos (HERBST e HUNGER, 2004).

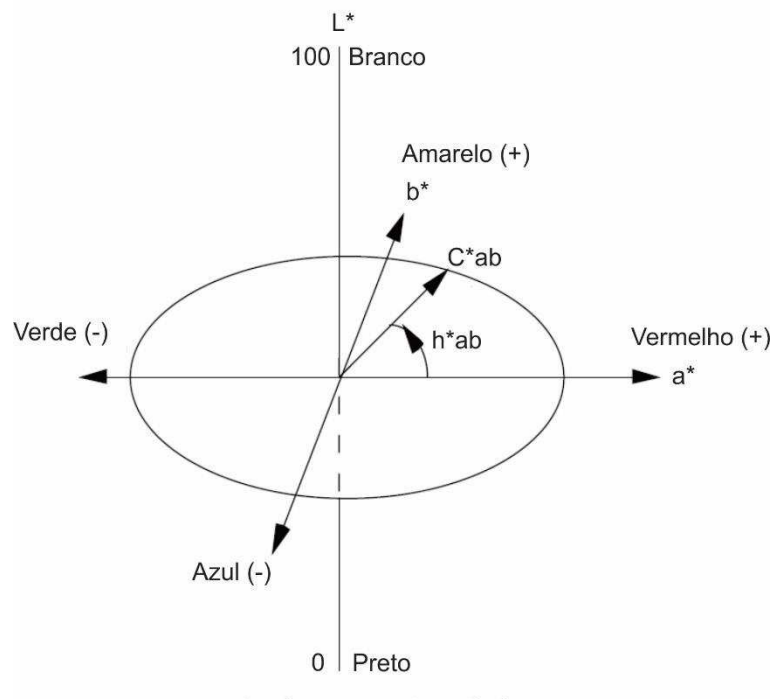


Figura 7 - Espaço de cor CIELAB. Fonte: LUO (2006).

Alternativamente, também é possível encontrar a espessura mínima de pintura que apenas oculta a diferença de cor entre as manchas coloridas da superfície do substrato. Segundo esta definição, este é o ponto em que a diferença de cor é igual a um no sistema CIELAB (HERBST e HUNGER, 2004).

A opacidade resulta da dispersão da luz em uma interface entre substâncias de diferentes índices de refração (por exemplo, a interface entre ar

e polímero, ou ar e pigmento). Tal dispersão e, logo, a opacidade, pode ser alcançada se a película for rugosa ou contiver grande número de espaços vazios (STEWART, HEARN e WILKINSON, 2000), isto é, se estiver formulada na concentração volumétrica crítica de pigmento (CPVC) ou, por outro lado, pode ser diminuída com uma PVC baixa, o que resulta em um acabamento brilhante e liso.

Quando expostas ao intemperismo, as pinturas passam por uma série de processos químicos e físicos irreversíveis, que são desencadeados principalmente pela radiação solar, temperatura, umidade, poluição e biodeterioração. Estes processos resultam em alterações no brilho e na cor, perda de aderência e flexibilidade, fissuras, bolhas, dentre outros, sendo estes os principais parâmetros usados para avaliar o desempenho das pinturas (STOYE e FREITAG, 1998).

O advento da indústria de tintas foi o catalisador para os testes atuais de resistência ao intemperismo, juntamente com a conscientização do consumidor sobre a deterioração, que impulsionou uma busca por produtos mais duráveis, exigindo esforços da indústria para melhorar a qualidade de seus produtos.

Inicialmente, os “testes” baseavam-se em pesquisas de campo e em reclamações de consumidores, ou seja, após a disponibilização do produto no mercado. Noutro estágio, a indústria passou a realizar testes antes de disponibilizar seus produtos, reduzindo-se assim as possibilidades de falhas. E foi neste contexto que se percebeu que certos climas eram mais severos que outros, pois a durabilidade dos produtos era, por exemplo, muito menor em climas mais tropicais que em climas temperados, o que levou muitos fabricantes a instalarem suas unidades de testes em regiões com climas mais agressivos. Foi também neste momento que várias estações meteorológicas independentes foram fundadas para fornecer dados à indústria. A cooperação entre estas estações e a indústria de tintas levou a um maior entendimento da relação de causa e efeito entre o clima e o material, e também promoveu o aperfeiçoamento das técnicas usadas para realizar os testes de resistência ao intemperismo (HICKS e CREWDSON, 1995).

O processo de intemperismo é dominado pelos efeitos da radiação eletromagnética (principalmente radiação ultravioleta), calor, água (líquida e vapor) e poluentes atmosféricos. Cada uma delas desempenha um papel maior ou menor, dependendo do revestimento e da localização geográfica específica na qual um revestimento é exposto (NICHOLS, 2012).

A proporção relativa de cada um desses fatores é importante para determinar como o processo geral de degradação ocorrerá. Quando os fatores de influência são alterados, o mesmo ocorre com a degradação produzida e, portanto, qualquer método empregado para avaliar a resistência ao intemperismo deve ser planejado de modo que as condições de exposição sejam as mais semelhantes possíveis com aquelas do uso final pretendido do material. Para tanto, diferentes dispositivos e técnicas de montagem podem ser empregados para expor o material a ser testado em uma posição semelhante à do uso final, podendo-se variar, por exemplo, o ângulo, a orientação e o tipo de substrato (HICKS e CREWDSON, 1995).

A exposição à radiação solar é a causa fundamental da deterioração da maioria dos materiais e ela pode ser dividida em três regiões principais: ultravioleta (UV), visível e infravermelha (IR), sendo cada região representada por faixas distintas de comprimentos de onda<sup>11</sup>. Geralmente, quanto menor o comprimento de onda UV, mais prejudicial o seu efeito sobre os materiais. O UVA e o UVB são responsáveis pela maior parte da fotodegradação, ou seja, a faixa que compreende a menor porcentagem do espectro solar é a principal causa da degradação dos materiais, sendo esta o resultado da energia luminosa quebrando ligações químicas no material exposto e destruindo assim sua estrutura física (HICKS e CREWDSON, 1995).

Para revestimentos externos, a radiação com  $\lambda$  entre 295 e 400 nm é a mais prejudicial, pois é nesta faixa que os radicais livres dos materiais orgânicos podem se degradar na presença de luz e oxigênio (NICHOLS, 2012). Portanto, quanto maior a quantidade de energia absorvida durante a exposição do material, maior sua deterioração, sendo os níveis de intensidade diários determinados pela estação, latitude e condições atmosféricas locais.

---

<sup>11</sup> UV ( $\lambda$  inferiores a 400 nm); Visível ( $\lambda$  entre 400 e 700 nm); IR ( $\lambda$  superiores a 700 nm).

Além da radiação, a temperatura de um material sob exposição é um fator primário cuja influência deve ser entendida para estabelecer uma relação de causa e efeito do intemperismo. Para a maioria dos materiais, as temperaturas não causam deterioração per se mas, quando a temperatura aumenta em conjunto com a radiação solar, a taxa e o tipo de deterioração podem variar muito (HICKS e CREWDSON, 1995).

Em uma reação química de primeira ordem, aumentar a temperatura do ambiente em 10° promove a duplicação da velocidade dessa reação. Com o a degradação dos materiais não é regida por reações químicas simples, há uma indicação de que, uma vez iniciado o mecanismo de quebra de ligações químicas, o aumento da carga térmica acelera a taxa de mudança: um aumento de 20% na temperatura de uma amostra exposta resulta em uma duplicação da taxa de deterioração (HICKS e CREWDSON, 1995).

O ar ambiente e o espectro infravermelho irradiado da luz solar podem aumentar a temperatura dos materiais, enquanto o vento ajudará a reduzi-la ligeiramente. Além disso, o ângulo de exposição, a cor e a estação também contribuem para o aumento ou diminuição da temperatura do material. Assim, os materiais estarão geralmente mais quentes durante o dia do que à noite, no verão do que no inverno, e em um dia ensolarado do que em um dia nublado, e em qualquer dia, a temperatura de uma amostra exposta acompanhará o nível de irradiância solar (HICKS e CREWDSON, 1995).

Os objetos pintados com cores mais escuras geralmente alcançarão temperaturas mais elevadas que as dos objetos mais claros. Essa diferença de temperatura pode fazer com que a taxa de degradação de um revestimento seja significativamente dependente da cor. A temperatura real de um painel de pintura de qualquer cor pode ser afetada significativamente pela escolha dos pigmentos utilizados na formulação, pois alguns pigmentos absorvem mais fortemente na região infravermelha do que outros. A temperatura de um sistema de pintura também desempenha um papel importante do ponto de vista do estresse mecânico. Cada ciclo de aquecimento e resfriamento, como um ciclo diurno, induz uma tensão mecânica devido a uma incompatibilidade nos coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o revestimento. O tamanho desses ciclos

de tensão é diretamente proporcional à mudança de temperatura. Assim, as pinturas com cores mais escuras tenderão a ser submetidas a maiores tensões mecânicas do que aquelas expostas a temperaturas extremas mais baixas, favorecendo novamente as cores claras em relação às escuras (NICHOLS, 2012).

No entanto, a deterioração se deve em grande parte, aos efeitos sinérgicos entre radiação, temperatura e umidade, causando estresses e liberação de tensões na pintura. À medida que as camadas superficiais se decompõem, as camadas interiores do material são expostas como novas camadas superficiais a serem degradadas. Qualquer material exposto alcançará um equilíbrio de umidade com seu entorno, e as tensões criadas quando o material perde ou absorve água para alcançar este equilíbrio são um dos fatores responsáveis por sua deterioração (HICKS e CREWDSON, 1995)..

A exposição à água tem um efeito químico e físico prejudicial sobre os revestimentos. Os aglutinantes orgânicos na maioria dos revestimentos estão sujeitos à hidrólise, isto é, à clivagem das cadeias poliméricas na presença de moléculas de água. Esse processo ocorre em todas as temperaturas, mas se intensifica em temperaturas mais altas, como as que ocorrem durante a exposição ao ar livre. A água também pode agir para degradar fisicamente os revestimentos, sendo a ação de lavagem da superfície dos painéis responsável por extrair pequenas moléculas solúveis dos revestimentos, além de remover os pigmentos da superfície. Além disso, a absorção e perda de água leva a repetidos ciclos de tensão na pintura, em consonância com a radiação e a temperatura (NICHOLS, 2012).

A água pode entrar em contato com a pintura por condensação e precipitação. A condensação ocorre quando a temperatura do material cai abaixo da temperatura do ponto de orvalho do ar circundante, fazendo com que o vapor de água no ar se condense em sua superfície, acelerando assim as reações químicas da fotodegradação, devido aos altos níveis de oxigênio dissolvido. Além disso, a exposição prolongada à condensação superficial permitirá a absorção ou permeação de um nível relativamente alto de água e oxigênio, e à medida que o dia avança, uma forte pressão será exercida pela atmosfera para a

dessorção de água. Já a precipitação é responsável por lavar as camadas superficiais durante seus períodos mais intensos, assim expondo as camadas internas à degradação, além de provocar choques térmicos que, em certas circunstâncias, podem ter efeitos severos, causando estresses mecânicos à medida que o material se contrai por resfriamento (HICKS e CREWDSON, 1995).

A avaliação do desempenho das pinturas pode ser realizada tanto por meio da exposição ao intemperismo natural – de painéis fixados em estruturas com uma inclinação e orientação definidas – quanto artificialmente, com o desgaste das pinturas em aparelhos especialmente projetados para simular e medir os processos de envelhecimento que ocorrem durante o intemperismo natural, permitindo, inclusive, condições de teste aceleradas (STOYE e FREITAG, 1998; FARIA, 2015).

O desempenho da tinta cuja composição inclui a água ou materiais sensíveis à água pode ser prejudicado quando a pintura entra em contato com a umidade. O problema é mais grave quando a tinta látex é aplicada sobre um substrato com baixa porosidade ou revestido com tinta à base de resinas alquídicas, fatores prejudiciais à sua aderência. Portanto, o ensaio de lavabilidade, geralmente realizado por meio da submissão da pintura à abrasão úmida, permite determinar a sua resistência efetiva e, com isso, orientar o processo de formulação das tintas em busca de uma maior resistência aos efeitos da umidade.

Neste ensaio, a tinta é aplicada em um substrato especial e, após secagem, a pintura é submetida à abrasão por meio de uma escova de nylon enquanto é gotejada uma solução de detergente, sendo registrado o número de movimentos alternados (ciclos) necessários para a remoção da pintura (ASHTON, 1995).

No contexto brasileiro, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) estabelece, por meio da NBR 15079: 2011, os limites mínimos dos requisitos de desempenho das três principais categorias de tintas látex (econômica, standard fosca e premium fosca) quanto ao poder de cobertura e a resistência à abrasão úmida (lavabilidade).

Os métodos de ensaio são determinados respectivamente, pelas NBRs 14942: 2016, 14943: 2018, 15078: 2004 e 14940: 2018 e as tintas são enquadradas nas categorias econômica, standard e premium de acordo com o nível de desempenho apresentado quando submetidas aos métodos de ensaio indicados. No presente estudo, a categoria à qual se propôs adequar as formulações das tintas foi a econômica, com o objetivo de atender aos requisitos de uma tecnologia social.

Silva e Uemoto (2005), em um diagnóstico realizado sobre cinco categorias de tintas látex comercializadas na região metropolitana da cidade de São Paulo, apresentam (Tabela 3) os valores mínimos e máximos dos principais requisitos de desempenho – excetuando-se o poder de cobertura da tinta úmida – apresentados por tais produtos.

CARACTERÍSTICA/ PROPRIEDADE	CLASSES DE TINTA LÁTEX				
	Vinil acrílico	Látex PVA	Acrílica Fosca	Acrílica acetinada	Acrílica semi brilho
Teor de sólidos (% massa)	37,5 a 50,2	35,6 a 52,0	37,8 a 50,2	33,3 a 48,4	28,4 a 50,1
Teor de resinas (% 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
Brilho (UB)	≤3			6 a 17	17 a 38
Resistência à abrasão com pasta abrasiva (ciclos)	2 a 81	15 a 570	19 a 537	148 a 1452	67 a 1365
Resistência à abrasão sem pasta abrasiva (ciclos)	6 a >1000	21 a >1000	>1000		
Poder de cobertura de tinta seca (m <sup>2</sup> /L)	1,0 a 5,8	2,2 a 7,1	4,0 a 7,0	4,2 a 6,3	4,2 a 8,3
Porosidade – Razão de contraste (%)	19,0 a 50,5	35,6 a 77,6	41,5 a 88,8	92,4 a 96,0	93,2 a 96,4
Absorção de água por capilaridade 48h (%)	89,6 a 99,6	76,0 a 96,8	47,5 a 98,8	9,6 a 55,0	9,6 a 86,1

Tabela 3 - Valores mínimos e máximos de algumas propriedades de cada classe de tinta látex. Fonte: Silva e Uemoto, 2005, p.15.

E, de acordo com relatório elaborado pelo Inmetro (INMETRO, 2008) (Figura 8), apenas 46% dos fabricantes de tintas imobiliárias látex da categoria econômica estão em conformidade quanto ao desempenho, sendo a resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva, o aspecto mais crítico verificado naquele momento (INMETRO, 2008), o que pode estar relacionado com formulações acima da PVC recomendada e, logo, à economia de ligante ou ao uso de ligantes de baixa qualidade.

MARCAS	PCS <sup>1</sup>	PCU <sup>2</sup>	RAU <sup>3</sup>	RESULTADO GERAL
A	C	C	C	C
B	C	C	C	C
C	NC	NC	NC	NC
D	NC	NC	NC	NC
E	C	NC	NC	NC
F	C	C	C	C
G	C	C	C	C
H	C	C	C	C
I	C	C	NC	NC
J	NC	NC	NC	NC
K	C	C	C	C
L	NC	C	NC	NC
M	NC	NC	NC	NC
N	C	C	C	C
O	C	C	NC	NC

Figura 8 - Resultado geral da análise em tintas imobiliárias látex econômicas. Legenda: <sup>1</sup> Poder de cobertura da tinta seca; <sup>2</sup> Poder de cobertura da tinta úmida, <sup>3</sup> Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva; C (Conforme); NC (Não conforme). Fonte: INMETRO, 2008, p.12.

As não conformidades (40% das tintas não atenderam às normas) referentes aos poderes de cobertura seca e úmida representam prejuízo econômico para o consumidor, que gastará mais tinta e horas de trabalho para obter a mesma cobertura que proporciona uma tinta que atende à norma.

Quanto à resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva, amostras de 8 marcas (53% do total) foram consideradas não conformes, tendo sido

constatados resultados até 50 vezes menores que o mínimo estabelecido pela norma. A baixa resistência à abrasão afeta diretamente a durabilidade da pintura, porque as superfícies onde são aplicadas não resistem satisfatoriamente a processos simples de limpeza, como por exemplo, o uso de esponja macia com água para retirar manchas.

O atendimento aos requisitos de desempenho determinados pela ABNT depende, portanto, do equilíbrio de fatores muitas vezes antagônicos, que só pode ser alcançado por meio da realização estudos.

Além da avaliação do desempenho quanto às suas propriedades mecânicas e ópticas (resistência à abrasão e poder de cobertura), as tintas são um dos principais materiais testados quanto à resistência ao intemperismo, pois trata-se de um item com funções decorativas e de proteção que estará exposto à ambientes variados, com efeitos igualmente variados sobre sua superfície. Os testes de resistência ao intemperismo oferecem, portanto, uma visão inicial do desempenho esperado da tinta exposta ao meio ambiente.

#### 2.2.4. Os impactos ambientais das tintas

A transformação da tinta em pintura ocorre depois da aplicação num prazo de aproximadamente sete dias dependendo da natureza da tinta (FAZENDA, 2008) e, durante este processo, as tintas emitem os chamados Compostos Orgânicos Voláteis (COVs).

Estudos demonstram que produtos usados na pintura de edifícios contêm em sua composição uma mistura de COVs com mais de 60 substâncias consideradas nocivas à saúde, como os solventes clorados, compostos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno e isômeros), metil etil acetona, formaldeído, etc., e outras sensíveis fotoquimicamente, como o xileno, limoneno, tolueno, etanol e butano, que contribuem para a destruição da camada de ozônio na troposfera (UEMOTO et al., 2006; YU e CRUMP, 1998).

A emissão dos COVs, no caso das tintas, se inicia durante as operações de pintura e persistem durante a ocupação dos edifícios, apresentando uma tendência decrescente à medida que o tempo passa (SHIN e JO, 2012). As

substâncias emitidas, principalmente por solventes, podem afetar a saúde do trabalhador, resultando em problemas de saúde ocupacional e também na ocorrência de problemas característicos de SED (Síndrome do Edifício Doente) (SHIN e JO, 2012).

Sabe-se que, muitas vezes, não é apenas um composto que gera riscos à saúde e ao meio ambiente, mas sim a combinação complexa de diversos compostos empregados na produção de tintas. Conseqüentemente, os pintores e demais operários, por estarem em exposição prolongada aos COVs, formam um dos grupos de maior risco devido à exposição intensa através das vias respiratórias e da pele, sendo suas atividades classificadas dentro do Grupo 1: cancerígeno, pela IARC (Agência Internacional de Pesquisa em Câncer) (GUÍO, 2013).

A produção de tintas ambientalmente amigáveis tem sido, portanto, uma das principais linhas de pesquisa atuais (GEURTS, BOUMAN e OVERBEEK, 2008; CHANG et al., 2011; MCCREIGHT et al., 2011). Várias tecnologias têm sido desenvolvidas para diminuir ou até eliminar os produtos emissores de COVs, com a redução da quantidade de compostos aromáticos, substituição de pigmentos à base de metais pesados, reformulação dos solventes e desenvolvimento de produtos de base aquosa (WEISS, 1997; UEMOTO et al., 2006).

Para o caso das tintas aquosas, a parte volátil é constituída por, aproximadamente, 98% de água e 2% de compostos orgânicos (CETESB, 2008) e, portanto, seu desenvolvimento pode contribuir com a redução dos impactos negativos causados pelos COVs.

Nas tintas látex comerciais à base d'água, apesar da redução das emissões de COVs, ainda persiste a emissão de compostos nocivos como formaldeído e acetaldeído (CHANG et al., 1999) entre outros (SPARKS et al., 1999; SCHIEWECK e BOCK, 2015) provenientes, principalmente, de aditivos. Tais compostos são adicionados aos látices como auxiliares de coalescência para, por exemplo, diminuir o módulo de elasticidade e assim promover uma plastificação temporária que proporciona um melhor acabamento à pintura (STEWART, HEARN e WILKINSON, 2000).

Isoladamente, as emulsões de PVAc empregadas na produção de tintas emitem, além do vapor de água, o ácido acético e éteres glicólicos (WIRTANEN, 2006) ou compostos aromáticos e alcanos (GUO, MURRAY e WILKINSON, 2000), que apresentam um baixo grau de toxicidade – razão de serem usadas em embalagens de alimentos – e baixa demanda biológica e química de oxigênio em seu processo de degradação (JAFFE, 1990; STANDEVEN, 2011), fator que as torna menos nocivas que outros materiais empregados na produção de tintas.

### **2.3. Os solos: fonte natural de pigmentos**

Os pigmentos inorgânicos naturais obtidos de solos são resultantes de processos muito lentos de transformação dos minerais primários de uma rocha matriz em minerais secundários pela ação do intemperismo. Os agentes de intemperismo são de natureza física, química e biológica e podem agir de forma isolada ou simultaneamente, com efeitos sinérgicos. Os produtos do intemperismo são uma mistura dos minerais primários originais desagregados fisicamente, minerais primários parcialmente alterados e argilominerais secundários (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

Dentre esses produtos, os argilominerais secundários são os que se constituem na principal fonte de pigmentos para a produção de tintas (TRIAT, 2010).

A ação do intemperismo sobre as rochas produz alterações a partir da superfície exposta e desenvolve progressivamente camadas denominadas horizontes. A descrição do corpo natural reconhecido como solo é feita a partir de um corte vertical que expõe os horizontes denominado perfil pedológico (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

Os perfis de solos são descritos definindo os principais horizontes e sub-horizontes e as características de cada um deles. Os sistemas de classificação de solos assumem características tanto das propriedades quanto dos processos de formação dos solos. Dentre eles, destaca-se o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (Embrapa, 2018), que adota propriedades morfogenéticas para separar as classes dos solos.

Dessa forma, ao identificar cada solo pode-se inferir tanto os processos de formação quanto o seu comportamento frente às ações antrópicas que os impactam. Considerando o objetivo do presente trabalho, entende-se que a identificação das classes dos solos utilizando o SiBCS (Embrapa, 2018) por permitir a previsão da ocorrência das partículas que atuam como pigmentos e cargas/extensores nos solos e o seu comportamento no processo de produção de tintas. Dentre as propriedades das partículas dos solos que controlam a qualidade das tintas ressalta-se a textura e a mineralogia da fração argila.

A textura representa a distribuição de classes de tamanho das partículas dos solos. Partindo de uma rocha compacta, um solo evolui reduzindo progressivamente o tamanho de suas partículas. Dessa forma, solos jovens tendem a conter partículas grandes em maior proporção, tais como matacões (> 200 mm), calhaus (200 mm a 20 mm) e cascalhos (20 a 2 mm). À medida que os solos se desenvolvem, a proporção das partículas de tamanho grande é reduzida e aumentam as frações menores conhecidas como “terra fina” (< 2 mm), que englobam as areias, siltes e argilas (RESENDE, 1982).

A terra fina responde pela maior parte das propriedades e comportamento dinâmico dos solos. Alguns sistemas de classificação textural divergem quanto aos intervalos de tamanho das classes de tamanho da terra fina, entretanto, do ponto de vista funcional todos os sistemas são satisfatórios para descrever e prever o comportamento físico dos solos. O SiBCS adota as seguintes classes de tamanho da terra fina: areia grossa (2 mm a 0,2 mm), areia fina (0,2 e 0,05 mm), silte (0,05 mm a 0,002 mm) e argila fina (< 0,002 mm) (EMBRAPA, 2018).

Assumindo uma abordagem ontológica, a fração areia é a mais grosseira dentre as que compõem a terra fina e a mais abundante no início da formação dos solos jovens. Sua baixa superfície específica e sua tendência a guardar formas angulares, resultantes do intemperismo físico no início da desagregação das rochas, ou arredondadas, se submetidas ao atrito promovido pelos agentes de transporte no ciclo sedimentar, resultam em espaços vazios porosos de tamanho elevado (macroporos) em grande quantidade e continuidade, quando acumuladas em pacotes homogêneos. Outro aspecto importante das areias é sua ausência virtual de cargas superficiais (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

Essas duas condições resultam em adsorção nula e elevada mobilidade da água através de seus poros. Outra consequência importante das propriedades físicas dessa fração é a ausência do fenômeno de expansão/contração, extremamente importantes no universo dos materiais de construção (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

A próxima etapa evolutiva dos solos ocorre com a alteração química e física dos minerais da fração areia e resulta em partículas de tamanho de silte. Se por um lado a fração silte difere da fração areia pelo aumento razoável da superfície específica, por outro lado são similares pela ausência de cargas elétricas. Dessa forma, ainda que o tamanho dos poros seja reduzido, aumentando a absorção de água e reduzindo o seu fluxo, as forças de adesão e coesão não são suficientes para promover a expansão/contração com intensidade significativa. Portanto, os siltes mantêm certa estabilidade de volume diante das variações de umidade do meio (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

A sequência de redução do tamanho das partículas do solo leva o tamanho silte a se consolidar na fração argila. Como regra geral, quando as rochas são expostas às condições da superfície terrestre de baixa pressão e interações com a hidrosfera e a atmosfera, o destino dos minerais é alcançar equilíbrio termodinâmico estável na fração argila. Dessa forma, as argilas são partículas que possuem grande estabilidade de suas propriedades físicas e químicas nas condições da superfície terrestre. Essa condição de estabilidade confere às argilas qualidades duradouras para uso como materiais construtivos, pois alteram pouco suas propriedades intrínsecas tais como a cor, o tamanho e sua constituições tanto químicas quanto mineralógicas (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

Dentre as propriedades das argilas, destacam-se a grande superfície específica e a manifestação de cargas elétricas em sua superfície. Em função do pequeno tamanho, as forças dos campos elétricos são capazes de determinar a aproximação ou a repulsão dessas partículas, resultando na dispersão ou na floculação em meios dispersantes. Essas duas propriedades fazem das argilas partículas reconhecidas como coloidais<sup>12</sup> que controlam a maioria dos

---

<sup>12</sup> Nas argilas, apenas as partículas menores que 0,001 mm (1 µm) são coloides.

fenômenos físico-químicos que ocorrem nos solos, tais como a retenção de água, a capacidade de trocas de íons, a resistência à erosão, a plasticidade e a pegajosidade, dentre outras (RESENDE et al., 2014).

As propriedades coloidais das argilas são significativas para a produção de tintas, uma vez que estão diretamente ligadas à capacidade de formação de suspensões estáveis e à viscosidade, fatores determinantes da aplicabilidade.

Dentre os fenômenos que ocorrem devido às propriedades das argilas, a expansão/contração em função da variação umidade do meio é um dos mais importantes pois, grandes variações de volume levam ao surgimento de fissuras que, no caso das pinturas, promovem seu processo de degradação.

Dentre os minerais presentes na fração argila dos solos tropicais, destacam-se os argilominerais silicatados<sup>13</sup> e os argilominerais oxídicos. Os argilominerais silicatados têm a forma de lâminas e, por isso, tendem a se ajustar face a face, aumentando a coesão entre as lâminas e formando uma massa compacta e impermeável. Mas, nos solos mais intemperizados, ricos em gibbsita, não ocorre um ajuste face a face das partículas de argila, pois a gibbsita se aloja entre as lâminas, o que resulta em uma massa pouco compacta, repleta de poros, mais permeável e, portanto, menos resistente (RESENDE et al., 2014).

As propriedades das superfícies das argilas silicatadas dependem de muitos fatores, incluindo a composição química, a natureza dos átomos da superfície (principalmente oxigênio e hidrogênio), as cargas elétricas e tipo de cátion trocável. E elas distinguem-se entre a superfície da aresta e a superfície plana, sendo as arestas normalmente associadas aos locais com defeitos e cargas dependentes do pH (SCHOONHEYDT e JOHNSTON, 2006) e as superfícies planas às cargas permanentes (LAGALY, 2006).

As cargas negativas podem se originar das valências insatisfeitas nas bordas e nas superfícies das lâminas quebradas; ou das substituições, quando os átomos de Si e Al são substituídos por átomos de menor valência: por

---

<sup>13</sup> A literatura adota termo argilominerais para as argilas silicatadas. Entretanto, no presente texto assumiu-se que os minerais que compõem a fração de tamanho argila nos solos tropicais são tanto de natureza silicatada quanto oxídica. Dessa forma, a hematita, a goethita e a gibbsita são entidades minerais na classe de tamanho argila que ocorrem em abundância nos solos tropicais e determinam propriedades peculiares a esses solos. Assim sendo, são referidas como argilominerais oxídicos.

exemplo, em uma lâmina de sílica, os átomos de  $\text{Si}^{4+}$  são substituídos por átomos de  $\text{Al}^{3+}$  de menor valência e então uma carga negativa não compensada aparece; da mesma forma, em uma lâmina de alumina, um átomo de  $\text{Al}^{3+}$  pode ser substituído por um átomo de  $\text{Mg}^{2+}$ . Já as positivas, em menor frequência que as negativas, podem aparecer nos pontos de ruptura das lâminas se a ruptura expuser um átomo de sílica ou alumina, cuja carga positiva não é mais equilibrada por um átomo de oxigênio ou um grupo  $\text{OH}^-$ , ou como resultado da associação frequente com hidróxidos de Fe ou Al liberados por dissociação de íons  $\text{OH}^-$  (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

A presença das cargas elétricas na superfície das argilas controla o primeiro passo para a formação de agregados nos solos, a floculação. As ligações entre micelas podem se dar entre as bordas, entre as superfícies ou entre borda e superfície das micelas de argila. E, para além das eletrostáticas, outras forças podem promover as ligações entre micelas, entre argilas e grãos inertes e entre grãos inertes, como a cimentação, a capilaridade, as forças eletromagnéticas e o atrito (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

Os agregados são unidades volumétricas de solo resultantes da reunião de partículas cujo arranjo e distribuição produzem formas geométricas (prismáticas, colunares, blocos angulares, blocos subangulares, laminares, grumosas e granulares) e dimensões variadas, podendo ser uma unidade reconhecível a olho nu ou com o auxílio de equipamentos ópticos (RESENDE et al., 2014; CASTRO e COOPER, 2019).

Os agregados podem ser classificados como microagregados, produzidos pela ligação de partículas de argila, silte e areia, e macroagregados, formados pela reunião de microagregados (Figura 9) (CASTRO e COOPER, 2019).

Cumprida a fase da aproximação entre as partículas coloidais proporcionada pela floculação, ocorre um segundo fenômeno formador dos agregados, a cimentação. A cimentação resulta de ciclos de precipitação e dissolução que criam "pontes" ligando partículas semelhantes ou de diferentes tipos, sendo os principais agentes cimentantes a calcita, a sílica, o óxido férrico, sais, compostos orgânicos e a atividade biológica (HOUBEN e GUILLAUD, 2006). Esta, em especial, é promovida por plantas e animais que movem

partículas que, mais próximas, tendem a formar agregados. Por exemplo, nas fezes das minhocas as partículas ingeridas apresentam novo arranjo e cimentação; e as bactérias, ao decompor a matéria orgânica, contribuem com polissacarídeos e outras “colas” orgânicas como ácidos húmicos e fúlvicos (RESENDE et al., 2014); a capilaridade, embora análoga à cimentação, não é tão rígida e permanece reversível: quando um fluido impregna uma partícula, ele penetra através dos canais capilares e uma tração razoável pode ser necessária para separar as partículas ligadas por estes canais (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

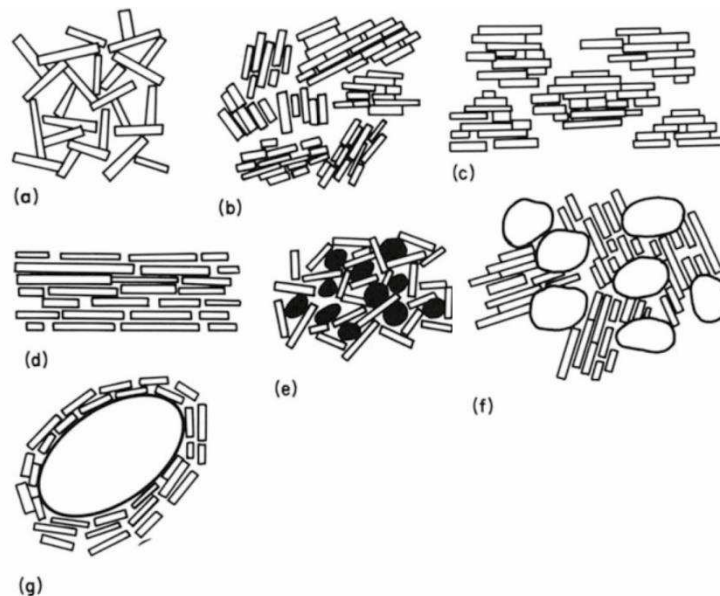


Figura 9 - Os diferentes arranjos das partículas constituintes dos solos na forma de agregados. Legenda: a) agregado composto por lâminas aleatoriamente orientadas; (b) agregado composto de domínios aleatoriamente orientados; (c) agregado composto de domínios em alinhamento paralelo; (d) agregado composto por lâminas orientadas paralelamente com pouca diferenciação de domínios; (e) partículas granulares de óxido férrico, matéria orgânica ou silte fino dificultando a orientação paralela dos flocos de argila; (f) agregados aleatoriamente orientados empacotados entre grãos de silte; (g) partícula de areia maiores permitindo o alinhamento de lâminas de argila paralelamente às suas margens. Fonte: FitzPatrick, 1984, p.139.

Além das forças atrativas resultantes das tensões interfaciais, a água pode atuar como um agente transmissor de força entre as partículas ou como

um agente dielétrico; as forças eletromagnéticas são as forças de Van der Waals, que desempenham um papel significativo nos mecanismos de ligação das micelas de argila e grãos inertes, ao criar um filme de micelas orientadas, aumentando assim o atrito entre as lâminas; e as ligações por atrito se devem à rugosidade da superfície das partículas, que varia de escala atômica a escala molecular de acordo com desorientações microscópicas e estriações macroscópicas (HOUBEN e GUILLAUD, 2006).

A argila desempenha, portanto, o papel da “cola”, garantindo grande parte da coesão dos agregados e, embora não se possa afirmar que tal coesão seja garantida por um único tipo de força, pode-se dizer que são essencialmente forças eletrostáticas, sendo que as micelas de argila podem estar carregadas negativamente ou positivamente (RESENDE et al., 2014).

A fração argila de solos também é composta por partículas com dimensões menores que 0,002 mm que não são filossilicatos, como carbonatos, feldspatos e quartzo, juntamente com os óxidos de ferro e alumínio. Como esses minerais não conferem plasticidade à argila, eles são considerados como minerais acessórios (BERGAYA e LAGALY, 2006).

No contexto do presente estudo, os óxidos de ferro e alumínio serão considerados como argilominerais oxídicos, levando-se em conta seu tamanho e ação aglutinante.

Os argilominerais oxídicos mais comuns nos solos tropicais são a hematita, a goethita e a gibbsita. Ainda que pertençam à mesma classe de tamanho, as partículas dos argilominerais oxídicos possuem uma diferença fundamental contrastante com os argilominerais silicatados, a forma. Enquanto a tendência geral da forma dos argilominerais silicatados é laminar, os óxidos tendem a ser equidimensionais. Assim, as partículas individuais de argilominerais silicatados ao coalescerem se ajustam face a face enquanto as oxídicas se orientam de forma irregular podendo formar uma matriz em torno de outras partículas agindo como agentes cimentantes. Outra consequência da aproximação em forma granular dos argilominerais oxídicos é a sua deposição sobre as superfícies dos argilominerais silicatados, agindo com elementos desorganizadores do empacotamento face a face. Esse efeito desorganizador

resulta em conjuntos agregados que alcançam a estabilidade em tamanho de microagregados (RESENDE et al., 2014).

Assim, solos oxídicos tendem a desenvolver estrutura microgranular forte e bem expressa. Nessa classe de tamanho, os microagregados de solos oxídicos são tão estáveis que resistem aos diversos agentes desestruturantes e funcionam com partículas de tamanho maior. Considerando que esses agregados têm tamanho de silte e até mesmo de areia fina, são reconhecidos como silte funcionais/pseudosilte, ou seja, do ponto de vista físico apresentam características de silte, resultando em propriedades próprias de solos siltosos. Argilominerais oxídicos desenvolvem cargas dependentes de pH e, nas condições de solos tropicais intemperizados em que o pH diminui progressivamente, tendem a possuir equilíbrio de cargas positivas e negativas. Dessa forma, são solos em que as argilas flocculam mesmo quando submetidas a forças desagregadoras (RESENDE et al., 2014).

Em resumo, comparando a contribuição das frações da terra fina pode-se afirmar que os materiais arenosos permitem passagem da água com facilidade, pouca adsorção na superfície e taxas de expansão/contração desprezíveis. No outro extremo, os materiais essencialmente argilosos absorvem água com menor velocidade, adsorvem água com grande intensidade e possuem altas taxas de expansão/contração em função dos ciclos de umedecimento e secagem. Os materiais siltosos não permitem a passagem da água com facilidade e adsorvem pouca água devido à sua baixa superfície específica. Dessa forma, as taxas de expansão/contração são muito reduzidas. A interação dessas propriedades manifesta a coerência entre as partículas de forma singular em cada uma das frações constituintes da terra fina. Materiais arenosos possuem pouca coerência entre suas partículas. Materiais argilosos, apesar de possuírem grande coerência, estão sujeitos à taxa elevada de expansão e contração que cria fissuras entre porções dos volumes argilosos. Materiais siltosos manifestam essas propriedades de forma equilibrada. Por um lado, permitem a passagem de água por seus poros, mas não a retêm com grandes forças e são coerentes o suficiente para manterem suas partículas unidas. As forças de coesão entre as partículas de silte, reforçadas pelas forças de adesão

proporcionadas pelos filmes de água adsorvidos resultam em pacotes estáveis. Quando solos siltosos são expostos à ação de agentes tais como a chuva ou a intervenção antrópica, a estrutura desenvolvida nas camadas superficiais assume a forma de um selamento contínuo que as isola das camadas mais profundas.

Para a obtenção dos pigmentos para a produção de tintas, as estruturas formadas por argila, silte e areia serão novamente quebradas, à semelhança do que ocorreu com a rocha matriz, para extrair as partículas que apresentam características favoráveis ao desempenho das tintas.

### 2.3.1. A manufatura de pigmentos

Durante grande parte da história registrada, os artistas prepararam seus próprios pigmentos a partir das matérias-primas disponíveis na natureza. Considerando que os povos primitivos dominavam o processo de transformação da goethita em hematita sob tratamento térmico (CHALMIN, MENU e VIGNAUD, 2003; GRYGAR et al., 2003) e que foram encontrados artefatos nas cavernas de Val Camonica, Itália, e de Lascaux, França, na forma de crayons (giz de cera) compostos por argilas, provavelmente amassadas e moldadas para uso em pintura e desenho (BARNETT, MILLER e PEARCE, 2006), pode-se presumir que a manufatura de pigmentos teve início na pré-história. Mas, apesar dos vestígios arqueológicos, pouco sabe sobre os processos empregados para a preparação de pigmentos naquele período.

Em um contexto industrial, o preparo de pigmentos consistia de dois propósitos principais: separar as impurezas, ou seja, aquelas frações que podiam ser prejudiciais à qualidade do pigmento, em particular à tonalidade da cor, e aumentar a finura do produto para assim aumentar o poder pigmentante e os níveis de saturação da cor. E, dependendo da natureza específica da matéria prima ou do uso do pigmento, o processamento poderia ser realizado ou não, ou ainda com maior ou menor intensidade (SCARZELA e NATALE, 1989).

Uma primeira operação consistia da coleta seletiva e posterior triagem manual, considerando que a qualidade, e em particular o tom de cor, podia variar

consideravelmente na mesma jazida. Sem a seleção, obtém-se pigmentos de tons médios, pálidos, devido à presença de materiais de diferentes tonalidades em uma mesma amostra. Com a seleção, é possível obter pigmentos com tons mais puros e, em particular, com os tons extremos das gamas tonais que variam de amarelo a amarelo-laranja ou amarelo-castanho, assim como nos depósitos de ocre vermelho, onde é possível encontrar vermelhos mais vivos ou tons intermediários (SCARZELA e NATALE, 1989). Após a coleta e seleção do material, a separação dos pigmentos propriamente ditos podia ser realizada em meio líquido ou à seco, conforme os processos apresentados a seguir.

As manufaturas instaladas na comuna de Apt, no Departamento de Vanclouse – França, baseavam-se na separação dos pigmentos por meio da lavagem da terra, que destruía os aglomerados de partículas, assim possibilitando separar a argila (pigmento) da areia por efeito da levigação.

O processo de separação consistia da retenção da areia em uma parte do sistema e na acumulação da fração argilosa em tanques de decantação denominados batardeaux (SCARZELA e NATALE, 1989). O sistema funcionava de modo semelhante ao método empregado na mineração do ouro em Minas Gerais – Brasil, que consistia do desmonte hidráulico dos morros, condução do material bruto por meio de canais (onde parte do material grosseiro era retido), acúmulo em tanques (denominados mundéus, similares aos batardeaux) e posterior separação fina (por meio do sistema de canoas e bateias) (ESCHWEGE, 1979).

No caso dos pigmentos, a terra diluída era conduzida por canais até os batardeaux, onde as partículas de areia rapidamente decantavam, o que permitia a condução do material disperso, repleto de argila, através de aberturas, para a decantação em grandes tanques abertos (SCARZELA e NATALE, 1989).

Os batardeaux foram usados na França até a década de 1950, e depois substituídos pelos hidrociclones (SIMONIN, 1999), que serão apresentados adiante.

Em tais tanques, o material rico em argila era acumulado e, após sua decantação, a água sobrenadante era drenada e a restante evaporava naturalmente. Antes de concluir a secagem, eram traçadas linhas paralelas e

perpendiculares na superfície da bacia (Figura 10), com uma espécie de grade com pregos puxados por cordas, para conformar blocos (TRIAT, 2010).

Ao final do verão, tais blocos eram empilhados nas bordas dos tanques para completar a secagem e, no outono, finalizada a secagem, a argila aglomerada era moída em moinhos com rebolos verticais ou horizontais e depois peneirada. A cor do pigmento era ajustada por meio da dosagem de várias tonalidades de ocres no momento da moagem de acordo com o pedido de cada cliente e, por fim, acondicionada em barris ou sacos (SIMONIN, 1999).



Figura 10 - Tanque de decantação com blocos de pigmentos conformados em processo de secagem natural. Fonte: Triat, 2010, p.163.

A depender da situação, a levigação era feita completamente ao ar livre (caso supracitado), completamente em áreas cobertas, ou, parte ao ar livre e parte em áreas cobertas, conforme processo relatado por Rizzini (1948) apud Scarzella e Natale (1989) e descrito a seguir (Figuras 11 e 12).

A primeira parte deste processo consistia da mistura da terra com água, que era deixada em repouso por 4 ou 5 dias. Em seguida, realizava-se a maceração do material em grandes tanques impermeáveis de borda baixa, que eram escavados no solo (P, S, R).

Em seguida, o material era conduzido para tanques equipados com agitadores (A, B, D) e desaglomeradas com muita água. Desses tanques, o material suspenso em água era conduzido para outro tanque (C), onde o ocorria a precipitação do material. A água era então drenada por sifões e prosseguia para outra lavagem sem agitação, mas de modo que a água subisse com certa pressão, para suspender a terra, que passava em estado viscoso para os tanques subjacentes (E, F), onde eram coletados.

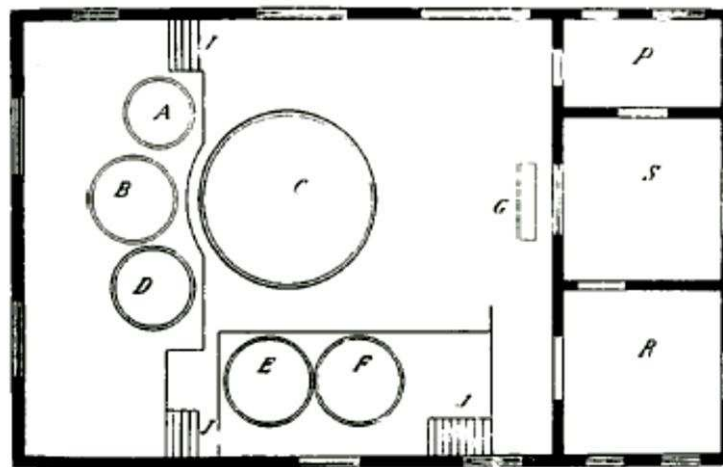


Figura 11 - Planta baixa do sistema de beneficiamento de pigmentos em meio líquido.  
Fonte: Scarzela e Natale, 1989, p.24.

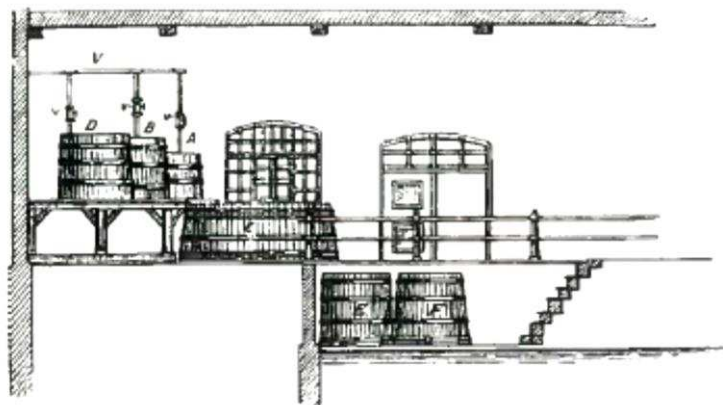


Figura 12 - Vista lateral do sistema de beneficiamento de pigmentos em meio líquido.  
Fonte: Scarzela e Natale, 1989, p.24.

Este material era despejado em sacos de malha reforçados, que permitiam a passagem da água, mas não do material sólido, atuando como um sistema de filtragem. Em seguida, o material era transferido para filtros de mangas para drenar a água restante, que era lentamente gotejada. Após essa operação, o material estava pronto para ser submetido à secagem natural (ao ar livre) e posterior moagem.

Os raros registros da manufatura de pigmentos no contexto brasileiro situam em Ouro Preto, Minas Gerais, os primeiros empreendimentos dedicados à exploração de ocre naturais, talvez motivada pela exploração do ouro e outros minerais naquele território. Tais registros aparecem em solicitações e contratos (Figura 13) lavrados pela Câmara Municipal de Ouro Preto entre o final do século XIX e início do XX e referem-se sempre aos termos “terras coloridas”, “ocres”, “ocras” e “tintas”, que seriam exploradas no “Morro do Taquaral”, na região da “Pedra de Amolar”, no “Morro de São Sebastião”, na “Serra da Brígida” e na “Serra de Antônio Pereira”, entre os anos de 1897 e 1928.

Nº 91 Pagam de um documento 1600  
Ouro Preto, 24-3-1920  
J. Barros

Ilmo Exmo Sr D<sup>o</sup> Presidente da Câmara Municipal de Ouro Preto

A Sr. Fiscal do Distrito, para informar  
24-3-1920  
J. deprimento

Tenho Rocha & Cia estabelecidos nesta cidade com lavadouros de ocre (terras coloridas) vêm respeitosa-mente pedir a V<sup>o</sup> Ex<sup>o</sup> a necessaria licença para extrahir, nos lugares denominados "Palacio Velho" e "Encaradeira" no districto de Antonio Dias desta cidade, algumas tintas de que precisam.

J. deprimento

Figura 13 - Solicitação de exploração de “terras coloridas” datada de 1920. Fonte: Livro nº3 de Registros e Contratos (APMOP, 1917-1927).

Em artigo publicado em 1945, confirma-se que:

“As *ocras* (sic), com largo emprego na fabricação de tintas, há mais de vinte anos que tem os seus depósitos conhecidos e explorados nas redondezas de Ouro Preto, donde se faz exportação do produto para o *Rio de Janeiro, São Paulo e Argentina*” (MORAES, 1945, p.54).

Dos 39 documentos consultados no arquivo da Câmara Municipal de Ouro Preto, quatro oferecem pistas sobre o processo de beneficiamento, pelo fato de solicitarem a permissão de uso da água na mesma ocasião em que solicitam a de exploração dos pigmentos, o que permite sugerir que pelo menos naqueles casos o processo se dava em meio líquido (APMOP, 1896-1917; APMOP, 1917-1927; APMOP, 1927-1959).

Um dos locais de exploração de pigmentos citado nos referidos documentos é o distrito de Antônio Pereira, onde ainda se encontram as ruínas do “Antigo barracão das tintas”, conforme o registro de bens inventariados pela prefeitura de Ouro Preto. O inventário das ruínas SMCOP (2007), faz referência ao que seriam os “tanques usados na fabricação de tintas” sem, no entanto, apresentar descrições mais detalhadas, dado o avançado estado de degradação das estruturas. Também apresenta a informação, baseada em relatos de moradores, de que a fábrica beneficiava sulfato de bário (baritina), tendo encerrado suas atividades na década de 1930.

Lamentavelmente, as ruínas registradas em tal inventário no ano de 2007 já não existiam na ocasião de uma pesquisa de campo realizada ao início do ano de 2019, perdendo-se, portanto, um importante resquício de uma atividade pouco conhecida no território brasileiro.

Outro local de exploração foi o distrito de Rodrigo Silva (Figura 14), onde ainda se encontram as ruínas de uma antiga estrutura usada, provavelmente, como depósito de pigmentos em estado bruto, pois, a partir de uma análise geral não foram encontrados resquícios de estruturas de beneficiamento de pigmentos.

O número 346 da Revista de Química Industrial faz referência à exploração da baritina, barita ou sulfato de bário, outro tipo de pigmento, de cor

branca, empregado na formulação de tintas como carga inerte. Este era encontrado em faixas no calcário dolomítico, encaixado entre os quartzitos e filitos, ocorrendo nas localidades de “Igreja Velha”, a 1 km a sudeste do distrito de Antônio Pereira, Timbopeba, Chacrinha, Cintra e Bom Jesus, nos arredores da cidade de Ouro Preto (ABREU, 1961).

“Segundo o Eng. Lacourt, as faixas mineralizadas com baritina variam de alguns centímetros até 1,8m; o mineral é quase sempre muito puro, de cor branca e aspecto sacaróide e tem sido usado pelas fábricas de tintas de São Paulo e Rio de Janeiro. As ocorrências conhecidas, entretanto, formam jazidas de potencial limitado a algumas milhares de toneladas. Em vista da grande pureza da baritina de Ouro Preto, tem sido possível *a sua exploração por seleção manual*” (ABREU, 1961, p.13).



Figura 14 - Ruínas de antiga estrutura relacionada à exploração de pigmentos no distrito de Rodrigo Silva, Ouro Preto – MG, 2019.

A serra de Antônio Pereira parece ter sido um importante local de exploração de pigmentos, onde o industrial Carlos Kuenerz, mencionado no item 2.2, possuía permissão para explorar “tintas”, conforme documento datado de 1921, constante do Livro nº4 de Registros e Contratos da Câmara Municipal de Ouro Preto. A Figura 15 mostra um encarte que faz referência às jazidas e estabelecimentos de propriedade de Carlos Kuenerz, que mencionam (à direita,

acima do endereço da usina) Antônio Pereira e Rodrigo Silva, distritos de Ouro Preto.

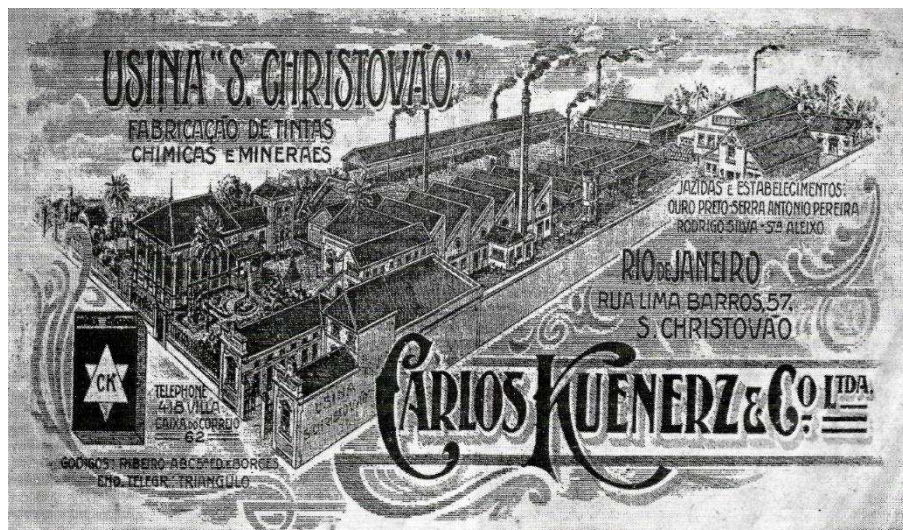


Figura 15 - Encarte da Usina São Cristóvão. Fonte: Telles, 1989, p.29.

Ainda na região de Ouro Preto, Jean-Marie Triat menciona em seu livro “Les ocres”, que o ocre amarelo, de origem laterítica, era explorado no estado de Minas Gerais, próximo a Ouro Preto e que material era também usado como matéria-prima para obter o ocre vermelho por calcinação em fornos à lenha (TRIAT, 2010).

Triat (2010) parece se referir à empresa Morgan Mineração Indústria e Comércio Ltda., fundada em 1947 no município de Rio Acima – MG por João Morgan da Costa, ora sucedida pela empresa Óxido de Ferro Rio Acima, que ainda beneficia e comercializa ocres.

A Figura 16, datada de 2007, apresenta as antigas estruturas da Morgan Mineração Indústria e Comércio Ltda., onde a presença de tanques evidencia que uma parte do processo de beneficiamento ocorria em meio líquido, à semelhança do processo descrito por Scarzela e Natale (1989).

Outro processo em meio líquido, similar aos anteriores, baseava-se no uso dos hidrociclones, que passaram a ser utilizados em meados do século XX (SIMONIN, 1999). Conforme Triat (2010), o processo se iniciava com a retirada do material bruto das jazidas de ocres com o uso de uma escavadeira hidráulica. O material removido era transportado por caminhões até o local de lavagem e

despejado em um funil, com fluxo de água contínuo, para a separação das frações grosseiras.

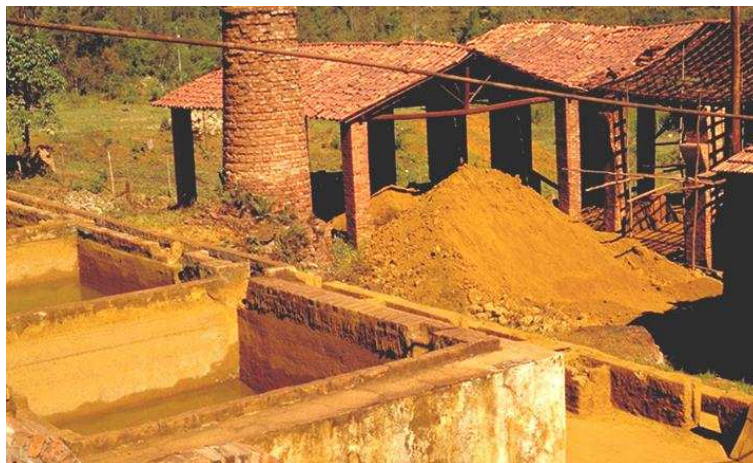


Figura 16 - Estrutura de beneficiamento de pigmentos da Morgan Mineração Indústria e Comércio Ltda. Fonte: Moresi et al., 2009, p.23.

Após a decantação das partículas e drenagem da água excedente, forma-se uma polpa que é levada ao hidrociclone (centrífuga de fluxo contínuo) que separa duas frações, de acordo com um corte granulométrico preciso, em torno de 40 a 50 micrômetros (silte e argila). Esta fração fina é conduzida para tanques de decantação, para secagem natural e posterior moagem (TRIAT, 2010).

Outro processo de preparação de pigmentos em meio líquido, também baseado nos hidrociclones (Figura 17), foi desenvolvido em Ouro Preto – MG pelo Engenheiro Maurício de Barros (BARROS, 2011), inspirando-se em processos de classificação mecânica de minérios: inicialmente, o material parcialmente desagregado é introduzido em um scrubber, que tem a função de remover as impurezas por meio da circulação de água; em seguida, o material é dispersado mecanicamente em moinho rotativo e depois peneirado, sendo o material retido pela peneira composto por partículas com diâmetro superior a 4 mm; o material com diâmetro inferior a 4 mm vai diretamente para o surge-bin, onde é separado pelo ciclone submerso, separando-se as partículas com diâmetro superior a 2  $\mu$ m no under-flow e as com diâmetro inferior a 2  $\mu$ m no over-flow, de onde lentamente transbordam para uma calha na parte superior do surge-bin; as partículas finas (compostas predominantemente pela fração argila)

flutuam e são vertidas em tanques de decantação, cujo fluxo segue em zigue-zague até alcançar o espessador de rastelos; usando-se uma bomba de vácuo/pistão os pigmentos são retirados da planta de beneficiamento para em seguida serem submetidos à secagem e moagem (BARROS, 2011).

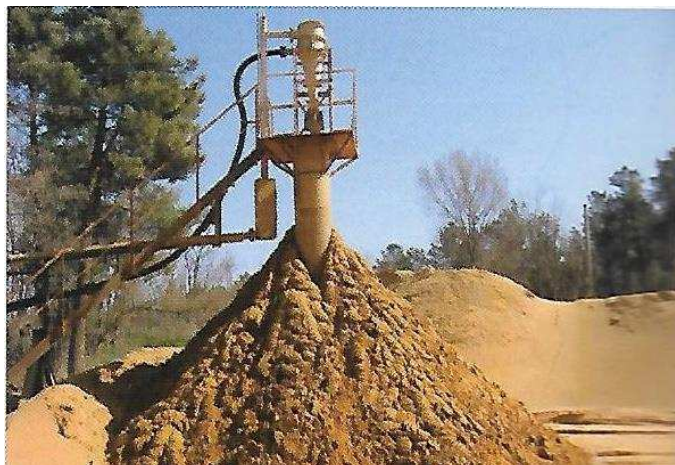


Figura 17 - Hidrociclone em funcionamento. Fonte: Triat, 2010, p.162.

Já a manufatura de pigmentos à seco, a exemplo da firma Abílio Lopes, localizada em Torres Novas, Portugal, se iniciava com a extração da terra após a realização de testes para comprovar a sua adequabilidade, seguida do transporte e da secagem ao sol até a perda completa da umidade. Por fim, a terra era peneirada e moída em moinhos de martelos (Figura 18).



Figura 18 - Moinho de pigmentos da firma Abílio Lopes. Torres Novas, Portugal, 2014.

As cores eram depois afinadas por meio de testes preliminares e, em seguida, misturadas. Tal processo parece ter sido o mais praticado em Portugal, conforme levantamento realizado por Gil (2009) e também foi empregado nas Ilhas Maurício entre meados dos séculos XIX e XX (LACHANCE, 1995).

Após o processo de secagem e moagem, as cores dos pigmentos ainda podiam alteradas por meio da calcinação (HOLTON, 1928), um tratamento térmico que é capaz de promover transformações fisicoquímicas como a eliminação de substâncias voláteis e a produção de óxidos. Como já foi mencionado, a transformação da goethita (ocre amarelo) em hematita (vermelho ocre) por meio de tratamento térmico é conhecido desde a pré-história (CHALMIN, MENU e VIGNAUD, 2003; SMITH, BOUCHARD e LORBLANCHET, 1999; TRIAT, 2010). Tal processo se dá pela desoxidrilação, resultando em diferentes cores em função da temperatura. Por volta de 230 °C o ocre amarelo torna-se gradualmente castanho; entre 230 °C e 250 °C, a goethita é destruída e substituída pela hematita, com cor vermelho vivo. Acima de 800 °C, o ocre vermelho assume uma tonalidade púrpura ou violeta; e depois, acima de 1000 °C, torna-se preto (TRIAT, 2010).

Com o desenvolvimento da indústria química, apenas alguns tipos de pigmentos inorgânicos são empregados atualmente na produção de tintas, cumprindo, geralmente, a função de extensores ou cargas, como o sulfato de bário, os carbonatos e sulfatos de cálcio e os silicatos.

Tais pigmentos, também conhecidos como fillers, tem a função de “enchimento”, ou seja, não contribuem com a cor e, na maioria dos casos, é essencial que sejam incolores. Suas aplicações estão mais relacionadas ao desempenho das tintas, como porosidade, resistência química e mecânica, lavabilidade, flexibilidade, brilho e poder de cobertura (SAMPAIO, ANDRADE E DUTRA, 2005). Além disso, eles tendem a ser materiais relativamente baratos e, por essa razão, podem ser usados em conjunto com pigmentos primários para obter tintas mais econômicas (ABEL, 1999).

Os processos atuais de produção de pigmentos inorgânicos naturais combinam tratamentos em estado úmido ou à seco, a depender do tipo de pigmento e aplicação (Figura 19).

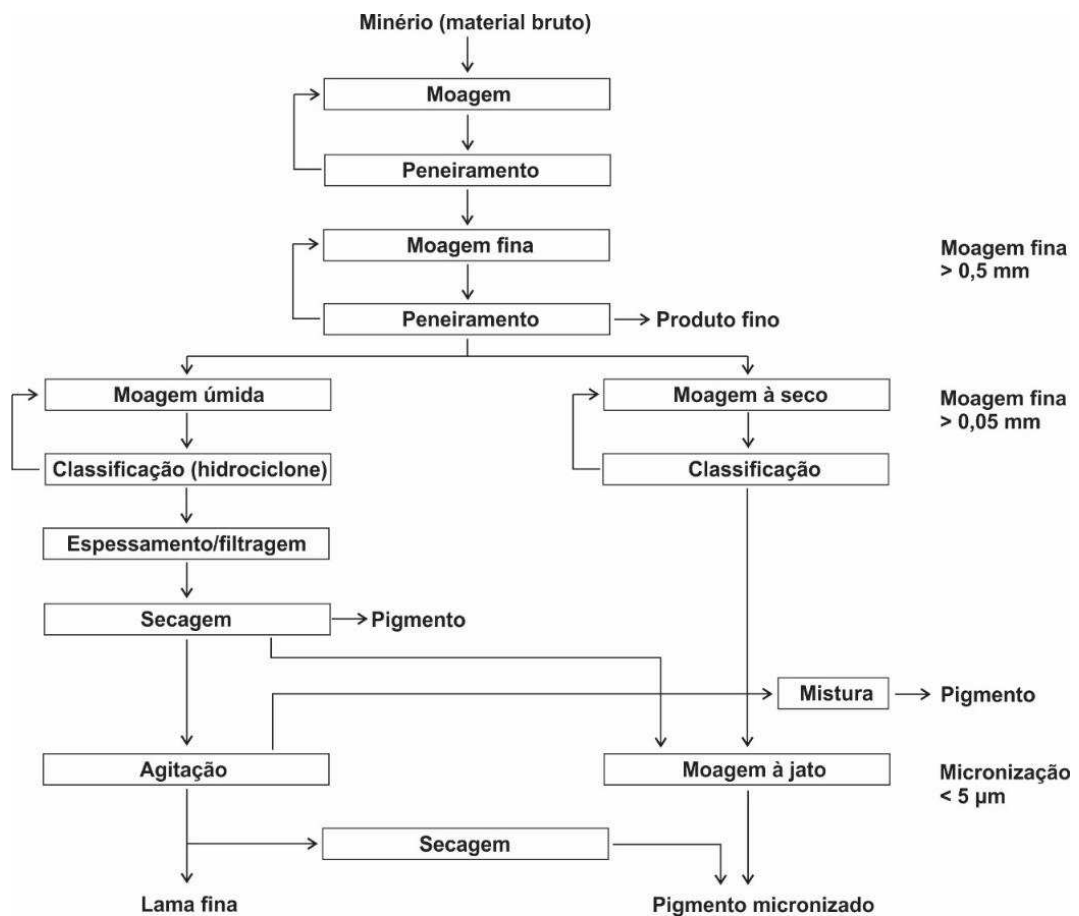


Figura 19 - Processamento mecânico de pigmentos inorgânicos naturais. Fonte: Pfaff, 2017, p.40.

O material em estado natural é triturado em duas etapas, sendo a primeira a trituração grosseira, que o reduz ao tamanho de 1 a 2 cm de diâmetro, sempre realizada em estado seco. A segunda etapa, a trituração fina, reduz o material ao tamanho de 50 µm de diâmetro, sendo esta realizada tanto em estado úmido quanto à seco. Em seguida, o material é pulverizado ou micronizado, em estado seco ou úmido a depender do tipo de pigmento, alcançando tamanhos na faixa de 5 µm de diâmetro, o que já é adequado para alguns pigmentos inorgânicos e suas aplicações.

Em aplicações mais sofisticadas é realizada uma micronização mais intensa, conhecida como moagem de coloides. A micronização a seco é feita em moinhos espirais e moinhos a jato em contracorrente alimentados com ar ou

vapor. Já a micronização por via úmida é realizada com esferas de moagem de 0,1 a 10 mm de diâmetro numa suspensão de média viscosidade (PFAFF, 2017).

Por fim é realizado o processo de mistura para o ajuste das propriedades desejadas, como a uniformidade do pó e da cor. A mistura pode ocorrer em estado seco ou úmido por meio de misturadores, e o produto final pode ser tanto um pó quanto um material granulado ou uma pasta contendo aglutinantes ou agentes ligantes tratados com agentes molhantes e aditivos especiais – que tem como objetivo impedir o processo de aglomeração dos pigmentos (PFAFF, 2017).

No contexto da autoprodução, o projeto Cores da Terra experimentou uma série de métodos de dispersão de pigmentos em meio líquido, como um êmbolo de madeira, denominado pela equipe do projeto como “vupt-vupt”, que era pressionado da superfície ao fundo de um recipiente de seção quadrada repetidas vezes, dispersando os pigmentos por efeito do turbilhonamento; a agitação com haste helicoidal acoplada em furadeira manual; e o cowles (Figura 20), um disco metálico dentado com as bordas alternadas, também acionado por furadeira manual.

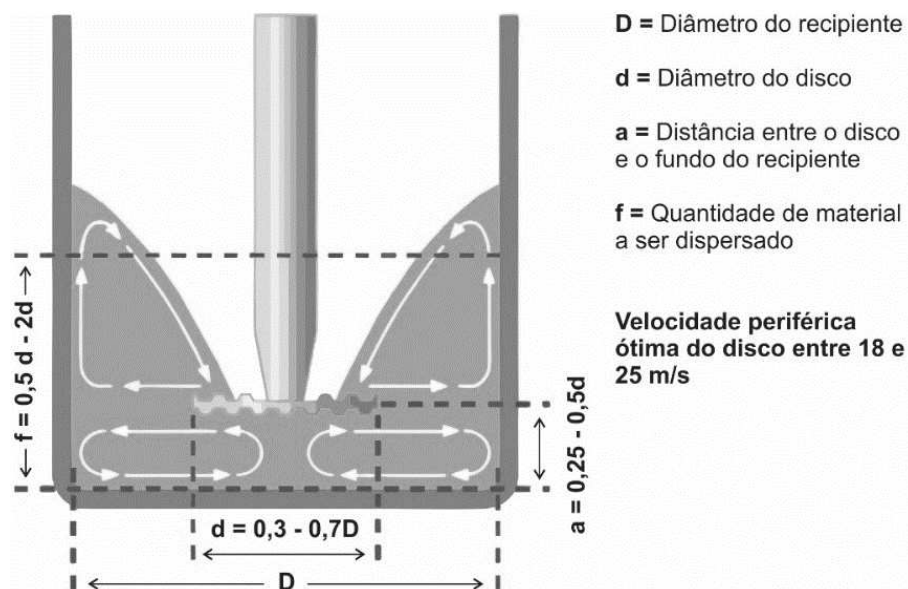


Figura 20 - Relação entre as dimensões do disco e do recipiente. Fonte: VMA-GETZMANN, 2019, p.10.

Devido à sua eficiência e facilidade de confecção, o cowles passou a ser empregado a partir de 2015 nas atividades do projeto Cores da Terra, garantindo significativas melhoras na qualidade da dispersão dos pigmentos (Figura 21).



Figura 21 - A: modelo de disco cowles usado pelo projeto Cores da Terra; B: efeito de doughnut.

A utilização de dispersores de alta velocidade com o cowles tem como objetivo a individualização das partículas ultrafinas em meio líquido, provocando suspensões coloidais, que se caracterizam pelo fato de não sedimentarem por ação da gravidade.

Durante o processo da dispersão ocorrem simultaneamente três efeitos: a desagregação das partículas; a molhagem da superfície das partículas sólidas provocada pelos componentes líquidos em estudo; e a estabilização da suspensão das partículas mais finas produzidas durante a dispersão para impedir a sua reagregação. Os melhores resultados de dispersão são obtidos mediante o respeito a uma determinada relação entre os diâmetros do recipiente e do disco, as velocidades periféricas e a profundidade de imersão do disco (JESUS, 2000).

Após a adição dos componentes, o dispersor imprime ao produto da mistura uma circulação fluida, sem qualquer turbulência e sem zonas mortas no interior do recipiente. Em função desse movimento, forma-se um vórtice onde se distingue o centro do disco, um fenômeno denominado efeito de doughnut (JESUS, 2000).

O efeito de doughnut ocorre porque a substância em estudo é acelerada de forma tangencial ao exterior do disco. Tocando as paredes do recipiente, a corrente se divide em duas, sendo a de movimento descendente, que reflui para o centro do disco e sobe para tocá-lo novamente, e a de movimento ascendente, que forma a cratera visível na superfície. Quando os dentes do disco atravessam a substância com alta velocidade, são criadas zonas de alta e baixa pressão pela frente e por trás dos dentes, o que promove a dispersão dos agregados.

No entanto, é na superfície inferior do disco que ocorre uma taxa considerável de dispersão, devido à formação de uma potente corrente de cisalhamento entre o fundo e a superfície inferior do disco em alta velocidade. A eficácia do cisalhamento pode ser aumentada se a distância entre o disco e o fundo do recipiente for reduzida (JESUS, 2000).

A maneira mais direta de determinar a eficiência da dispersão é medir o tamanho das partículas no produto acabado. Isso pode ser feito com um medidor de fineza, um microscópio (DUPONT, 2002) ou por métodos de análise da composição granulométrica, como o do hidrômetro de Bouyoucos e o da pipeta (EMBRAPA, 2017).

#### **2.4. As propriedades dos pigmentos**

Os processos de preparação apresentados no item anterior visam separar as frações, coloridas ou não, prejudiciais à qualidade do pigmento, em particular à tonalidade da cor, além de aumentar a finura e, por consequência, os poderes pigmentante (SCARZELA E NATALE, 1989) e de cobertura. Além disso, o tamanho das partículas exerce influência direta sobre viscosidade e a sedimentação, fatores reológicos determinantes do desempenho das tintas (RAWLE, 2002).

O poder pigmentante ou a força tintorial é a capacidade de um pigmento de dar cor a um substrato, podendo ser determinado quantitativamente pela comparação de uma série de amostras apresentando quantidades variáveis de um pigmento incorporado num substrato com uma série correspondente de sistemas de pigmento/substrato contendo um pigmento de referência (dióxido de

titânio, por exemplo). As amostras de teste e de referência são comparadas e combinadas, e a razão entre a concentração de pigmento conhecida da respectiva amostra de teste e a concentração de pigmento da amostra de referência correspondente é usada como uma medida do poder pigmentante relativo dos dois pigmentos (HERBST e HUNGER, 2004).

Quanto maior o poder pigmentante, menor é a quantidade de pigmento necessária para ocultar completamente a cor da superfície sobre qual é aplicada a tinta (poder de cobertura). Além disso, o tamanho de partícula também pode fazer uma diferença dramática no poder pigmentante, que aumenta à medida que diminui o tamanho das partículas (ABEL, 1999; OYARZÚN, 2000).

Os termos "poder de cobertura" e "opacidade" são frequentemente confundidos, mas apresentam uma diferença sutil e importante: poder de cobertura é definido como a capacidade que um revestimento tem de ocultar a superfície sobre a qual está aplicado. Sua capacidade de absorver e espalhar luz está relacionada à sua espessura, a concentração de pigmento e à cor (ABEL, 1999), e pode ter como medida a área sobre a qual uma certa quantidade de tinta pigmentada pode ser espalhada sem perder sua opacidade, ou a espessura mínima da camada que é necessária para ocultar um substrato (HERBST e HUNGER, 2004).

A opacidade já está relacionada ao índice de refração e é proporcional à diferença entre o índice de refração do pigmento e o do meio em que está disperso/aplicado. Portanto, quanto maior o índice de refração do pigmento, maior a opacidade do revestimento. Outro fator que também desempenha um papel importante é o tamanho ou distribuição do tamanho das partículas do pigmento no revestimento. À medida que o tamanho das partículas aumenta, sua capacidade de dispersar a luz aumenta até um máximo (Figura 22) e em seguida começa a diminuir. Esta capacidade de espalhar a luz é proporcional ao poder de cobertura do pigmento, ou seja, o poder de cobertura também atinge um máximo e diminui à medida que o tamanho da partícula aumenta (ABEL, 1999).

Portanto, considerando que o índice de refração de um composto não pode ser alterado, a resposta para garantir a opacidade do revestimento está na seleção dos pigmentos em função do tamanho de suas partículas, o que justifica

todos os processos de preparação mencionados, que se baseiam na separação das partículas de menor tamanho.

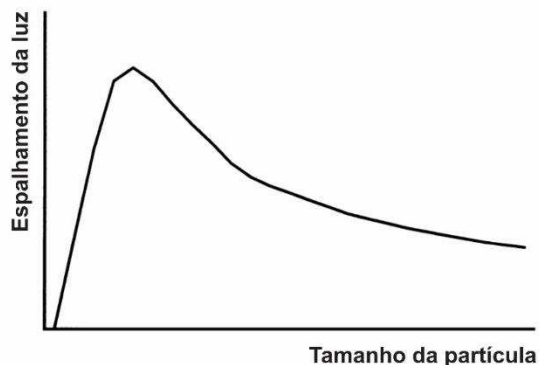


Figura 22 - O efeito do tamanho das partículas sobre a capacidade de um pigmento de espalhar luz. Fonte: Abel, 1999, p.100.

O tamanho também tem relação direta com a superfície específica que, embora não forneça nenhuma informação sobre a forma das partículas, intimamente relacionada à demanda do pigmento por ligante. Partículas maiores têm uma área de superfície menor e, portanto, uma menor demanda por ligante (ABEL, 1999).

O tamanho das partículas é normalmente expresso como um diâmetro médio das partículas primárias predominantes. No entanto, partículas de pigmentos não são geralmente esféricas e, portanto, podem ter diferentes dimensões em função de suas formas, dependendo das medidas de comprimento, largura e altura, o que resulta em uma série de suposições e simplificações, que enquadram os pigmentos orgânicos em geral entre 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . Já os pigmentos empregados como extensores, que tem principalmente a função de aumentar o poder de cobertura das tintas, podem alcançar até 50  $\mu\text{m}$  (ABEL, 1999).

O tamanho das partículas está relacionado à formação de dispersões e suspensões, que consistem de uma fase descontínua suspensa ou dispersa em uma fase contínua. Nas tintas, este pode ser um sistema no qual uma partícula (o pigmento) é molhada e completamente misturada com um líquido. A linha divisória entre as dispersões e as suspensões é essencialmente o tamanho da

partícula. Dispersões são geralmente de dimensão coloidal, com partículas de 10 nm a 1 µm. Devido ao seu pequeno tamanho e massa, as partículas coloidais são muito leves e não decantam porque o movimento browniano as mantém suspensas. Já as suspensões são caracterizadas por partículas maiores que 1 µm e geralmente decantam rápido porque as forças brownianas são ineficazes nesse caso, e também porque as forças de Van der Waals passam a atuar, desencadeando a formação de agregados (ELEY, 1995).

Outro aspecto relacionado ao tamanho e forma (Figura 23) das partículas é a cor, que pode ser tomada como uma percepção sensorial ou como um fenômeno físico, mas, sem dúvida, está diretamente relacionada ao caráter químico e estrutural do material (HRADIL et al., 2003).

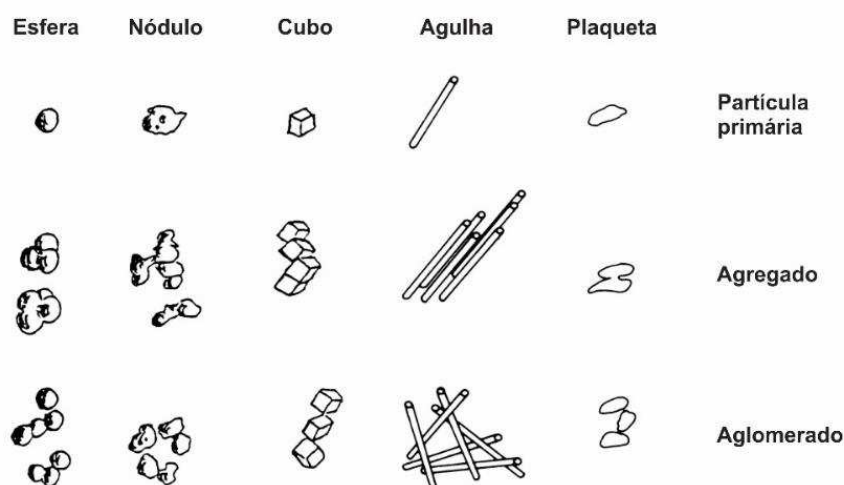


Figura 23 - As formas dos pigmentos. Fonte: Abel, 1999, p.115.

Para uma substância ser colorida ela deve absorver a luz na parte visível do espectro, entre 400 (vermelho) e 700 (violeta) nm. A absorção da luz é o resultado de interações entre a luz e os elétrons de valência no composto. Essa interação promove a transferência de elétrons entre diferentes orbitais moleculares e para que ocorra esta transferência uma certa quantidade de energia deve ser fornecida pela luz incidente. A diferença de energia  $\Delta E$ , entre dois orbitais moleculares é diretamente proporcional à frequência da luz absorvida, ou seja,  $\Delta E = h\nu = hc \times \lambda^{-1}$ , sendo  $\nu$  a frequência da luz ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda$  o

comprimento de onda (nm),  $c$  a velocidade da luz e  $h$  a constante de Planck (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991).

Sólidos coloridos apresentam uma ou mais bandas de absorção no espectro visível. A cor do sólido é o complemento da luz absorvida. Se, por exemplo, um pigmento absorve luz de  $\lambda$  entre 400 e 500 nm (azul-verde), ele aparecerá amarelo. O espectro de absorção depende da estrutura do sólido e dos tipos de íons envolvidos e suas interações. A largura e o perfil das bandas de absorção, assim como a posição, influenciam a intensidade e o fator croma da cor dos compostos. Cores mais intensas estão relacionadas a sólidos que apresentam bandas largas de absorção (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991). Para pigmentos, alterações no tamanho e forma das partículas podem resultar em ligeiras mudanças na posição e nos perfis das bandas de absorção (WINTER, 1979) e, logo, em alterações da cor.

Para sólidos coloridos, como os óxidos de ferro, as principais transições eletrônicas responsáveis pela cor são a transferência de carga e, em muito menor extensão, as transições d-d. A transferência de carga envolve a absorção da energia da luz que é usada para transferir um elétron para um orbital molecular localizado em um íon metálico central. Como a distância percorrida pelo elétron é comparativamente grande, essas transições dão origem a cores intensas. Este tipo de transferência eletrônica é responsável principalmente pelas cores dos óxidos de ferro trivalentes. Por essa razão, as cores dos óxidos de ferro são menos brilhantes e, portanto, mais agradáveis ao olho do que as de outros pigmentos, que provêm unicamente de transições d-d (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991).

As cores vermelha e amarela são conferidas pela hematita e a goethita, devido principalmente ao íon  $\text{Fe}^{3+}$  contido em ambos os óxidos e mais precisamente à transferência de carga entre  $\text{Fe}^{3+}$  e seus ligantes  $\text{O}^{2-}$  ou  $\text{OH}^-$  (ELIAS et al., 2006). A cor escura de um composto de valência mista como a magnetita surge de outro tipo de processo de transferência de carga envolvendo a transferência de um elétron de um íon no estado de menor valência ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para o íon no estado de maior valência ( $\text{Fe}^{3+}$ ) (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991).

As transições d-d envolvem a transferência de um elétron de um estado fundamental para um estado excitado de um íon de metal de transição. Este tipo de transição ocorre para um metal de transição com um orbital d incompleto (por exemplo,  $\text{Fe}^{3+}$  com cinco d elétrons). No campo elétrico fornecido pelo ligante negativo, a camada d pode se dividir em vários níveis, oferecendo a possibilidade de um número de transferências eletrônicas, algumas das quais podem levar à absorção na região visível (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991).

A cor de um óxido de ferro em forma de pó depende principalmente de sua estrutura cristalina mineral específica. Cada óxido tem, portanto, uma cor típica. Goethitas e akaganeitas geralmente exibem cores amarelo-marrom, enquanto hematitas são principalmente vermelhas. Embora um determinado mineral possa apresentar variações consideráveis de cor, pode-se dizer com certeza que não há hematita amarela nem goethita vermelha. A hematita tem uma capacidade de pigmentação muito maior do que a goethita, portanto, uma quantidade pequena de hematita é suficiente para dar a cor vermelha aos solos e rochas, mesmo na presença de quantidades maiores de goethita. Solos ou rochas contendo goethita são, portanto, de cor amarela ou laranja. Ferridrita e ferroxita são marrom-avermelhadas escuras, a maghemita é geralmente marrom-avermelhada e a magnetita é preta (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991).

Variações no tamanho e morfologia dos cristais e, em alguns casos, na extensão da substituição de cátions, podem causar variações nessas cores específicas de minerais (Figura 24). Com a diminuição do tamanho de partícula (maior superfície específica), a cor da goethita muda de amarelo – para cristais aciculares na faixa de tamanho micrométrico – para marrom escuro – para uma composição de diferentes cristais com cerca de  $0,01 \mu\text{m}$  de comprimento. De uma maneira semelhante, a cor do lepidocrocita muda da laranja brilhante (cristais maiores) para o laranja acastanhado escuro (cristais menores). Cristais de hematita de até várias dezenas de nm são vermelhos brilhantes mas, à medida que o tamanho do cristal aumenta, o vermelho é gradualmente perdido e o componente azul do espectro aumenta, destacando-se a coloração roxa (SCHWERTMANN e CORNELL, 1991).

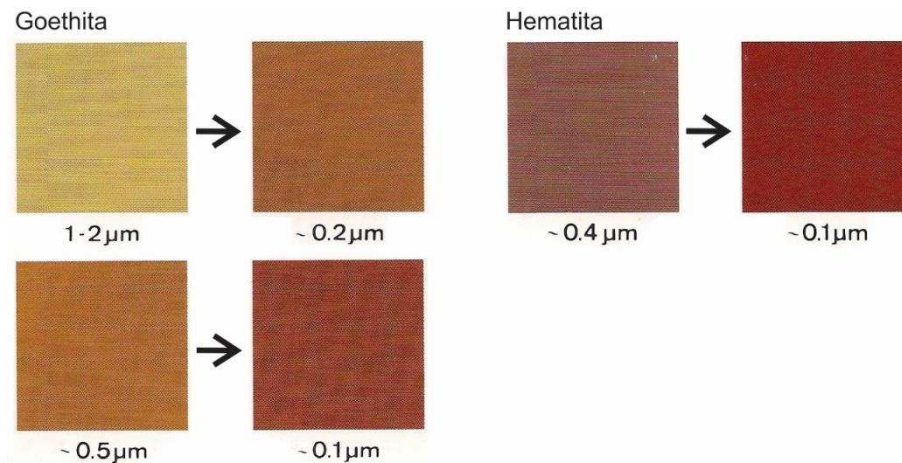


Figura 24 - Cores de goethita e hematita com cristais grandes e pequenos<sup>14</sup>. Fonte: Schwertmann e Cornell, 1991, p. XIV (Color plates).

Os compostos de ferro podem se apresentar na forma reduzida ( $\text{Fe}^{+2}$ ), oxidada hidratada ( $\text{FeO}_2\text{H}$ ) e oxidada desidratada ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), em função das condições de drenagem e do conteúdo de ferro. Em condições de excesso de água o ambiente é de redução, o que confere a cor cinzenta ou gleizada<sup>15</sup> aos solos, que está relacionada à ausência de ferro oxidado. A permanência da cor cinzenta ou de uma coloração branca, após a secagem desses solos indica que o ferro foi todo, ou quase todo, removido do sistema por lixiviação, restando apenas os silicatos em alta concentração. Além disso, a cor cinzenta pode estar misturada com outras, apresentando-se, portanto, de forma mosqueada<sup>16</sup> (RESENDE et al., 2014).

As cores dominantes no horizonte B dos solos brasileiros estão relacionadas, basicamente, com a presença de goethita, que é responsável pela cor amarela, e pela hematita, responsável pela cor vermelha, sendo o conteúdo

<sup>14</sup> Os tamanhos de cristais apresentados são aproximações obtidas de micrografias de TEM e referem-se ao tamanho da maior dimensão dos cristais.

<sup>15</sup> Gleização é o processo de formação do solo que se apresenta sob condições de drenagem imperfeita, impedida ou sob alagamento completo. Depende da magnitude pluviométrica, captação de água circundante, lençol freático e evapotranspiração. Apresenta como característica principal condições de redução no perfil do solo, favorecendo a formação de cores cinza-azuladas ou cinza-esverdeadas, que correspondem ao Fe ferroso. Esta camada cinzenta é denominada "gley" ou glei (FONTES e FONTES, 1992).

<sup>16</sup> O termo mosqueado significa marcado com manchas de cores contrastantes. São pintas ou manchas de cores diferentes ou sombras de cor. Geralmente evidencia condições temporárias de excesso de água (FONTES e FONTES, 1992).

desta refletido na intensidade da cor, devido ao seu elevado poder pigmentante, que confere a sua tonalidade avermelhada aos solos mesmo em proporções mínimas, entre 1 e 2% (RESENDE et al., 2014).

A matéria orgânica também atua, assim como os óxidos de ferro, como agente pigmentante (MELO et al., 2001) sobre um fundo de cor branca conferido pelos silicatos (RESENDE et al., 2014) e oxi-hidróxidos de alumínio, como a caulinita e a gibbsita (SAMPAIO, ANDRADE e DUTRA, 2005).

A matéria orgânica tende a conferir cores mais escuras aos solos, apesar de existirem solos, como os vertissolos, que apresentam colorações escuras mesmo com baixo teor de matéria orgânica. O mesmo se aplica aos solos com altos teores de óxidos de ferro que, devido ao elevado poder pigmentante do ferro. Portanto, a influência da matéria orgânica sobre a cor depende de sua quantidade e de sua relação com as cores dos minerais que compõem os solos (RESENDE et al., 2014).

Quanto aos oxi-hidróxidos e silicatos de alumínio, as condições essenciais à sua formação são a existência de um clima tropical, longos períodos de estabilidade e intensa alteração das condições climáticas (alternância entre as estações seca e úmida, o que favorece o processo natural de lixiviação); elevada porosidade na rocha; cobertura vegetal com adequada atividade biológica; e uma topografia plana ou pelo menos pouco acidentada que permita o mínimo de erosão. Dessa forma, silicatos e argilominerais são decompostos, e ocorre a remoção da maior parte da sílica, enquanto os óxidos de alumínio e ferro são concentrados. O feldspato plagioclásio é o principal mineral que dá origem aos oxi-hidróxidos de alumínio, por meio da caulinização, lateritização ou da bauxitização. A caulinização é o processo natural de formação do caulim, que consiste da alteração de rochas, in situ, característica de regiões de clima tropical, cujas condições físico-químicas favorecem a decomposição de feldspatos ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) e de outros aluminossilicatos contidos em granitos e rochas metamórficas. Argilas e folhelhos podem também sofrer alteração para uma mistura constituída de caulinita  $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$  e quartzo. A lateritização ocorre quando as águas pluviais removem a sílica e diversos cátions de solos cujos componentes principais são os hidróxidos de alumínio e de ferro, e baseia-

se num processo de diagênese, que resulta no aumento do caráter eletropositivo dos coloides do solo. Quando o processo se completa, tem-se a transformação dos solos em rocha, a laterita. Já a bauxitização é o processo de formação da bauxita dessilicatada e, frequentemente, na presença de calcário. Esse processo caracteriza-se pela predominância de óxido hidratado de alumínio associado ao óxido de ferro, sílica remanescente e outras impurezas (SAMPAIO, ANDRADE e DUTRA, 2005).

Esses processos resultam em uma infinita diversidade de cores, produto da mistura de partículas com diferentes tamanhos, formas e composições, que evidenciam a natureza heterogênea dos solos e determinam o desempenho das pinturas produzidas com pigmentos desta natureza.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

Para compreender os efeitos das características dos pigmentos obtidos de solos sobre o desempenho das tintas, sete amostras de diferentes solos da região sudeste do Brasil foram coletadas para a obtenção dos pigmentos que, após o processo de preparação e caracterização, foram usados para produzir 42 amostras de tintas, sendo seis com cada pigmento. Em seguida, as tintas foram aplicadas em diferentes substratos e as pinturas produzidas foram caracterizadas para, por fim, serem avaliadas quanto ao seu desempenho.

#### **3.1. Os solos: definição e coleta**

No caso da autoprodução de tintas com pigmentos obtidos de solos, a matéria-prima é explorada pela população basicamente em função da cor. Entretanto, a experiência empírica acumulada pelo projeto Cores da Terra identificou que as tintas produzidas com pigmentos obtidos de solos apresentavam diferentes desempenhos em função do tipo de solo empregado. Portanto, os dois critérios adotados neste estudo para definir os solos usados como fonte de pigmentos foram a cor e as naturezas mineralógica e textural.

Quanto ao critério da cor, embora apresentem uma grande variedade cromática, buscou-se representar essa diversidade por meio dos solos com maiores ocorrências e diversidade de cores na região sudeste do território brasileiro. Quanto ao critério das propriedades mineralógicas, foram escolhidos solos de dois grandes grupos, a saber: solos com mineralogias oxídica e caulinítica. E, quanto ao critério das propriedades texturais, foram escolhidos solos argilosos e siltosos.

Dessa forma, para atender a todas as condições definidas foram coletadas amostras de horizontes representativos em sete solos dentre os estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro (Figura 25).

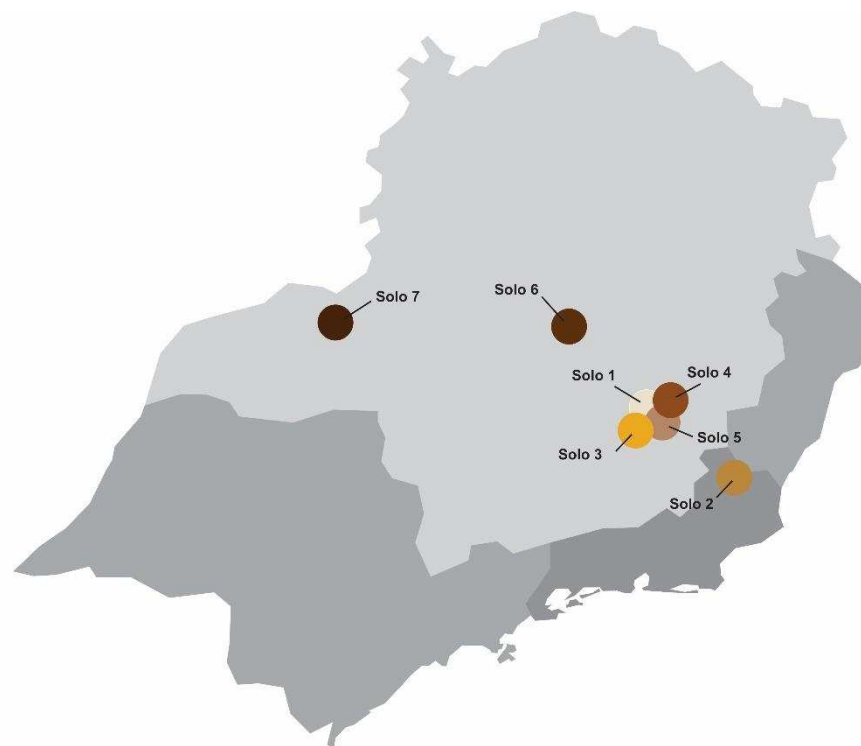


Figura 25 - Localização dos pontos de coleta dos solos.

A coleta das amostras foi realizada em locais<sup>17</sup> onde o perfil do solo encontrava-se exposto para fins de abertura de vias, uso na construção civil ou realização de pesquisas. As amostras foram georreferenciadas, armazenadas em sacos plásticos e identificadas de 1 a 7 conforme descrições a seguir.

#### 3.1.1. Solo 1

A amostra do Solo 1 (Figura 26), classificado como GLEISSOLO MELÂNICO Tb Distrófico, foi coletada às margens da rodovia Batista Miranda (coordenadas geográficas: 20° 59.784' S, 42° 33.513' O; altitude de 731 m), no município de Rosário da Limeira, Minas Gerais, de horizonte C em trincheira aberta em terço médio de elevação convexa, sob pastagem, sendo o relevo local classificado como ondulado e o regional como forte ondulado.

---

<sup>17</sup> A definição dos pontos de coleta foi feita com o apoio de especialistas em classificação de solos, docentes do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.



Figura 26 - Solo 1: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Rosário da Limeira – MG, 2017.

Este solo foi selecionado pois a sua cor e posição na paisagem indicam que sua mineralogia da fração argila é essencialmente caulínica. Portanto, além da cor branca, de suma importância na composição dos pigmentos das tintas, seu comportamento físico é controlado pela forma de suas partículas na fração coloidal.

Os argilominerais do grupo 1:1 possuem forma laminar tanto nas partículas individualizadas quanto nos agregados. Esta forma facilita o ajuste face-a-face onde as forças de Van der Waals e eletrostáticas se manifestam e aumentam a estabilidade dos agregados. Indiretamente, a porosidade total tende a ser reduzida, pois, quando os agregados são desfeitos por ação física, seja da água das chuvas, seja por ação mecânica para produzir as tintas, as partículas individualizadas, bem como os agregados se ajustam com grande área de contato. Com esse arranjo empacotado, ainda que a microporosidade seja elevada, a macroporosidade é sensivelmente reduzida.

### 3.1.2. Solo 2

A amostra do Solo 2 (Figura 27), classificado como ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso (EMBRAPA, 1979) foi coletada às margens da rodovia

Gov. Mário Covas (coordenadas geográficas: 21° 50.145' S, 41° 25.200' O; altitude: 15 m), no município de Campos dos Goytacazes, Rio de Janeiro, de horizonte B no terço médio de barranco sob cobertura de gramíneas, sendo o relevo local classificado como suave ondulado e o regional como suave ondulado e plano.

A seleção deste solo incluiu duas características importantes: ocorrência e mineralogia. Este solo está associado ao Grupo Barreiras (EMBRAPA, 2018) com larga distribuição no litoral brasileiro, mormente a partir do norte do Rio de Janeiro e se estendendo por toda faixa costeira do Nordeste e penetrando na área de deposição do baixo Amazonas.



Figura 27 - Solo 2: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Campos dos Goytacazes – RJ, 2017.

Sua denominação no terceiro nível categórico do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2018) denota sua mineralogia caulinítica predominante. O termo distrocoesos informa que são solos coesos. Ou seja, o arranjo das partículas da fração argila caulinítica tende a formar agregados empacotados com baixa macroporosidade, que conferem alta dureza a esses solos quando secos. A natureza caulinítica associada à baixa presença de óxidos, principalmente de ferro, manifesta uma propriedade importante desses solos quando úmidos e muito molhados, a fácil dispersão das argilas. Portanto,

o baixo teor dos agentes cimentantes torna os agregados muito susceptíveis à desagregação. Assim sendo, a inclusão desse solo permite acrescentar conhecimento ao processo de produção de tintas com materiais caulínicos.

### 3.1.3. Solo 3

A amostra do Solo 3 (Figura 28), classificado como ARGISSOLO AMARELO Distrófico, foi coletada no bairro Violeira (coordenadas geográficas: 20° 43.761' S, 42° 50.957' O; altitude: 652 m), no município de Viçosa, Minas Gerais, de horizonte B em trincheira aberta em terraço fluvial antigo com relevo plano, sob floresta secundária, sendo o relevo local classificado como plano e o regional como forte ondulado a montanhoso.



Figura 28 - Solo 3: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Viçosa – MG, 2017.

Este solo representa uma grande fonte de pigmentos associada aos depósitos sedimentares mais recentes que foram acumulados nos extratos de relevo que margeiam os cursos d'água no interior do continente. Nesses casos, os rios recebem os sedimentos previamente dispersos pela ação do impacto direto das chuvas nos solos e posteriormente turbilhonados, tanto durante o seu caminho até o talvegue, quanto enquanto transportados dentro do próprio rio.

Esse processo procede a destruição dos agregados, expondo suas partículas primárias, essencialmente areias, siltes e argilas além da matéria orgânica. A seleção dos sedimentos deposita os materiais mais pesados mais próximos às fontes de condução dos sedimentos finos até onde a velocidade das águas permite a sua deposição. Com isso, as planícies de deposição apresentam texturas homogêneas. As mais incomuns são as arenosas. As mais comuns incluem materiais siltosos e argilosos que predominam nas áreas de inundação com baixa energia e que se espalham ao longo das várzeas úmidas. Dessa forma, parte do trabalho necessário para desagregação e seleção de partículas finas para a produção de tintas foi realizado previamente durante o processo natural de acúmulo dos sedimentos. Nesses casos, esses solos constituem grandes depósitos de silte e argila contendo a média do produto de intemperismo que ocorreu nos solos das elevações que constituem as bacias de captação dos cursos d'água à montante.

Considerando que os processos erosivos das elevações nas fases de acúmulo de sedimentos ocorrem com retirada significativa de horizontes subsuperficiais das elevações, os teores de argilas caulínicas tendem a ser significativos nesses solos. Nas fases lacustres ou de elevada saturação de água o processo de gleização, contando com redução do ferro e posterior drenagem reduzem sobremaneira os teores de óxidos de ferro nesses solos. Dessa forma, a mineralogia predominante dos solos de várzeas no clima tropical e subtropical tendem a favorecer os teores de caulinita.

No caso específico do solo coletado, a deposição dos sedimentos ocorreu em fase com águas calmas, favorecendo o acúmulo de sedimentos finos originados de solos de elevações muito intemperizados. A textura fina e a posição horizontal favoreceram o acúmulo de água que conduziu os óxidos de ferro à hidratação, transformando a hematita em goethita. Por isso, a tendência da ocorrência de pigmentos de cor amarela aumenta nas proximidades do talvegue ou nas várzeas, tanto inundáveis periodicamente quanto secas e que foram inundadas durante sua gênese. Considerando que os horizontes subsuperficiais desses solos são jovens e não desenvolveram agregação, a estrutura predominante guarda a disposição das partículas fruto da

sedimentação. Com isso, a cimentação não estabilizou os agregados e facilita a dispersão das partículas individualizadas e a obtenção de suspensões estáveis, ideais para as propriedades reológicas das tintas.

#### 3.1.4. Solo 4

A amostra do Solo 4 (Figura 29), classificado como LATOSSOLO AMARELO Distrófico, foi coletada às margens da rua do SAAE (coordenadas geográficas: 20° 45.728' S, 42° 52.488' O; altitude: 734 m), no município de Viçosa, Minas Gerais, de horizonte B em trincheira aberta em terço superior de elevação convexa, sob pastagem, sendo os relevos local e regional classificados como forte ondulados.



Figura 29 - Solo 4: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Viçosa – MG, 2017.

Este solo representa uma grande maioria dos solos das elevações convexas que dominam os mares de morros florestados, assim assumidos por Aziz Ab'Saber (AB'SABER, 2003) e que acompanham a ocorrência da Mata Atlântica. Os regimes pluviométricos que favoreceram o desenvolvimento dessa vegetação concorrem para o intemperismo profundo das rochas e formação correlativa dos latossolos com grande profundidade ou de solos que, mesmo sendo mais rasos, foram muito lixiviados.

A mineralogia desses solos apresenta tendência à predominância da caulinita e em menor escala à gibbsita. Considerando que as rochas originais contêm teores médios de ferro, esses solos possuem concentração residual de óxidos de ferro. Uma vez que esses solos possuem pH ácido, devido à intensa remoção de bases, a fração argila composta tanto da caulinita quanto dos óxidos possui saldo de cargas elétricas que se aproximam do ponto de carga zero. Sendo assim, a atração entre partículas conduz ao primeiro passo para a agregação que é a floculação. Depois de floculados esses aglomerados iniciais são cimentados principalmente pelos óxidos que se cristalizam formando uma matriz agregante muito estável.

Assim sendo, esses solos são de difícil desagregação. Evidência disso é referida pela necessidade de incluir quartzo na fração areia para garantir o desmonte com atrito dos microagregados e liberação da argila nos métodos de análise granulométrica (CORÁ et al., 2009). Ou ainda pela elevação do pH ao extremo básico e forçar a criação de cargas negativas e a repulsão entre as partículas. Por isso, mesmo quando desagregados fisicamente em meio líquido floculam e decantam. Essa propriedade dificulta sobremaneira a formação de suspensões estáveis de pigmentos desses solos. A escolha desse solo procura ampliar a mineralogia das amostras e garantir a relevância para uso dos métodos de produção de tintas aperfeiçoados para a sociedade.

#### 3.1.5. Solo 5

A amostra do Solo 5 (Figura 30), classificado como LATOSSOLO VERMELHO Distrófico, foi coletada às margens da estrada da Violeira (coordenadas geográficas: 20° 43.708' S, 42° 51.806' O; altitude: 697 m), no município de Viçosa, Minas Gerais, em trincheira aberta em terço superior de elevação convexa, sob pastagem, sendo os relevos local e regional classificados como forte ondulados.

Os solos das elevações referidos nos itens 3.1.3 e 3.1.4 possuem horizontes C com variação de duas propriedades que podem influenciar significativamente o desempenho das tintas. As cores desses horizontes incluem na gama de matizes violeta proporcionadas pela variação dos óxidos de ferro

presentes tornando-os fonte importante para a diversificação das paletas de cores para as tintas. Além disso, são materiais que, apesar de terem sido muito intemperizados permanecem preservados do processo onde a atividade da matéria orgânica acelera o alcance das fases maduras.



Figura 30 - Solo 5: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Viçosa – MG, 2017.

Sendo assim, nesses horizontes mais profundos os teores de silte são sempre mais elevados e passam a controlar as propriedades físicas das amostras. As micas presentes nas rochas de origem ainda conservam parte de suas estruturas e o tamanho das partículas permitem até mesmo serem reconhecidas a olho nu, conferindo brilho aos materiais. Quando as rochas de origem são metamórficas as cores são encontrados em camadas melhor definidas no horizonte C, facilitando a coleta de material com coloração homogênea para o preparo das tintas.

### 3.1.6. Solo 6

A amostra do Solo 6 (Figura 31), classificado como LATOSSOLO VERMELHO Distrófico Húmico (OLIVEIRA, 2016) foi coletada na sede da Embrapa (coordenadas geográficas: 19° 29.575' S, 44° 11.193' O; altitud e: 819

m), no município de Sete Lagoas, Minas Gerais, de horizonte B em trincheira aberta em terço médio da encosta, sob vegetação nativa, sendo os relevos local e regional classificados como suave ondulados.



Figura 31 - Solo 6: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Sete Lagoas – MG, 2017.

Assim como descrito no item 3.1.4, esses solos são muito intemperizados e suas características físicas e químicas são muito similares. Entretanto uma vez que são formados em uma superfície de relevo mais preservada no interior do continente do que a amostra citada anteriormente, o grau de intemperismo é maior e a mineralogia esperada teria menores teores de caulinita e a presença de óxidos de alumínio.

A medida que o teor de óxidos aumenta a cimentação dos agregados se intensifica. Nesses casos, parte da argila dos agregados está tão estável que passa a se comportar como silte funcional (pseudosilte). Contudo, a forma desses siltes funcionais tende a ser esférica, distinta pois, da forma do silte que ocorre nos horizontes C dos solos representados pela amostra referida no item 3.1.5.

Outro aspecto relevante para a seleção desse tipo de solo foi a sua cor e ocorrência em área expressiva de todo o planalto Central brasileiro.

### 3.1.7. Solo 7

A amostra do Solo 7 (Figura 32), classificado como LATOSSOLO VERMELHO Acriférico Típico (CORRÊA, JACOMINE e KER, 2011), foi coletada na Fazenda Cristal, à margem esquerda BR-365 (coordenadas geográficas: 18° 53.072' S, 48° 06.642' O; altitude: 787 m), no município de Uberlândia, Minas Gerais, de horizonte B em terço superior de encosta, sob vegetação de transição do cerrado para floresta subcaducifólia, sendo o relevo local classificado como suave ondulado e o regional como suave ondulado a forte ondulado.

Este solo cumpriu a função de incluir no grupo de amostras um material originado do intemperismo de uma rocha máfica. Essas rochas possuem alto teor de ferro e originam solos com a cor vermelha intensa conhecidas como terras roxas<sup>18</sup> e têm distribuição em extensas áreas contínuas no sul do Brasil e áreas representativas nos Estados de Minas Gerais, Goiás e Mato Grosso. O elevado teor de ferro dessas rochas magmáticas resulta solos oxídicos onde a hematita age como mineral indicador e resulta em altos índices de floculação. O desafio de dispersar e suspender a fração coloidal desses solos é muito grande.



Figura 32 - Solo 7: à esquerda, o local de coleta e à direita a amostra do material seco ao ar e moído. Uberlândia – MG, 2017.

<sup>18</sup> O termo “terra roxa” é uma corruptela do termo “terra rossa” proveniente do idioma italiano e adotado pelos imigrantes daquele país para designar os solos vermelhos originados do basalto que recobriu a bacia sedimentar do Sul do Brasil e muitas áreas em outros estados brasileiros.

### 3.2. Os pigmentos: preparação e caracterização

O solo é um material heterogêneo, constituído por partículas com diversos tamanhos e naturezas, sendo as partículas de areia grossa e, mesmo em proporção ínfima, de materiais orgânicos, indesejáveis para a produção de tintas.

O objetivo do processo de preparação é remover tais partículas e concentrar aquelas que serão doravante denominadas pigmentos, identificados conforme as classes dos solos dos quais foram obtidos (Figura 33).

<b>SOLO</b>	<b>CLASSE</b>	<b>PIGMENTO</b>
1	GLEISSOLO MELÂNICO Tb Distrófico	GMD
2	ARGISSOLO AMARELO Distrocoeso	AAC
3	ARGISSOLO AMARELO Distrófico	AAD
4	LATOSSOLO AMARELO Distrófico	LAD
5	LATOSSOLO VERMELHO Distrófico	LVD
6	LATOSSOLO VERMELHO Distrófico Húmico	LVH
7	LATOSSOLO VERMELHO Acriférico Típico	LVA

Figura 33 – Identificação dos pigmentos obtidos dos solos 1 a 7.

Após o processo de preparação, os pigmentos GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas, químicas, mineralógicas e ópticas.

#### 3.2.1. Preparação dos pigmentos

Os métodos de preparação de pigmentos consistem da concentração das partículas desejáveis à produção de tintas<sup>19</sup> e, no âmbito desta pesquisa, elas serão separadas em meio líquido, por meio de procedimentos simples, reprodutíveis em escala não-industrial, conforme Figura 34.

---

<sup>19</sup> Conforme o item 2.4.1: A manufatura de pigmentos.

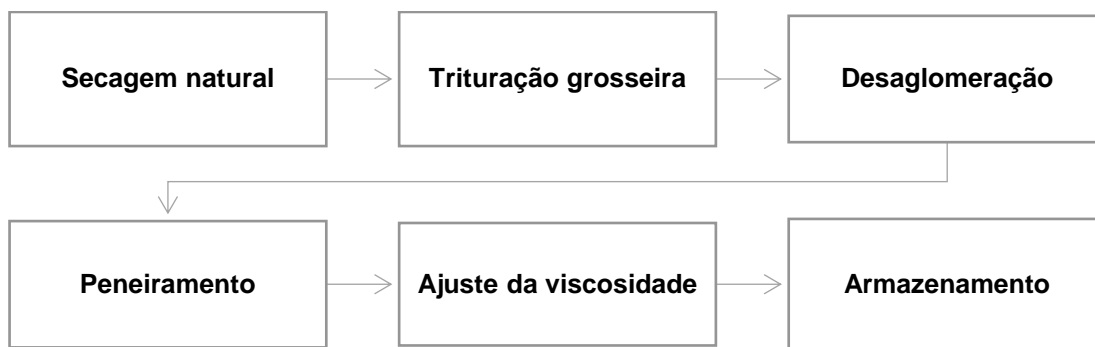


Figura 34 - Processo de preparação dos pigmentos.

- a. Secagem natural: após a coleta, os solos foram espalhados em superfície plana e expostos ao sol pelo prazo de 7 dias para evaporação do excesso de água.
- b. Trituração grosseira: após a secagem natural, os agregados foram triturados manualmente até serem reduzidos a fragmentos com diâmetro aproximado inferior a 5mm.
- c. Desaglomeração: o material peneirado foi vertido em volumes de 30 litros por vez em recipientes com 60 litros de água; em seguida, o material foi desaglomerado mecanicamente pelo prazo aproximado de 45 minutos por meio de discos cowles fixos em haste metálica (Figura 35) acoplada a um motor com potência de 1/3 CV, capaz de reproduzir 1500 rpm (discos com diâmetro de 140 mm e distância entre discos de 200 mm); o procedimento foi considerado como encerrado quando o vórtice criado pelo material em plena agitação se estabilizou<sup>20</sup> indicando que a máxima desaglomeração havia sido alcançada.
- d. Peneiramento: o material diluído foi peneirado em trama com aberturas de 0,177 mm (80 mesh ASTM)<sup>21</sup>.

<sup>20</sup> Ver efeito de doughnut no item 2.3.1.

<sup>21</sup> A escolha dessa trama foi justificada por dois argumentos: em primeiro lugar, retirar a fração areia grossa do pigmento, que é prejudicial à estabilidade das suspensões devido à sua rápida decantação; em segundo lugar, utilizar uma trama com aberturas encontradas em materiais disponíveis, amplamente comercializados e facilmente acessíveis à população apta a adotar processos de autoprodução de tintas, tais como tecidos, meias de nylon ou telas de silk-screen.

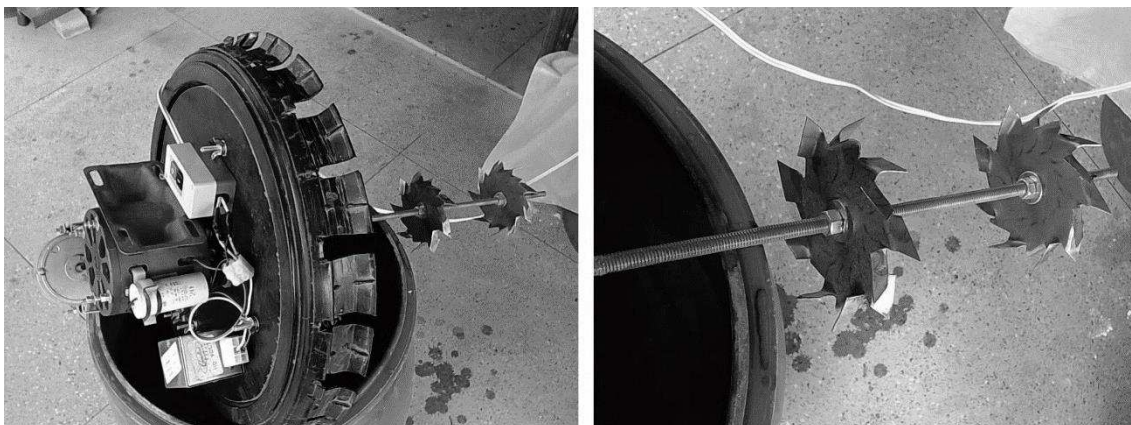


Figura 35 - Equipamento empregado para desaglomerar os solos.

- e. Ajuste da viscosidade: os pigmentos diluídos foram mantidos em recipientes com capacidade de 90 litros por 24 horas. Após a decantação dos pigmentos, a água em excesso foi retirada por sifonamento e, sem seguida, realizada a homogeneização com o uso de misturador helicoidal acoplado em furadeira pelo prazo de 10 minutos. A viscosidade foi medida por meio de viscosímetro copo Ford<sup>22</sup>, equipado com orifício nº4 (4 mm de diâmetro), sendo considerada aceitável quando o tempo de passagem pelo orifício estava compreendido entre 12 e 14 segundos. Nos casos em que a viscosidade não correspondia ao especificado, foram realizados ajustes (adição ou retirada de água) até se alcançar a viscosidade ideal.
- f. Armazenamento: após o ajuste da viscosidade, o material foi mantido nos respectivos recipientes devidamente lacrados.

### 3.2.2. Caracterização dos pigmentos

Após o ajuste da viscosidade, foram retiradas alíquotas com volume aproximado de 500 ml de cada suspensão de pigmentos para fins de caracterização. A composição granulométrica, a superfície específica, a morfologia, a mineralogia, a composição química, a cor e a refletância foram analisadas conforme os procedimentos descritos a seguir.

---

<sup>22</sup> Este tipo de viscosímetro pode ser reproduzido com materiais simples (como garrafas plásticas) para uso da população.

### 3.2.2.1. Composição granulométrica, densidade de partículas e superfície específica<sup>23</sup>

As frações argila, silte e areia dos pigmentos foram quantificadas conforme o método da pipeta, que se baseia na velocidade de queda das partículas em meio líquido (EMBRAPA, 2017).

Neste método, a dispersão das partículas é realizada quimicamente por meio da adição do NaOH, considerando que solos tropicais são altamente floculados. A elevação do pH promovida pelo NaOH cria cargas negativas que são responsáveis pela dispersão das partículas primárias. Sem isso, os teores de silte e argila seriam, respectivamente, superestimados e subestimados.

Com as proporções das frações, foi calculada a relação silte/argila e a classificação textural.

A densidade de partículas é a densidade relacionada ao volume efetivamente ocupado por matéria sólida, desconsiderando a porosidade, e foi calculada pelo método do picnômetro, conforme Embrapa (2007).

A superfície específica foi determinada conforme o método de adsorção de BET, por meio do equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 2200e, que se baseia no fenômeno de adsorção física de gases no exterior e superfícies internas de um material poroso.

### 3.2.2.2. Mineralogia<sup>24</sup>

A análise mineralógica por Difractometria de Raios-x (DRX) tem como base a natureza regular das redes cristalinas dos minerais, conjugada com a propriedade dos raios-X de se difratarem em fase, sem alteração do comprimento de onda, após incidirem sobre os planos cristalinos conforme um ângulo específico (EMBRAPA, 2017).

A partir da variação angular da incidência de um feixe de raios-x proveniente de uma fonte de radiação, as reflexões produzidas pelo arranjo dos

---

<sup>23</sup> Análises foram realizadas pelos Laboratórios de Física do Solo e de Geoquímica do Departamento de Solos da UFV.

<sup>24</sup> Análises realizadas pelo Laboratório de Mineralogia do Departamento de Solos da UFV.

átomos nos planos cristalinos dos minerais são captadas em um detector e representadas em um gráfico que relaciona a intensidade da difração dos raios emitidos com o ângulo de incidência da radiação, e apresenta um padrão específico para cada espécie mineral, como um registro de sua identidade. Assim é possível identificar os constituintes cristalinos presentes em uma determinada mistura de materiais pela comparação dos reflexos (ou picos) expressos nos difratogramas de raios-x.

As análises foram realizadas por meio de difratômetro *X'Pert PRO*, com radiação de Co ( $\text{CoK}\alpha$ ) na faixa de 4 a 60  $^{\circ}2\theta$ , em intervalos de 0,01  $^{\circ}2\theta$  a 1 passo  $\text{s}^{-1}$ , com tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A preparação das amostras foi realizada de acordo com o método especificado pela EMBRAPA (2017) por meio de montagem orientada de amostras dos pigmentos.

### 3.2.2.3. Morfologia<sup>25</sup>

A análise morfológica dos pigmentos foi realizada Microscopia Óptica (MO), por meio do microscópio petrográfico com luz transmitida da marca Leica, modelo DM2500M, e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), por meio do microscópio da marca Hitachi, modelo 3700N.

Para realizar as MOs, os pigmentos secos em estufa a temperatura de 100  $^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e moídos em almofariz de porcelana, foram diluídos em óleo de imersão e confinados entre duas lâminas de vidro.

E para realizar as MEVs, os pigmentos também secos em estufa a temperatura de 100  $^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e moídos em almofariz de porcelana, foram aplicados em superfícies adesivas de carbono aderidas aos porta-amostras (stubs) e em seguida revestidas com carbono.

---

<sup>25</sup> Análises realizadas no Laboratório Hercules, da Universidade de Évora – Portugal.

#### 3.2.2.4. Composição química<sup>26</sup>

As análises químicas qualitativas e semiquantitativas dos pigmentos foram realizadas por Espectroscopia de Raios-x por Dispersão de Energia (EDS) por meio de espectrômetro de raios-x da marca Bruker, modelo Xflash 5010SDD acoplado ao MEV da marca Hitachi, modelo 3700N. Para a realização das análises, os pigmentos secos em estufa a temperatura de 100 °C por 24 horas e moídos em almofariz de porcelana, foram aplicados em superfícies adesivas de carbono aderidas aos porta-amostras (stubs) e em seguida revestidas com carbono.

#### 3.2.2.5. Colorimetria<sup>27</sup>

No sistema de coordenadas do espaço de cor tridimensional CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$ , definidas pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) em 1976,  $a^*$  representa a componente cromática vermelha-verde,  $b^*$  a componente cromática amarela-azul e  $L^*$ , a luminosidade. Na representação gráfica num sistema de eixos cartesianos,  $a^*$  e  $b^*$  encontram-se no plano xy, enquanto  $L^*$ , acromático, se situa no eixo dos Z e varia de 0 a 100 (GIL, 2009 apud CHRISTMENT, 1994) representando o preto e o branco, respectivamente.

A medição das cores foi realizada por meio de espectrômetro de fluorescência de raios-x da marca Bruker, modelo tracer III/IV SD. Para tornar o método de medição da cor reprodutível e representativo, as amostras foram secas na estufa a 100 °C até atingirem uma massa constante e armazenadas em seguida em ambiente seco. Este procedimento foi realizado para evitar que as coordenadas CIE  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  fossem, eventualmente, afetadas por pequenas mudanças no teor de umidade. Em seguida, para uniformizar o aspecto superficial e a espessura da massa de pigmentos, as amostras foram inseridas em cilindro de metal com cerca de 1 mm de profundidade e comprimidas com

---

<sup>26</sup> Análises realizadas no Laboratório Hercules, da Universidade de Évora – Portugal.

<sup>27</sup> Análises realizadas no Laboratório Hercules, da Universidade de Évora – Portugal.

auxílio de uma prensa hidráulica. Desta forma, foram obtidas superfícies planas comparáveis com uma área de, aproximadamente, 1 cm<sup>2</sup>.

#### 3.2.2.6. Refletância<sup>28</sup>

Conforme Pereira et al. (2015) apud ABNT (2005), a refletância à radiação solar é definida como o quociente da taxa de radiação solar refletida por uma superfície pela taxa de radiação solar incidente sobre esta mesma superfície. Da mesma forma, a absorvância à radiação solar corresponde ao quociente da taxa de radiação solar absorvida por uma superfície pela taxa de radiação solar incidente sobre esta mesma superfície.

A medição da refletância dos pigmentos foi realizada conforme a norma ASTM C1549 – 9 (ASTM, 2009), que apresenta um método de determinação da refletância solar utilizando um espectrofotômetro solar portátil.

### 3.3. As tintas: formulação e produção

As tintas foram produzidas com os três componentes fundamentais (pigmento, ligante e diluente) e um aditivo, empregado com o objetivo de avaliar o seu efeito sobre a resistência das tintas à umidade. Para tanto, foram usados os pigmentos GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA, obtidos respectivamente dos solos 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 7; emulsão de poliacetato de vinila (PVAc) da marca Cascorez, categoria Universal, como ligante; água como diluente; e óleo de linhaça da marca Corfix como aditivo.

#### 3.3.1. Formulação das tintas

As formulações foram definidas conforme experimento fatorial 7 x 3 x 2 sem repetições, resultando em 42 amostras de tinta seis amostras de tinta (Tabela 4).

---

<sup>28</sup> Análises realizadas pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

As proporções do ligante PVAc adotadas foram de 20%, 40% e 60% em massa seca<sup>29</sup> calculadas em relação à massa de pigmento presente em cada suspensão (Tabela 4). Os teores de ligante finais foram da ordem de 5 a 15%, calculados em função do volume total de tinta, atendendo aos limites usuais aplicados em tintas látex PVAc (Silva e Uemoto, 2005).

PIGMENTO	TINTA	LIGANTE (%)	ÓLEO DE LINHAÇA (%)	ÁGUA
GMD	GMD20	20	0	Variável
	GMD20OL		5	
	GMD40	40	0	
	GMD40OL		5	
	GMD60	60	0	
	GMD60OL		5	
AAC	AAC20	20	0	
	AAC20OL		5	
	AAC40	40	0	
	AAC40OL		5	
	AAC60	60	0	
	AAC60OL		5	
AAD	AAD20	20	0	
	AAD20OL		5	
	AAD40	40	0	
	AAD40OL		5	
	AAD60	60	0	
	AAD60OL		5	
LAD	LAD20	20	0	
	LAD20OL		5	
	LAD40	40	0	
	LAD40OL		5	
	LAD60	60	0	
	LAD60OL		5	
LVD	LVD20	20	0	
	LVD20OL		5	
	LVD40	40	0	
	LVD40OL		5	
	LVD60	60	0	
	LVD60OL		5	
LVH	LVH20	20	0	
	LVH20OL		5	
	LVH40	40	0	
	LVH40OL		5	
	LVH60	60	0	
	LVH60OL		5	
LVA	LVA20	20	0	
	LVA20OL		5	
	LVA40	40	0	
	LVA40OL		5	
	LVA60	60	0	
	LVA60OL		5	

Tabela 4 – Identificações e formulações das 42 tintas.

<sup>29</sup> A emulsão de PVAc da marca Cascorez apresenta teor de sólidos de aproximadamente 50%.

Estas proporções foram definidas de acordo com pesquisa realizada anteriormente (CARDOSO, 2015), sem recorrer, portanto, ao ensaio da absorção de óleo (ASTM, 2016) para o cálculo da PVC (Concentração Volumétrica de Pigmento) pois, devido à heterogeneidade dos pigmentos, as tentativas de cálculo produziram resultados extremamente discrepantes. Todavia, a PVC foi calculada a posteriori<sup>30</sup>.

As proporções de diluente variaram em função das características dos pigmentos e das formulações das tintas, não sendo possível, portanto, defini-las a priori. Estas proporções foram determinadas pela viscosidade, conforme item 3.2.1. E a proporção de óleo de linhaça definida foi de 5% da massa de pigmento presente em cada amostra de tinta, conforme recomendação de Weismann e Bryce (2009).

As identificações das amostras formuladas referem-se aos pigmentos (GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA), às proporções de ligante (20, 40 e 60%) e à adição de óleo de linhaça (OL).

### 3.3.2. Produção das tintas

O processo de produção constou das seguintes etapas:

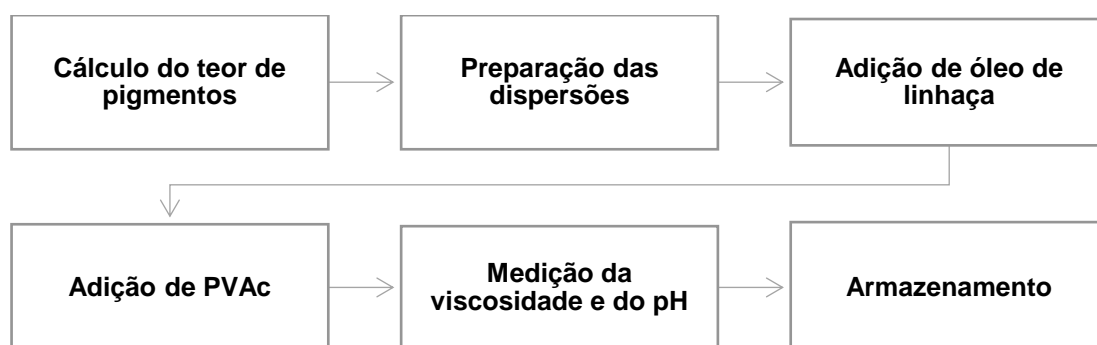


Figura 36 – Processo de produção das tintas.

- a. Cálculo do teor de pigmentos (Embrapa, 2017): foram retiradas três alíquotas de cada dispersão após homogeneização com misturador

<sup>30</sup> Equação 1, item 2.3.1.

helicoidal acoplado em furadeira pelo prazo de 10 minutos; em seguida, as alíquotas foram pesadas, levadas à estufa à 105 °C por 24 horas e novamente pesadas, para assim calcular o teor de pigmentos presente em cada dispersão.

- b. Preparação das dispersões: cada dispersão foi novamente homogeneizada com o uso de misturador helicoidal acoplado em furadeira pelo prazo de 10 minutos; em seguida, foi retirada de cada dispersão uma amostra de aproximadamente 800 ml, que foi submetida à nova agitação com o disco cowles acoplado em agitador de bancada à 1500 rpm pelo tempo de 15 minutos, com o objetivo impedir a formação de agregados<sup>31</sup>.
- c. Adição de óleo de linhaça: a massa de óleo de linhaça, correspondente a 5% da massa de pigmentos presente em cada dispersão, foi adicionada e misturada com o disco cowles acoplado em agitador de bancada à 1500 rpm pelo tempo de 10 minutos.
- d. Adição de PVAc: as respectivas dosagens de PVAc foram calculadas em função da massa de pigmentos presente em cada dispersão e adicionadas gradualmente, com o agitador de bancada equipado com o disco cowles em pleno funcionamento, a 500 rpm, pelo tempo de 15 minutos.
- e. Medição da viscosidade: ao final da mistura da dispersão de pigmentos com a emulsão de PVAc, foi realizada a medição da viscosidade com o viscosímetro tipo copo Ford, equipado com orifício nº4, sendo a viscosidade considerada aceitável quando o tempo de passagem pelo orifício estava compreendido entre 14 e 16 segundos. Nos casos em que a viscosidade não correspondeu ao especificado, foram realizados ajustes até se alcançar a viscosidade ideal<sup>32</sup>.

---

<sup>31</sup> Para o caso das tintas sem adição de óleo de linhaça, segue-se desta etapa diretamente para a etapa d. (Adição de PVAc).

<sup>32</sup> A viscosidade ideal foi definida por meio de testes preliminares, nos quais foi avaliada a aplicabilidade das tintas por meio de rolos e pincéis, sendo considerada adequada aquela que resultava em tintas com cobertura homogênea sem escorrimentos excessivos ou a formação pinturas muito espessas. Os ajustes realizados consistiram da adição ou supressão de diluente (água) das formulações.



Figura 37 - Produção das tintas.

- f. Medição do pH: a última etapa consistiu da medição do pH para fins de interpretação dos resultados obtidos das análises de desempenho das tintas, sendo este um fator determinante do processo de polimerização do PVAc.
- g. Armazenamento: as tintas foram armazenadas em dois recipientes com volume de 500 ml cada, sendo uma amostra destinada à avaliação do desempenho conforme a NBR 15079 (ABNT, 2011) e outra à avaliação da resistência ao intemperismo natural.

As formulações finais das tintas estão apresentadas no Apêndice 1, junto aos Teores de Sólidos (TS) e Concentrações Volumétricas de Pigmento (PVC).

### **3.4. Aplicação das tintas e caracterização das pinturas**

A tinta é o material fluido composto por pigmento, ligante e diluente. Após a aplicação, seus componentes voláteis evaporam, restando uma camada composta basicamente por pigmento e ligante, chamada doravante de pintura.

### 3.4.1. Aplicação das tintas

Para a avaliação do desempenho quanto ao intemperismo natural, as tintas foram aplicadas sobre substratos de argamassa à base de cimento, cal e areia, nas proporções de 1:2:8, moldados em molduras de madeira com dimensões internas de 20 x 40 cm reforçadas internamente com tela metálica fixada com pregos para evitar eventuais deslocamentos (Figura 38). A aplicação foi realizada após o prazo de cura<sup>33</sup> das argamassas, de acordo com os procedimentos referentes à preparação dos corpos de prova indicados pela ABNT (2012), limitando a três, no entanto, o número de demãos<sup>34</sup>.



Figura 38 - Aplicação de tinta sobre o substrato de argamassa emoldurado.

Para a avaliação do poder de cobertura, as tintas foram aplicadas por meio de um rolo de nylon sobre cartelas padronizadas (Figura 39), efetuando-se a medida das intensidades de luz refletidas até alcançar a razão de contraste de 98,5%, dependendo, para tanto, da aplicação de várias demãos se necessário, conforme ABNT (2012).

---

<sup>33</sup> A cura é um conjunto de medidas com a finalidade de evitar a evaporação prematura da água necessária à hidratação do cimento (PETRUCCI, 1978).

<sup>34</sup> Este foi o menor número de demãos necessário para cobrir a superfície de acordo com testes preliminares realizados com todas as amostras de tintas.

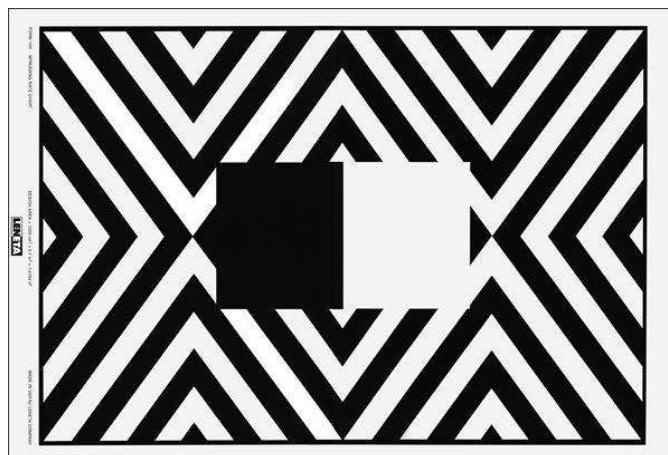


Figura 39 - Cartela Leneta 12H. Fonte: <http://opacity.leneta.com/item/all-categories/form-12h-spreading-rate-chart/12h?plpver=10>. Acesso em 12 de dezembro de 2018. Dimensões: 286 x 438 mm.

E, para a avaliação da resistência à abrasão, as tintas foram aplicadas por meio de extensor no sentido longitudinal da placa de PVC (Figura 40) com tempo de extensão de 3 a 5 segundos, conforme ABNT (2004).

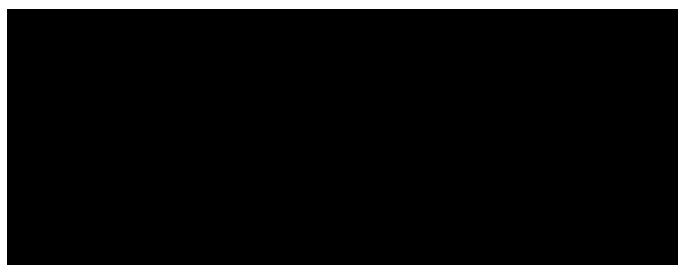


Figura 40 - Placa de PVC Leneta P121-10N. Fonte: <http://opacity.leneta.com/item/all-categories/leneta-scrub-test-panels/p121-10n>. Acesso em 12 de dezembro de 2018. Dimensões: 165 x 432 mm.

#### 3.4.2. Caracterização das pinturas<sup>35</sup>

A rugosidade, a cor, a microestrutura, a espessura e a composição química das 42 pinturas produzidas foram analisadas por meio de fotografias macro, MO e MEV/EDS. A Concentração Volumétrica de Pigmento (PVC) e o

<sup>35</sup> Análises realizadas no Laboratório Hercules, da Universidade de Évora – Portugal.

Teor de Pigmentos (TP) foram calculados de acordo com os dados expressos no Apêndice 1.

#### 3.4.2.1. Concentração Volumétrica de Pigmento (PVC) e Teor de Pigmentos (TP)

A PVC foi calculada de acordo com a Equação 1 após a produção das tintas, com base nas formulações finais (Apêndice 1). E o TP foi calculado com base nas formulações finais das tintas (Apêndice 1).

#### 3.4.2.2. Rugosidade da superfície

Para a avaliação da rugosidade, as pinturas aplicadas sobre cartela Leneta 12H foram iluminadas com luz rasante e fotografadas por meio de câmera fotográfica da marca Nikon, modelo D5200, equipada com lente macro de 60 mm, fixada em suporte rígido com regulagem de altura.

#### 3.4.2.3. Colorimetria

A medição das cores foi realizada sobre as pinturas aplicadas em substrato de argamassa por meio de espectrômetro de fluorescência de raios-x da marca Bruker, modelo tracer III/IV SD, sendo os dados gerados de acordo o espaço de cor CIELAB. Para tornar o método de medição da cor reproduzível e representativo, as amostras das 42 pinturas foram secas na estufa a 100 °C até atingirem uma massa constante e armazenadas em seguida em ambiente seco. Este procedimento foi realizado para evitar que as coordenadas  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  pudessem ser, eventualmente, afetadas por pequenas mudanças no teor de umidade.

#### 3.4.2.4. Espessura

A espessura foi obtida dos cortes estratigráficos das pinturas aplicadas sobre substrato de argamassa por meio de microscópio óptico da marca Leica,

modelo M205C, equipado com câmera e software para medição dos elementos de interesse. As medidas foram feitas em três diferentes pontos de cada corte estratigráfico, dos quais foi obtida a média de espessura. As espessuras foram medidas nos cortes estratigráficos devido ao número limitado de demãos aplicadas nesse caso, que se restringiu a três, o que permite a comparação das pinturas em condições similares.

#### 3.4.2.5. Microestrutura das superfícies e dos cortes estratigráficos por microscopia óptica

A microestrutura das superfícies e dos cortes estratigráficos das pinturas aplicadas sobre substrato de argamassa foram analisadas por meio de microscópio óptico da marca Leica, modelo M205C, equipado com câmera e software para processamento de imagens.

#### 3.4.2.6. Microestrutura das superfícies e dos cortes estratigráficos por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-x por Dispersão de Energia

As análises foram realizadas por MEV/EDS, por meio do microscópio eletrônico de varredura da marca Hitachi, modelo 3700N, equipado com espectrômetro de raios-x da marca Bruker, modelo Xflash 5010SDD. Para tanto, foram selecionadas sete pinturas, sendo uma produzida com cada pigmento.

Estas análises foram realizadas apenas em pinturas produzidas sem adições de óleo de linhaça e com base nos extremos de desempenho apresentados quanto aos requisitos resistência à abrasão e poder de cobertura, a fim de relacionar as características das superfícies e das estratigrafias com o desempenho alcançado.

Para a análise dos cortes estratigráficos, foram retirados fragmentos da ordem de 1 cm<sup>2</sup> das pinturas aplicadas sobre substratos de argamassa, que foram em seguida embutidos em resina epóxi. Destes corpos de prova foram obtidas as imagens por MEV/EDS. Já para a análise das superfícies, foram

retirados fragmentos da ordem de 1 cm<sup>2</sup> das cartelas Leneta 12 H, que foram aplicados em suportes adesivos de carbono aderidos aos porta-amostras (stubs) e, em seguida, revestidos com carbono. Destes corpos de prova foram obtidas apenas imagens das superfícies por MEV.

### **3.5. As pinturas: avaliação do desempenho**

No presente estudo, optou-se por realizar os ensaios para avaliação da resistência ao intemperismo natural e à abrasão úmida para compreender os efeitos de diferentes agentes sobre as pinturas e suas relações com as características dos pigmentos.

A inclusão do óleo de linhaça às formulações de metade das tintas foi motivada, portanto, pela possibilidade de aumentar a resistência das pinturas produzidos com PVAc (ou seja, ao látex) e pigmentos obtidos de solos aos agentes externos, principalmente a umidade.

Além do desempenho quanto aos agentes ambientais (intemperismo natural) e às propriedades físicas e mecânicas (resistência à abrasão úmida), as pinturas foram analisadas quanto às suas propriedades ópticas por meio do ensaio de avaliação do poder de cobertura seca, que tem como medida a área sobre a qual uma certa quantidade de tinta pode ser espalhada sem perder sua opacidade, ou a espessura mínima da camada que é necessária para ocultar um substrato (HERBST e HUNGER, 2004).

#### **3.5.1. Resistência ao intemperismo natural**

Os testes de resistência ao intemperismo natural são realizados expondo-se o material a ser testado a condições ambientais não controladas, sendo uma parte extremamente importante do processo de avaliação do desempenho dos materiais, pois todos eles deterioram-se naturalmente, sendo a taxa e a extensão da deterioração dependentes de suas características e da severidade das condições de exposição.

O método empregado neste estudo baseou-se na norma ASTM G7/G7M (2013), que especifica os procedimentos para a realização de ensaios de exposição atmosférica de materiais não metálicos.

Para a realização do ensaio, foi construída uma estrutura de madeira (rack) para a exposição das amostras (Figura 41), observando-se a recomendação de evitar qualquer tipo de contaminação, como a das amostras posicionadas nas fileiras inferiores pelas posicionadas nas superiores, ou contaminações provenientes do solo. No primeiro caso, foi instalada uma calha metálica para escoar tanto do excesso de água quanto de materiais particulados e, no segundo caso, a fileira mais baixa foi instalada a 0,45 m da superfície<sup>36</sup>, como estabelece a norma ASTM G7/G7M.



Figura 41 - Estruturas para realização do teste de resistência ao intemperismo natural. Legenda: A. Pinturas expostas ao intemperismo natural. B. Detalhe do rack para fixação e exposição das placas de argamassa ao intemperismo natural.

A calha metálica está integrada a uma estrutura de proteção da metade superior de cada pintura, com o objetivo de facilitar a comparação dos efeitos do intemperismo sobre as partes exposta e a protegida ao fim do prazo de exposição ao intemperismo natural.

Quanto à exposição, foi garantida a ausência de projeções de sombra sobre as superfícies para ângulos de elevação do sol superiores a 20°; exposição

<sup>36</sup> Os racks foram instalados sobre a cobertura (laje de concreto armado) do edifício sede do Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas da Universidade Federal de Viçosa.

de todas as pinturas às mesmas condições atmosféricas; orientação para o norte, de modo a garantir a máxima incidência solar sobre as pinturas; e inclinação de 70° em relação a horizontal, para também avaliar o efeito do escoamento da água sobre a superfície das pinturas.

As pinturas foram expostas ao intemperismo por 24 meses, sendo monitoradas semanalmente nos primeiros 12 meses com o objetivo de registrar as anomalias desde o seu surgimento, em função da temperatura, da radiação, da umidade e da precipitação, registradas por estação meteorológica instalada nas proximidades do local de exposição. O registro final foi realizado ao término dos 24 meses de exposição, sendo os danos ocorridos entre o período de 12 e 24 meses comparados com os dos 12 primeiros meses.

A medição da área degradada durante o período de exposição ao intemperismo natural foi feita a partir da vetorização dos espaços com extremos de contraste, que indicam ora a parte da pintura que permaneceu aderida ao substrato, ora a superfície do substrato, sendo os resultados apresentados em porcentagem.

### 3.5.2. Poder de cobertura da tinta seca e resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva

A NBR 15079 estabelece os requisitos e critérios mínimos (Tabela 5) para os três níveis de desempenho das tintas látex nas cores claras<sup>37</sup> (econômica, standard fosca, premium fosca), quando utilizadas como acabamento em paredes, muros ou fachadas de edificações não industriais. No entanto, entre as tintas analisadas neste estudo, apenas aquelas produzidas com o pigmento 1 atendem à condição estabelecida pela norma, ou seja, o fator  $L^* \geq 87$ . Portanto, na ausência de normas específicas para a avaliação do desempenho de tintas látex nas cores escuras, optou-se por usar os mesmos métodos indicados para as cores claras.

---

<sup>37</sup> Uma cor clara, nos termos da NBR 15079, é aquela que apresenta valor da coordenada  $L^*$  do sistema de cores  $L^*$ ,  $a^*b^*$ , igual ou superior a 87 ( $L^* \geq 87$ ). A coordenada  $L^*$  de luminosidade, para um dado iluminante-padrão, refere-se ao nível entre escuro e claro, indo do preto ( $L^* = 0$ ) ao branco ( $L^* = 100$ ), cuja medida deve ser feita por um espectrofotômetro de colorimetria (ABNT, 2011).

REQUISITO	UNIDADE	LIMITES MÍNIMOS DOS REQUISITOS		
		Tinta látex econômica	Tinta látex standard fosca	Tinta látex premium fosca
Poder de cobertura de tinta seca	m <sup>2</sup> /L	4,0	5,0	6,0
Poder de cobertura de tinta úmida <sup>38</sup>	%	55,0	85,0	90,0
Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva	Ciclos	100	-	-
Resistência à abrasão úmida com pasta abrasiva	Ciclos	-	40	100

Tabela 5 - Requisitos e limites mínimos de desempenho. Legenda: Fonte: ABNT, 2011, p.3.

Ela também estabelece os requisitos mínimos para o menor nível de desempenho de uma tinta látex econômica, independentemente do tipo de acabamento proporcionado (ABNT, 2011).

A tinta látex econômica apresenta o menor nível de desempenho de uma tinta látex, independentemente do tipo de acabamento proporcionado (fosco, acetinado, semi-brilho ou qualquer outra denominação), indicada exclusivamente para o ambiente interior. Já as tintas standard e premium são tintas foscas, indicadas para ambientes interiores e/ou exteriores (ABNT, 2011).

A NBR14942 apresenta o método para avaliação do poder de cobertura da pintura, que consiste do cálculo da área máxima aplicada, em metros quadrados por unidade de volume, que apresente razão de contraste de 98,5%. A razão de contraste é o quociente das intensidades de luz refletidas pela tinta aplicada sobre uma superfície branca e outra preta (Figura 39), sendo a luz emitida e captada por um espectrofotômetro (ABNT, 2012).

A resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva (ABNT, 2004) é a capacidade que uma pintura possui de resistir ao desgaste mecânico provocado por escovação realizada pela máquina de lavabilidade (Figura 42).

<sup>38</sup> Neste estudo, buscou-se atender aos limites mínimos de desempenho estabelecidos para tintas da categoria látex econômica, excluindo-se o requisito poder de cobertura de tinta úmida, considerado desnecessário para o desenvolvimento de uma tecnologia social.

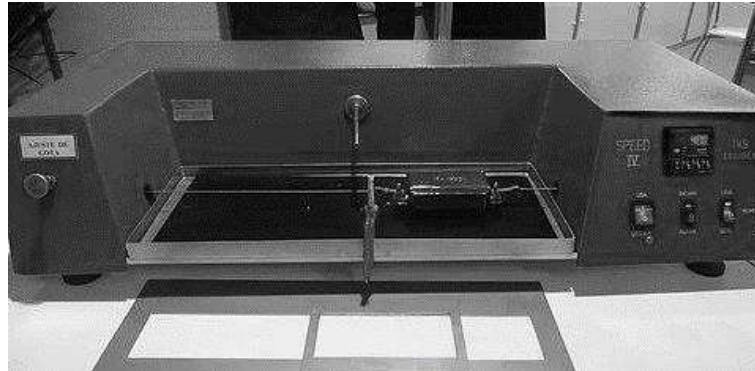


Figura 42 - Máquina de lavabilidade. Fonte: <https://www.tkberichsen.com/product-page/aparelho-para-teste-de-abras%C3%A3o-%C3%BAmida-e-seca-lavabilidade-modelo-speed-iv>. Acesso em: 17 de dezembro de 2019.

Para realizar o ensaio, a tinta é aplicada sobre uma placa de PVC de cor preta (Figura 39) conforme procedimentos determinados pela NBR 15078. A máquina de lavabilidade realiza a escovação enquanto uma solução detergente é gotejada, sendo a resistência à abrasão medida em ciclos.

Este parâmetro, também chamado de "lavabilidade" ou "resistência à lavagem" foi desenvolvido para tintas látex para revestimento de superfícies internas, mas pode ser aplicado a revestimentos de quase qualquer tipo (ASHTON, 1995).

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Os resultados serão apresentados em três sessões, sendo a primeira dedicada à caracterização dos pigmentos, a segunda à caracterização das pinturas e terceira à avaliação do desempenho das pinturas.

A caracterização dos pigmentos foi realizada quanto às propriedades físicas, mineralógicas, químicas e ópticas, com o objetivo de comprovar a diversidade de composições e seus efeitos sobre as características e o desempenho das pinturas. A caracterização das pinturas foi realizada quanto às propriedades físicas, químicas e ópticas, com o objetivo de conhecer as características dos filmes formados após a secagem da tinta sobre diferentes substratos. E a avaliação do desempenho, realizada quanto às propriedades mecânicas e ópticas, teve como objetivo compreender os efeitos das características dos pigmentos sobre o comportamento das pinturas.

### **4.1. Caracterização dos pigmentos**

As características dos pigmentos inorgânicos naturais são, ao contrário dos sintéticos, as de uma composição heterogênea de partículas com diferentes tamanhos, formas, cores e propriedades químicas, conforme resultados apresentados a seguir.

#### **4.1.1. Composição granulométrica, densidade de partículas e superfície específica**

O tamanho, a densidade e a superfície específica das partículas que compõem os pigmentos relacionam-se às propriedades mecânicas e ópticas das pinturas e são, portanto, fatores determinantes do desempenho.

A partir da análise da Tabela 6, percebe-se em todos os casos a presença da fração areia fina que, apesar de indesejável, passa pela trama de 0,177 mm de abertura (80 mesh ASTM) durante o processo de preparação. Considerando-se a dimensão de uma tecnologia social, esta é uma situação intrínseca ao processo de produção em condições não controladas.

P**	COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA*				DP (g/cm <sup>3</sup> )	SE (m <sup>2</sup> /g)
	Areia fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	Classificação textural		
GMD	12,9	54,6	32,5	Franco-Argilo-Siltosa	2,50	19,45
AAC	5,6	3,2	91,2	Muito Argilosa	2,53	43,73
AAD	2,8	38,3	58,9	Argila	2,38	47,89
LAD	5,9	4,5	89,6	Muito Argilosa	2,47	57,46
LVD	16,6	77,3	6,1	Franco-Siltosa	2,38	22,98
LVH	1,3	7,7	91,0	Muito Argilosa	2,41	44,84
LVA	4,2	34,5	61,3	Muito Argilosa	2,56	61,34

Tabela 6 - Composição granulométrica, densidade de partículas e superfície específica dos pigmentos. Legenda: \* Sem adição de NaOH; \*\*Pigmento; DP (Densidade de Partículas); SE (Superfície Específica).

A areia fina e o silte são predominantes nos pigmentos GMD e LVD, que são também os que apresentam as menores superfícies específicas em contraposição aos demais pigmentos, com predominância da fração argila.

O método empregado na análise da composição granulométrica dos pigmentos (Embrapa, 2017), baseia-se na dispersão química das partículas por meio da adição de NaOH, considerando que solos tropicais são altamente floculados. Solos com essas características podem apresentar dificuldade na dispersão, com suas partículas permanecendo do tamanho de silte ou até de areia fina (DONAGEMMA et al., 2003; VITORINO et al., 2003; CORÁ et al., 2009).

A elevação do pH promovida pelo NaOH cria cargas negativas que são responsáveis pela dispersão das partículas primárias. Sem isso, os teores de silte e argila seriam, respectivamente, superestimados e subestimados.

No entanto, considerando que o método de preparação dos pigmentos empregado nesta pesquisa se deu mecânica e não quimicamente, a composição granulométrica real dos pigmentos, ou seja, a que define o comportamento das tintas e pinturas, não corresponde aos resultados apresentados na Tabela 6.

Ao realizar a análise dos mesmos pigmentos sem adição de NaOH, ou seja, apenas por meio da agitação mecânica (Tabela 7), percebe-se em todos os casos a drástica redução da proporção de argila e, logo, o incremento das

frações mais grosseiras, o que demonstra a existência de agregados, mais ou menos estáveis a depender da mineralogia.

P**	COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA*				Classificação textural
	Areia grossa (%)	Areia fina (%)	Silte (%)	Argila (%)	
GMD	16,3	18,9	64,2	0,6	Franco-siltoso
AAC	23,3	11,5	7,6	57,6	Argila
AAD	1,0	6,1	92,3	0,6	Silte
LAD	13,1	16,5	70,3	0,1	Franco-siltoso
LVD	14,5	22,7	62,1	0,7	Franco-siltoso
LVH	7,3	15,6	21,8	55,3	Argila
LVA	6,0	22,2	71,3	0,5	Franco-siltoso

Tabela 7 - Composição granulométrica dos pigmentos. Legenda: \*Sem adição de NaOH; \*\*Pigmento.

Por outro lado, ao realizar a análise sem adicionar o dispersante químico (NaOH), os pigmentos com maiores tendências à floculação já estarão floculados ao momento da pipetagem, assim também gerando resultados incompatíveis com o que ocorre nas tintas e pinturas.

Portanto, as comparações entre os desempenhos das pinturas e as composições granulométricas dos pigmentos se apoiarão tanto nos resultados apresentados nas Tabelas 6 e 7 quanto nas características específicas das classes dos solos dos quais foram obtidos os pigmentos (Item 3.1).

E, quanto à densidade de partículas, não são observadas discrepâncias acentuadas entre os pigmentos, sendo este, portanto, um fator irrelevante para fins de comparação dos pigmentos e das pinturas produzidas com os respectivos pigmentos. No entanto, é por meio deste dado que se calcula o volume dos pigmentos de forma mais precisa e, logo, a PVC, fator importante para a caracterização e avaliação do desempenho das pinturas.

#### 4.1.2. Mineralogia

Conforme os difratogramas (Figura 43), comprova-se a diversidade de feições mineralógicas dos pigmentos.

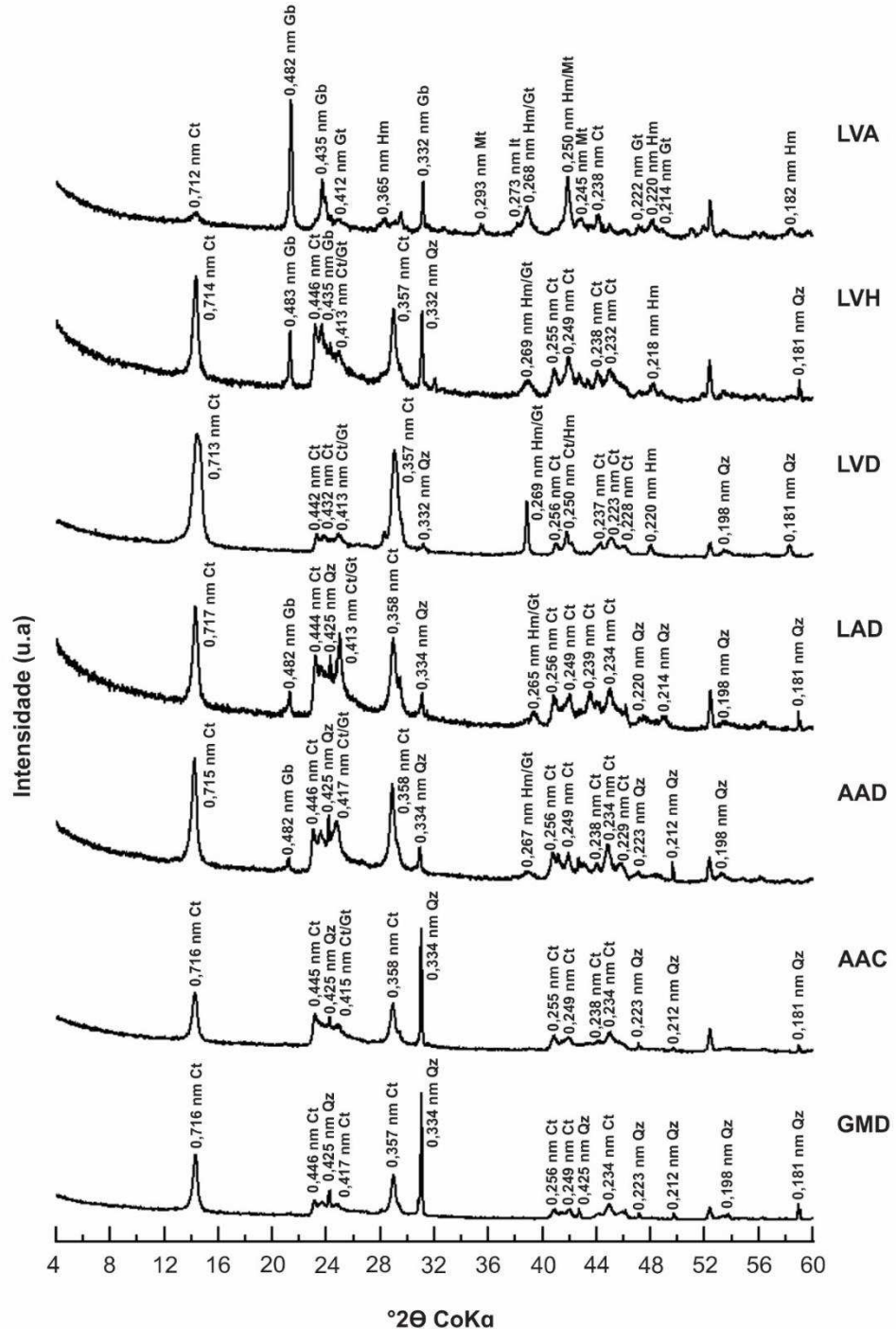


Figura 43 – Difratoimetrias de Raios-x dos pigmentos GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA. Legenda: Ct (Caulinita), Gb (Gibbsita), Gt (Goethita), Hm (Hematita), It (Ilmenita), Mt (Magnetita) e Qz (Quartzo).

### 4.1.3. Morfologia

A forma dos pigmentos, em conjunto com as composições granulométrica e mineralógica, determina o grau de empacotamento das partículas e, logo, as propriedades ópticas e mecânicas da pintura. Devido à heterogeneidade dos pigmentos obtidos de solos, uma grande diversidade de tamanhos e formas poder ser observada, assim como a presença de partículas primárias, agregados e aglomerados.

Nos solos, a caulinita ( $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ ) se apresenta na forma de lâminas submicroscópicas que ocorrem isoladamente com orientação aleatória, fazendo com que a matriz seja isotrópica, podendo estar agregada, formando domínios, ou depositada em superfícies, formando uma espécie de revestimento. Em muitos horizontes mais fortemente intemperizados, a caulinita normalmente forma massas vermiformes dentro de espaços de poros, ou pseudomorfos na superfície de muitos minerais, particularmente feldspatos e biotita. Quanto à cor, ela pode variar de incolor a amarelo pálido (KONTA, 1995).

O quartzo ( $SiO_2$ ) é provavelmente o mineral mais comum nos solos e ocorre principalmente como grãos incolores com formato irregular. Geralmente é derivado do material original, mas sob certas condições especializadas, o quartzo euédrico ou subédrico pode ocorrer como um mineral secundário (FITZPATRICK, 1984).

A hematita ( $\alpha - Fe_2O_3$ ) ocorre como grãos submicroscópicos muito pequenos e geralmente é um mineral secundário formado como resultado da alteração de outros minerais constituídos por ferro. É um constituinte comum da matriz de muitos solos tropicais e subtropicais e confere uma cor vermelha brilhante aos solos (podendo apresentar cor vermelho sangue quando em seções muito finas) (SCHWERTMANN, 1971).

A goethita ( $\alpha - FeO(OH)$ ) ocorre na forma de grãos submicroscópicos uniformemente distribuídos por toda a matriz, sendo geralmente formada pela lenta cristalização do hidróxido férrico dentro da matriz ou em superfícies alagadas contendo compostos de ferro dissolvidos. Sua cor pode variar de amarelo a marrom ou vermelho alaranjado, sendo frequentemente mascarada

pela presença de hematita ou, mais particularmente, pelo dióxido de manganês (SCHWERTMANN, 1971).

A hematita e a goethita são os óxidos de Fe mais difundidos nos solos e um pode se transformar em outro em função da atividade da água no solo, da temperatura e da mudança no regime de matéria orgânica. A atividade da água e a temperatura influenciam esta transformação por meio da hidratação ou desidratação, o que explica em parte a distribuição zonal de solos hematíticos (avermelhados) e não-hematíticos (castanhos amarelados goethíticos): as áreas úmidas e frias são geralmente livres de solos hematíticos, enquanto nas áreas mais quentes os solos avermelhados são comuns (SCHWERTMANN, 1985).

Quanto à matéria orgânica, em um clima mais frio e úmido, sua taxa de decomposição é mais lenta e, nessas condições, quantidades maiores de compostos orgânicos migram para o solo e dissolvem a hematita, reduzindo e/ou complexando o ferro. Quando este ferro é reprecipitado, o óxido recém-formado é geralmente goethita (SCHWERTMANN, 1971).

A gibbsita ( $Al(OH)_3$ ) encontra-se principalmente em ambientes intensamente intemperizados de áreas tropicais e subtropicais, onde sua frequência varia de ausente a dominante. Em alguns casos, é o componente principal da matriz, ocorrendo como cristais submicroscópicos incolores aleatoriamente orientados, fazendo com que a matriz seja isotrópica. Nos horizontes mais profundos, onde os minerais estão passando por uma hidrólise vigorosa, ocorre como cristais euédricos pseudo-hexagonais preenchendo cavidades, também incolores (FITZPATRICK, 1984).

A magnetita ( $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ ) ocorre como grãos irregulares únicos e está presente em quase todos os solos, apesar de sua frequência ser geralmente baixa. Sua cor é preta opaca, apresentando brilho metálico quando incidida por luz refletida. E a ilmenita ( $FeTiO_3$ ) está presente nos solos como grãos irregulares únicos, sendo derivada do material original. Sua frequência é geralmente baixa e sua cor é preta arroxeada (FITZPATRICK, 1984).

#### 4.1.3.1. Pigmento GMD

Na amostra do pigmento GMD (Figura 44) destacam-se partículas unitárias com vértices agudos e maiores dimensões que as demais, que podem corresponder à fragmentos de quartzo e feldspato nas frações areia e silte. Além disso, observa-se aglomerados de partículas de menor tamanho e formato laminar tanto isolados quanto depositados sobre partículas unitárias de maiores dimensões.

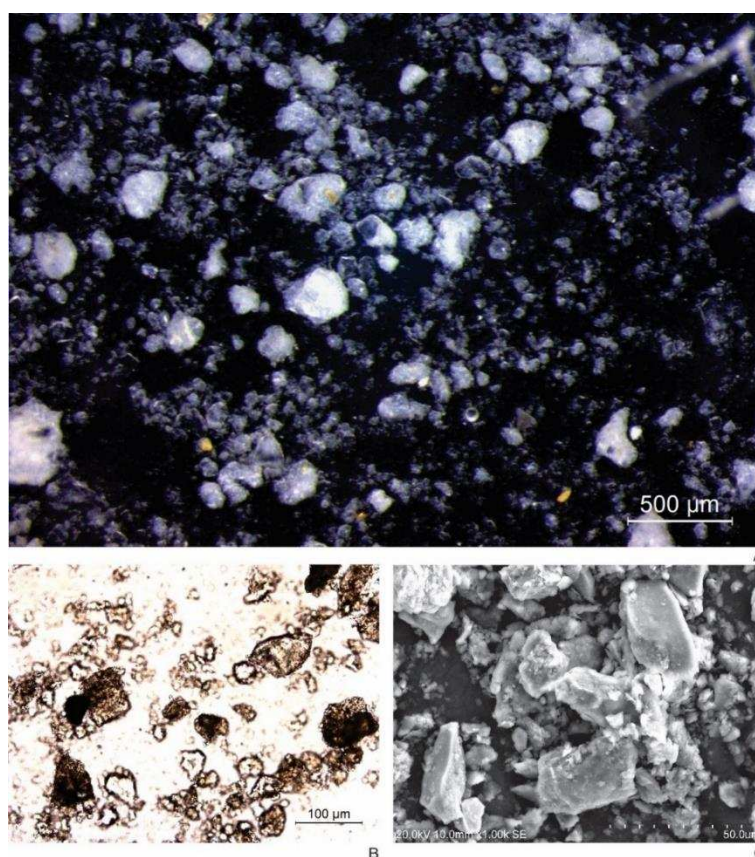


Figura 44 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento GMD. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.

Destaca-se a predominância de partículas de cor branca e translúcidas/incolores, que podem corresponder ao quartzo e à caulinita, respectivamente, assim como partículas dispersas com cor amarelada (Figura

44 A), que podem corresponder a goethita (EASTAUGH et al., 2008; CASTRO e COOPER, 2019).

#### 4.1.3.2. Pigmento AAC

Na amostra do pigmento AAC (Figura 45) observa-se principalmente agregados com formato arredondado, compostos por caulinita, quartzo, hematita e goethita, destacando-se a presença da goethita devido a predominância da coloração amarelada (Figura 45 A).

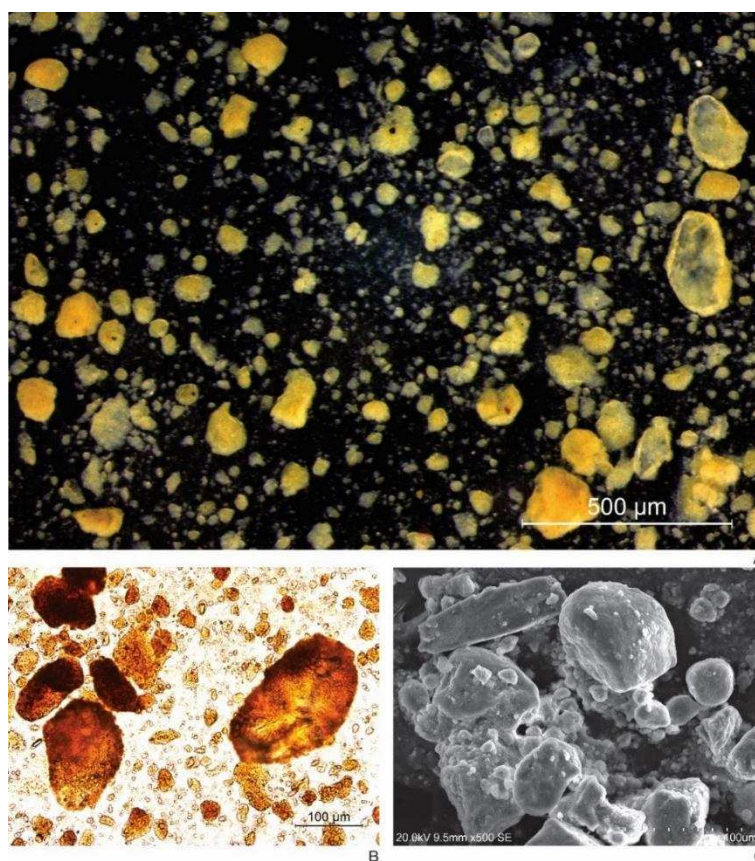


Figura 45 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento AAC. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.

Em menor grau, observa-se partículas unitárias com vértices agudos e cor esbranquiçada, que correspondem à fragmentos de quartzo nas frações areia e silte (EASTAUGH et al., 2008; CASTRO e COOPER, 2019).

#### 4.1.3.3. Pigmento AAD

A amostra do pigmento AAD (Figura 46) exibe, em menor grau, agregados com formato arredondado, compostos por caulinita, gibbsita, quartzo, goethita e hematita, destacando-se a presença da hematita devido à coloração avermelhada.

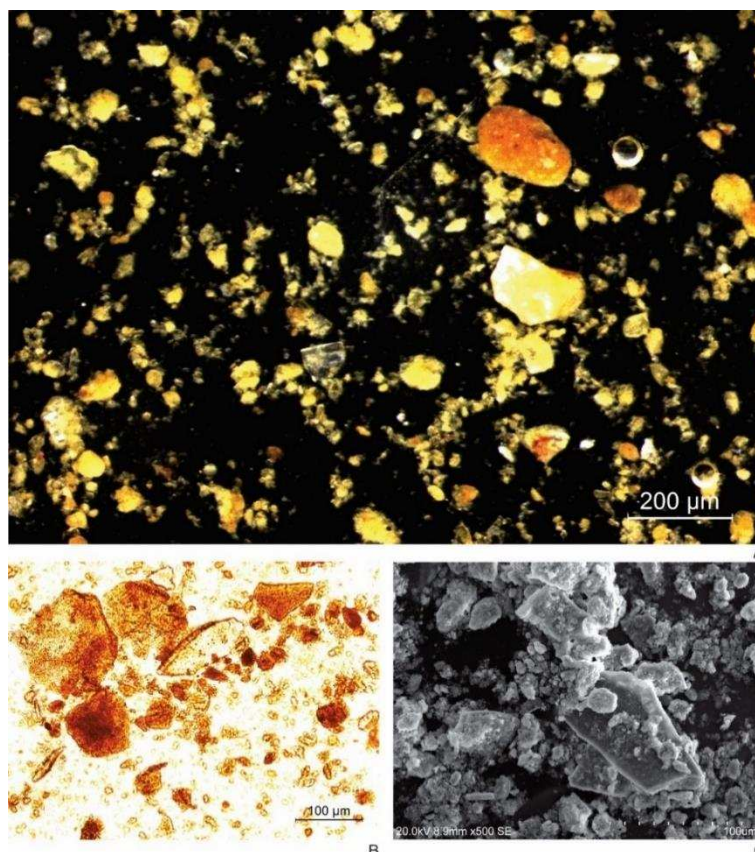


Figura 46 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento AAD. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.

E, em maior grau, agregados com forma arredondada/subangular e coloração amarelada, indicando a predominância da goethita. Também em maior grau, percebe-se partículas subangulares com coloração amarelada, que podem corresponder à fração silte do pigmento em questão. Além disso, observa-se partículas translúcidas/incolores que podem corresponder à caulinita e a gibbsita (EASTAUGH et al., 2008; CASTRO e COOPER, 2019).

#### 4.1.3.4. Pigmento LAD

A amostra do pigmento LAD (Figura 47) exhibe, principalmente, agregados de diversos tamanhos com formato arredondado/subangular, compostos caulinita, gibbsita, quartzo, hematita e goethita, com destaque para a goethita devido à sua coloração amarelada/alaranjada. Além disso, observa-se em menor grau agregados de menor tamanho, com forma arredondada e coloração avermelhada (Figura 47A), o que pode indicar a predominância da hematita em sua composição (EASTAUGH et al., 2008; CASTRO e COOPER, 2019).

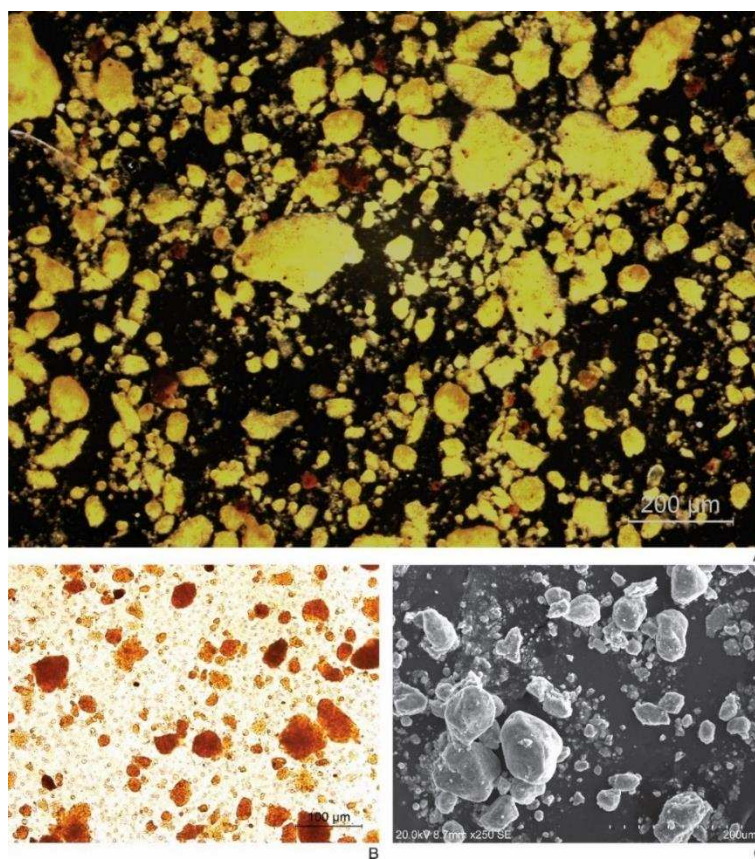


Figura 47 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento LAD. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.

#### 4.1.3.5. Pigmento LVD

Na amostra do pigmento LVD (Figura 48) destacam-se partículas unitárias com vértices agudos e maiores dimensões que as demais, que podem corresponder à fragmentos de quartzo e feldspato nas frações areia e silte. Também se observa partículas unitárias e agregados de partículas de menor tamanho com formatos laminar e nodular, que podem corresponder à caulinita, goethita e hematita recobrimdo as partículas angulares de maior tamanho na fração silte.

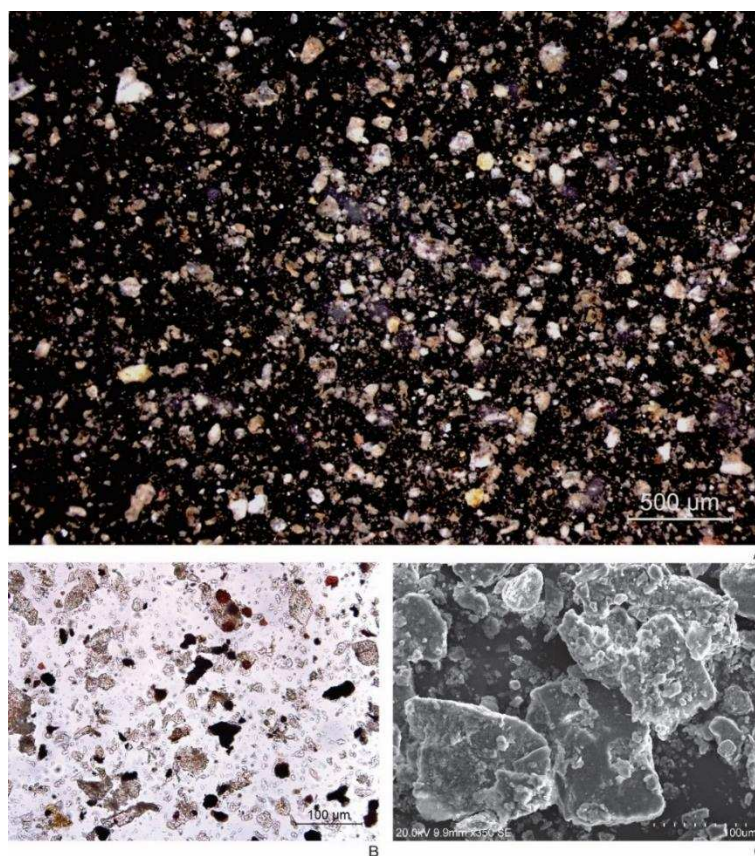


Figura 48 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento LVD. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.

Percebe-se que diversas cores compõem a amostra, como o vermelho (hematita), o amarelo (goethita), o branco (quartzo) e translúcidas/incolores (caulinita) (EASTAUGH et al., 2008; CASTRO e COOPER, 2019). No entanto, a

cor manifestada pelo pigmento em questão é a roxa. Conforme Schwertmann e Cornell (1991), cristais de hematita de até várias dezenas de nm são vermelhos brilhantes mas, à medida que o tamanho do cristal aumenta, o vermelho é gradualmente perdido e o componente azul do espectro aumenta, destacando-se a coloração roxa.

#### 4.1.3.6. Pigmento LVH

Na amostra do pigmento LVH (Figura 49), observa-se, principalmente, agregados com formato arredondado, compostos por caulinita, gibbsita, hematita e goethita. Em menor grau, observa-se partículas angulares e subangulares, que podem corresponder ao silte, recobertas por grumos compostos por hematita, devido à coloração avermelhada predominante (EASTAUGH et al., 2008; CASTRO e COOPER, 2019).

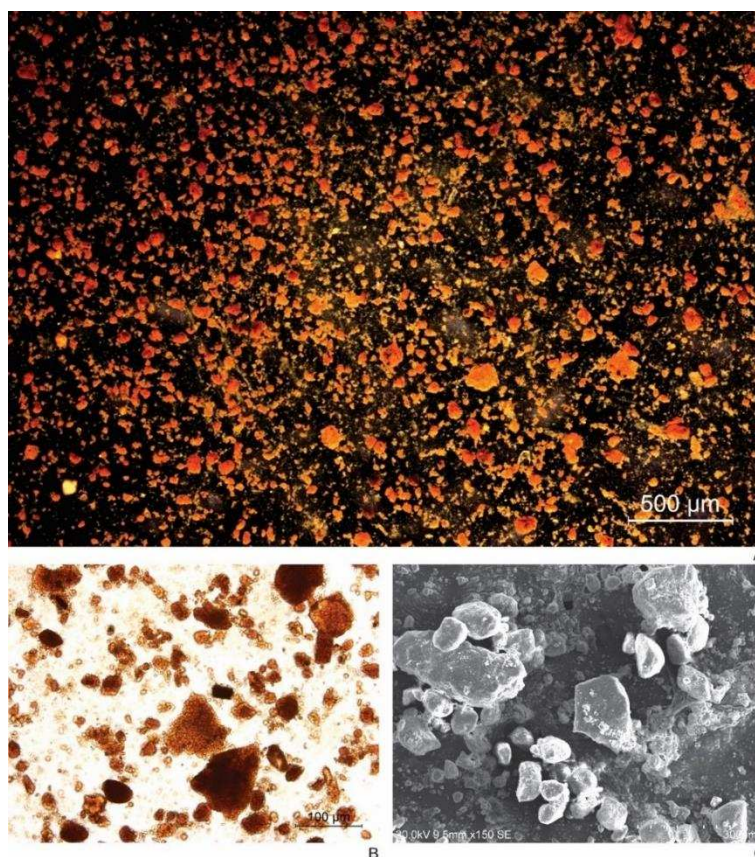


Figura 49 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento LVH. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.

#### 4.1.3.7. Pigmento LVA

Na amostra do pigmento LVA (Figura 50), observa-se, principalmente, agregados com formato grumoso (CASTRO e COOPER, 2019) com uma tendência aparente à aglomeração/aglutinação, que podem corresponder principalmente à hematita. Em menor grau, observa-se partículas subangulares que podem corresponder à magnetita ou a ilmenita (EASTAUGH et al., 2008;).

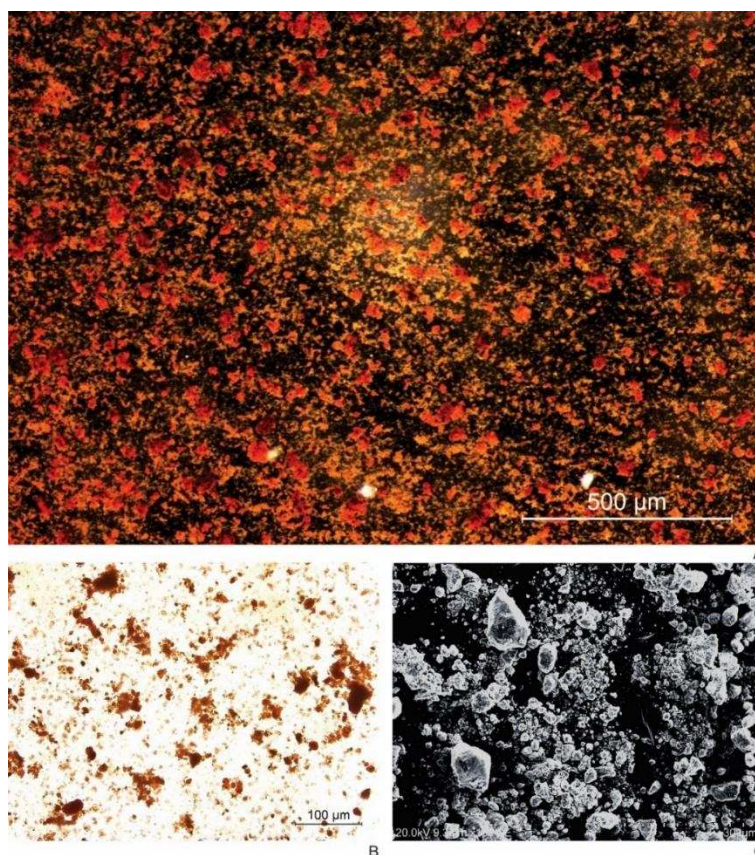


Figura 50 - Imagens obtidas por MO e MEV do pigmento LVA. Legenda: A: MO; B: MO com luz polarizada; C: MEV.

#### 4.1.4. Composição química

A análise por EDS foi realizada por meio de um MEV equipado com um espectrômetro de raios-x, que permite a avaliação química qualitativa e semi-quantitativa de materiais.

As Figuras 51 a 57 apresentam, respectivamente, a análise química qualitativa – na qual os elementos químicos constituintes da amostra são identificados por cores – a indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa e a composição química semi-quantitativa.

#### 4.1.4.1. Pigmento GMD

A análise semi-quantitativa dos pontos 1, 2 e 3 (Figura 51) da amostra de pintura produzida com o pigmento GMD indica a predominância dos elementos oxigênio, titânio, ferro, silício e alumínio, o que pode corresponder aos minerais ilmenita, quartzo e caulinita.

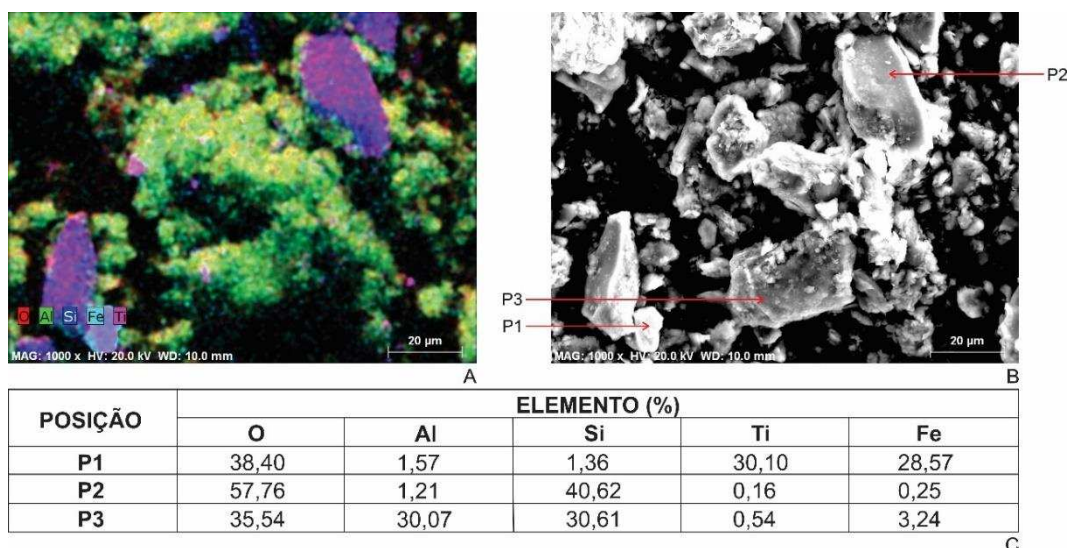


Figura 51 – MEV/EDS do pigmento GMD. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o oxigênio; em verde o alumínio; em azul escuro o silício; em azul claro o ferro; e em roxo o titânio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.1.4.2. Pigmento AAC

A análise semi-quantitativa dos pontos 1, 2 e 3 (Figura 52) da amostra de pintura produzida com o pigmento AAC indica a predominância dos elementos

oxigênio, alumínio e silício, o que pode corresponder aos minerais caulinita e quartzo. O ferro, na forma de hematita ou goethita, está indicado pela cor azul clara na imagem A, recobrendo a matriz de caulinita/quartzo.

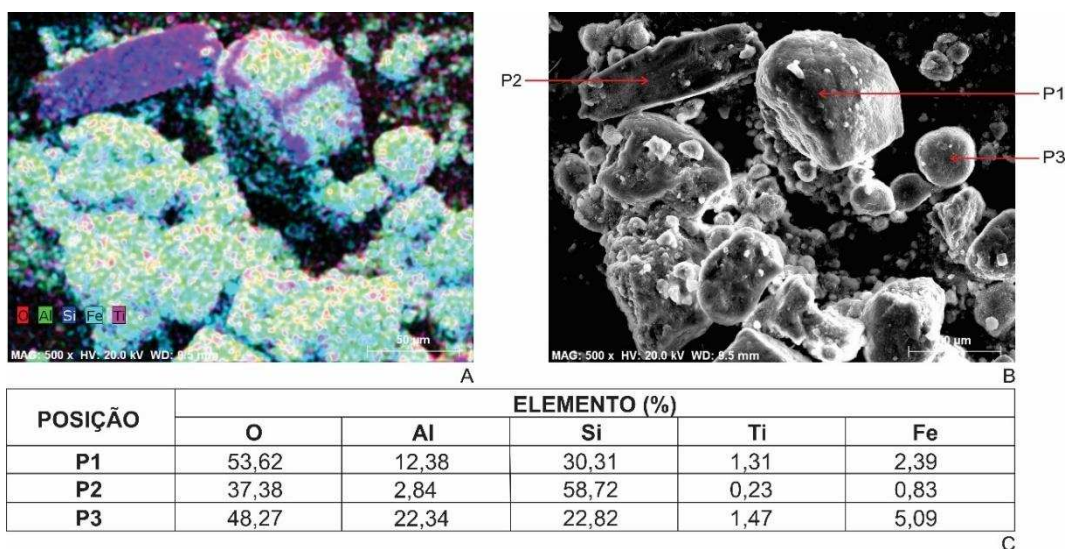


Figura 52 – MEV/EDS do pigmento AAC. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o oxigênio; em verde o alumínio; em azul escuro o silício; em azul claro o ferro; e em roxo o titânio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.1.4.3. Pigmento AAD

A análise semi-quantitativa dos pontos 1, 2 e 3 (Figura 53) da amostra de pintura produzida com o pigmento AAD indica a predominância dos elementos oxigênio, titânio, alumínio e silício, o que pode corresponder à ilmenita, caulinita, gibbsita e quartzo. O ferro, na forma de hematita ou goethita, está indicado pela cor verde na imagem A, disperso em a matriz de caulinita/gibbsita/quartzo.

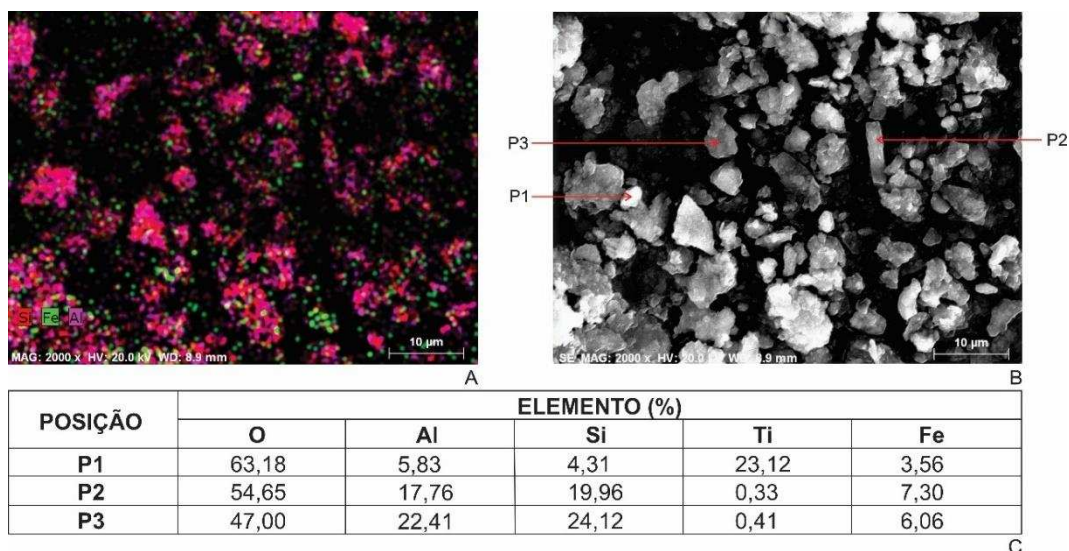


Figura 53 – MEV/EDS do pigmento AAD. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o silício; em verde o ferro; e em roxo o alumínio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.1.4.4. Pigmento LAD

A análise semi-quantitativa dos pontos 1 e 2 (Figura 54) da amostra de pintura produzida com o pigmento LAD indica a predominância dos elementos oxigênio, titânio, ferro, alumínio e silício, e, o que pode corresponder aos minerais ilmenita, caulinita, gibbsita e quartzo. O ferro, na forma de hematita ou goethita, está indicado pela cor verde na imagem A, recobrando a matriz de caulinita/gibbsita/quartzo.

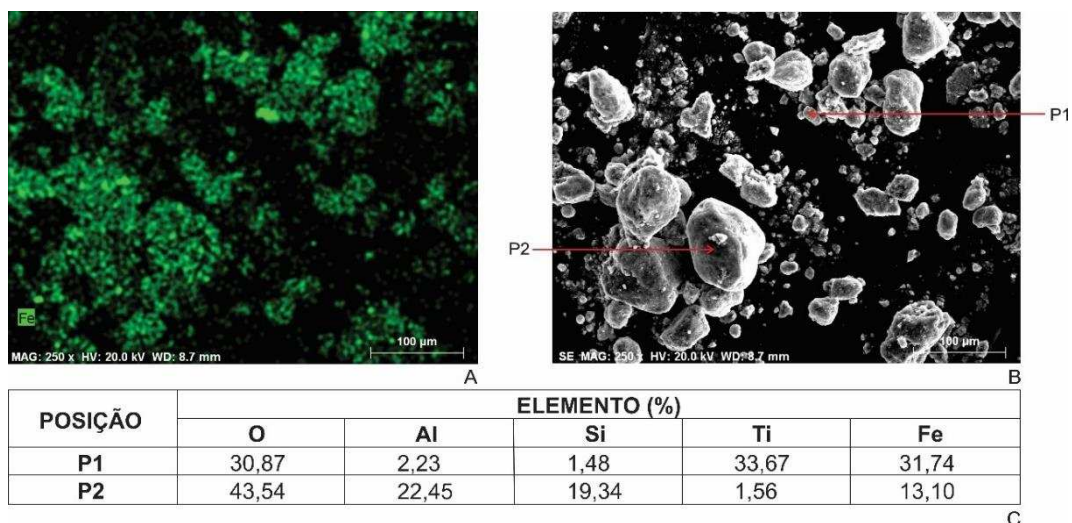


Figura 54 – MEV/EDS do pigmento LAD. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em verde o ferro); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.1.4.5. Pigmento LVD

A análise semi-quantitativa dos pontos 1 e 2 (Figura 55) da amostra de pintura produzida com o pigmento LVD indica a predominância dos elementos oxigênio, ferro, alumínio e silício, o que pode corresponder aos minerais hematita, goethita, caulinita e quartzo. O ferro, na forma de hematita ou goethita, está indicado pela cor azul na imagem A e aparece recobrendo a matriz de caulinita.

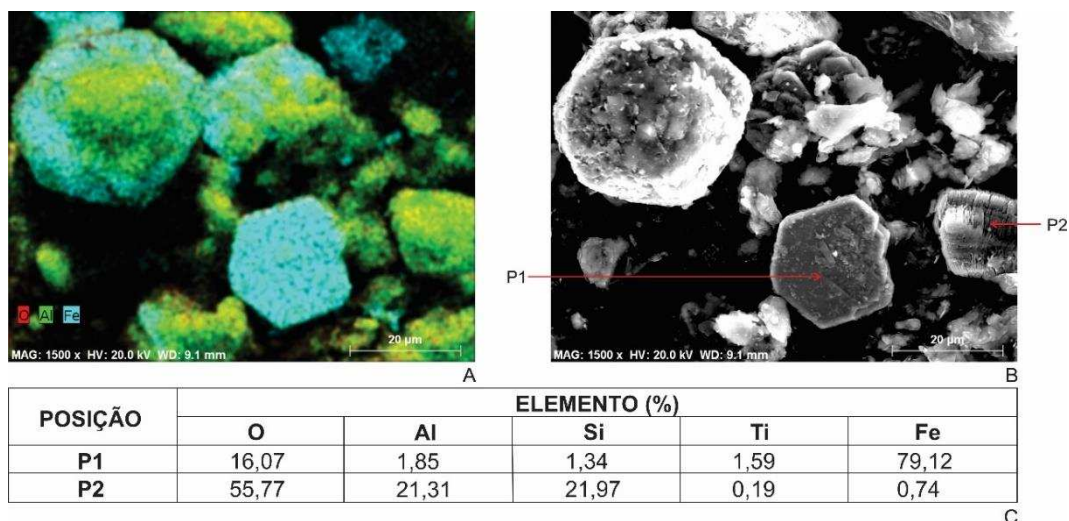


Figura 55 – MEV/EDS do pigmento LVD. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o oxigênio; em verde o alumínio; e em azul claro o ferro); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.1.4.6. Pigmento LVH

A análise semi-quantitativa dos pontos 1, 2 e 3 (Figura 56) da amostra de pintura produzida com o pigmento LVH indica a predominância dos elementos oxigênio, alumínio, silício e ferro o que pode corresponder aos minerais caulinita, gibbsita, quartzo, hematita e goethita. O ferro, na forma de hematita ou goethita, está indicado pela cor verde na imagem A, recobrando a matriz de caulinita/gibbsita/quartzo.

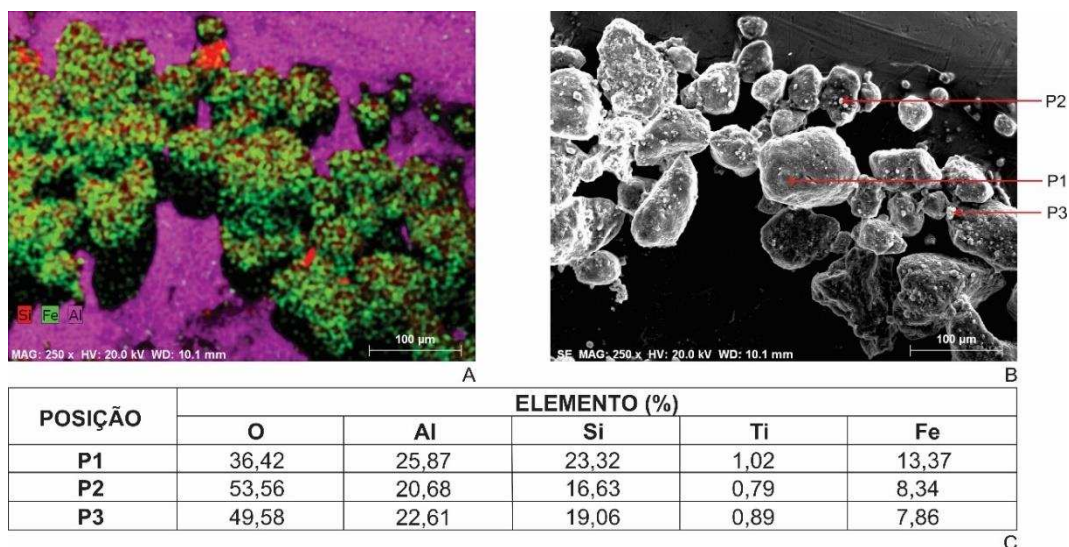


Figura 56 – MEV/EDS do pigmento LVH. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o silício; em verde o ferro; e em roxo o alumínio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.1.4.7. Pigmento LVA

A análise semi-quantitativa dos pontos 1, 2 e 3 (Figura 57) da amostra de pintura produzida com o pigmento LVA indica a predominância dos elementos oxigênio, titânio, ferro e alumínio, o que pode corresponder aos minerais gibbsita, goethita, hematita, magnetita e ilmenita. O ferro na forma de goethita, hematita, magnetita ou ilmenita está indicado pela cor azul clara e na imagem A, recobrendo a matriz de caulinita/gibbsita.

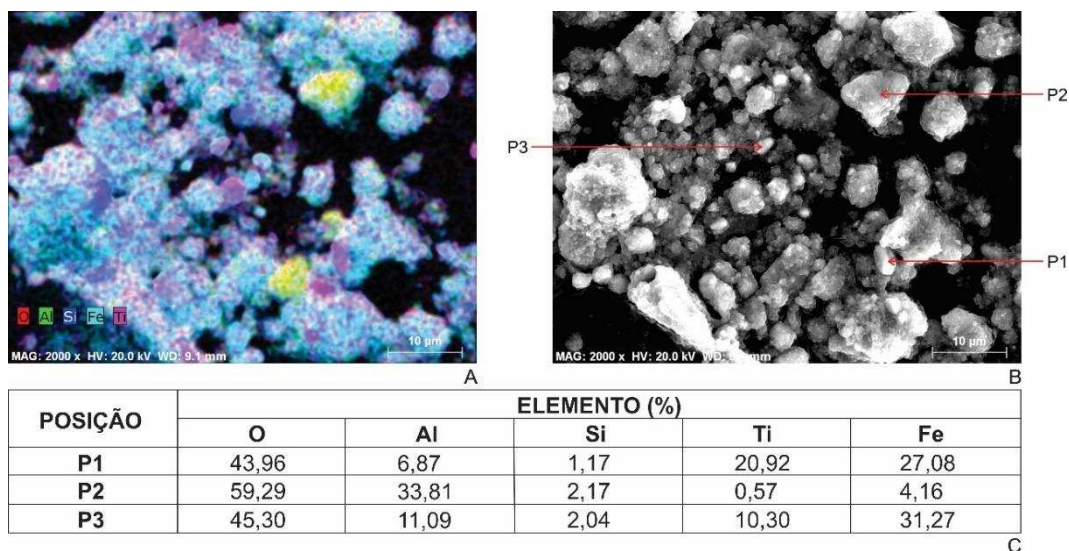


Figura 57 – MEV/EDS do pigmento LVA. Legenda: A. MEV com padrão de cores produzido por EDS, indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o oxigênio; em verde o alumínio; em azul escuro o silício; em azul claro o ferro; e em roxo o titânio); B. Indicação dos pontos de análise química por EDS; C. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.1.5. Colorimetria

Os parâmetros das cores dos pigmentos empregados neste estudo estão apresentados na Figura 58.

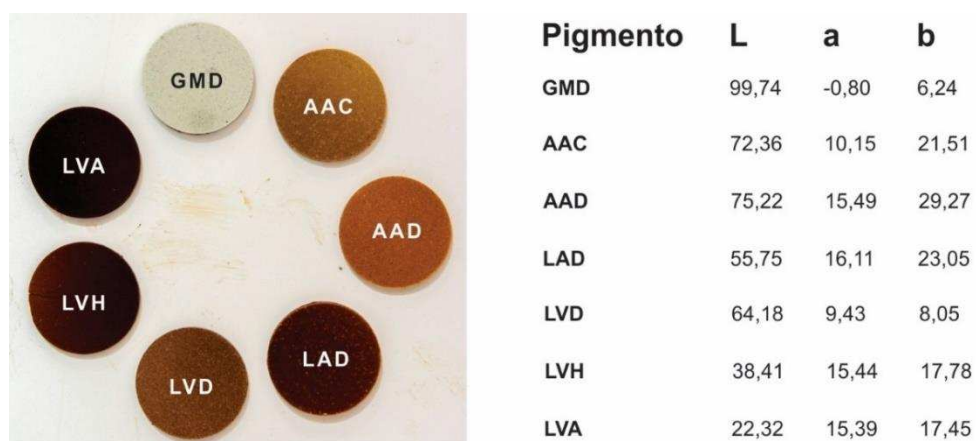


Figura 58 - Colorimetria por Espectrometria de Fluorescência de Raios-x dos pigmentos GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA.

Quanto mais próximo de 100 o valor de L, mais clara é a cor do pigmento. Ao misturar os pigmentos com os ligantes, diluentes e aditivos, existe uma tendência à diminuição da luminosidade (fator L) das pinturas decorrente da dispersão dos pigmentos e da alteração do índice de refração do meio, como será observado no item 4.2.3.

#### 4.1.6. Refletância

Considerando que os valores de refletância e absorptância variam de zero a um (ou de 0 a 100%) é possível calcular a absorptância a partir da refletância de acordo com a Equação 3<sup>39</sup>.

$$\alpha = 1 - \rho \tag{3}$$

Quanto mais clara a cor do pigmento, maior a refletância e menor a absorptância. As pinturas com baixas refletâncias estarão mais sujeitas à degradação tanto pelos efeitos da temperatura e da radiação sobre os ligantes e aditivos quanto pelos ciclos de dilatação e contração, que promovem sua fragmentação por ação mecânica.

Conforme Hicks e Crewdson (1995), a exposição à radiação solar é a causa fundamental da deterioração da maioria dos materiais e ela pode ser dividida em três regiões principais: ultravioleta (UV), visível e infravermelha (IR), sendo cada região representada por faixas distintas de comprimentos de onda.

Quanto maior a quantidade de energia absorvida durante a exposição do material, maior sua deterioração. Ao analisar a refletância média das pinturas entre as faixas do infravermelho e do ultravioleta ( $\lambda$  200-2500nm) (Figura 59), observa-se que o pigmento LVA possui a menor refletância e, logo, a maior absorptância, o que indica uma maior tendência à degradação das pinturas com ele produzidas.

---

<sup>39</sup> Onde  $\alpha$  é a absorptância solar e  $\rho$  é a refletância solar.

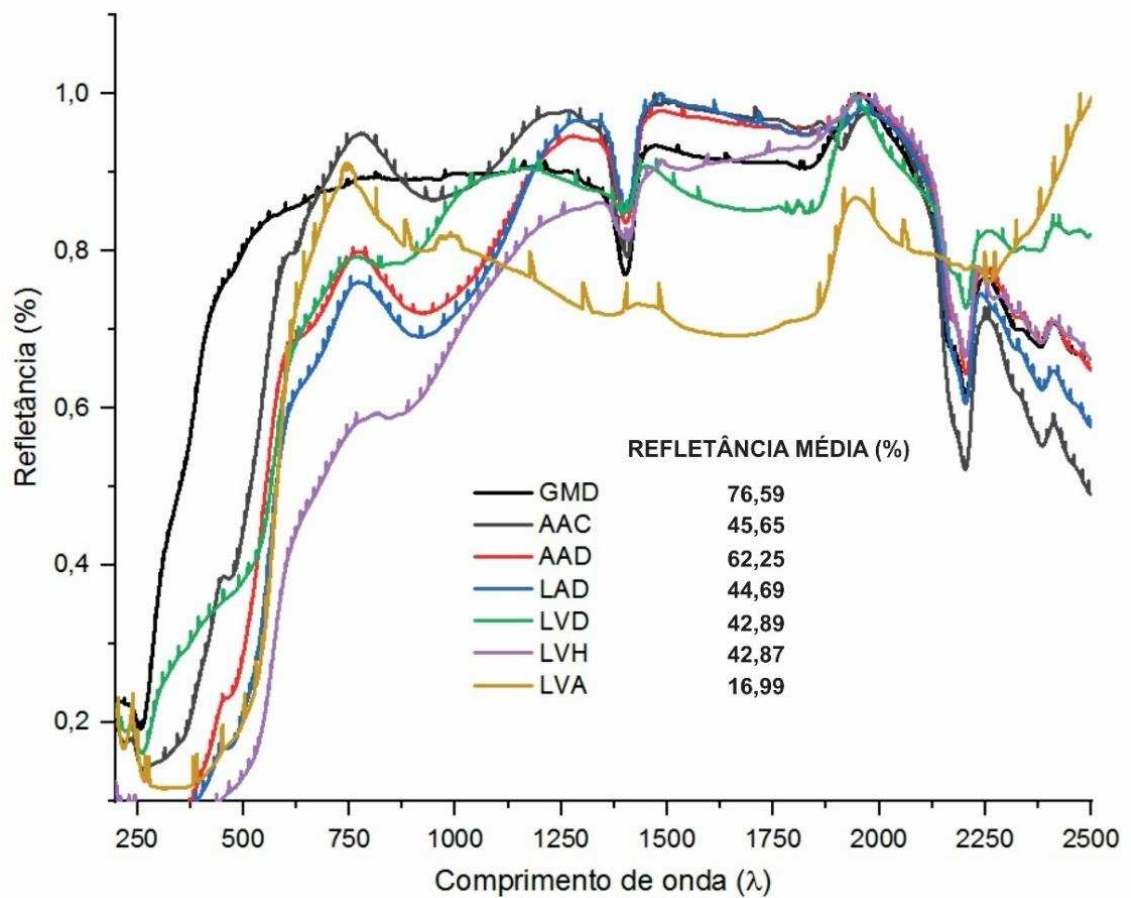


Figura 59 - Refletâncias por espectrometria solar de pigmentos GMD, AAC, AAD, LAD, LVD, LVH e LVA.

Já os pigmentos AAC, LAD, LVD e LVH, apesar de suas distintas cores, apresentam refletâncias similares, assim como os pigmentos GMD e AAD. Tais semelhanças e discrepâncias estão relacionadas à composição mineralógica: os pigmentos mais caulíníticos apresentando as maiores refletâncias e os mais oxídicos apresentando as menores refletâncias.

#### 4.2. Caracterização das pinturas

As características das pinturas variam em função dos tipos de pigmentos empregados e das formulações das tintas, conforme resultados apresentados a seguir.

#### 4.2.1. Concentração Volumétrica de Pigmento (PVC) e Teor de Pigmentos (TP)

As PVCs das pinturas (Figura 60) produzidas sem adição de óleo de linhaça, variaram entre 40,6 e 68,81%, enquanto para as produzidas com adição de óleo de linhaça variaram entre 38,46 e 63,25% (Apêndice 1). Ao adicionar o óleo de linhaça, a proporção relativa de pigmento é diminuída e, logo, diminui-se também a PVC.

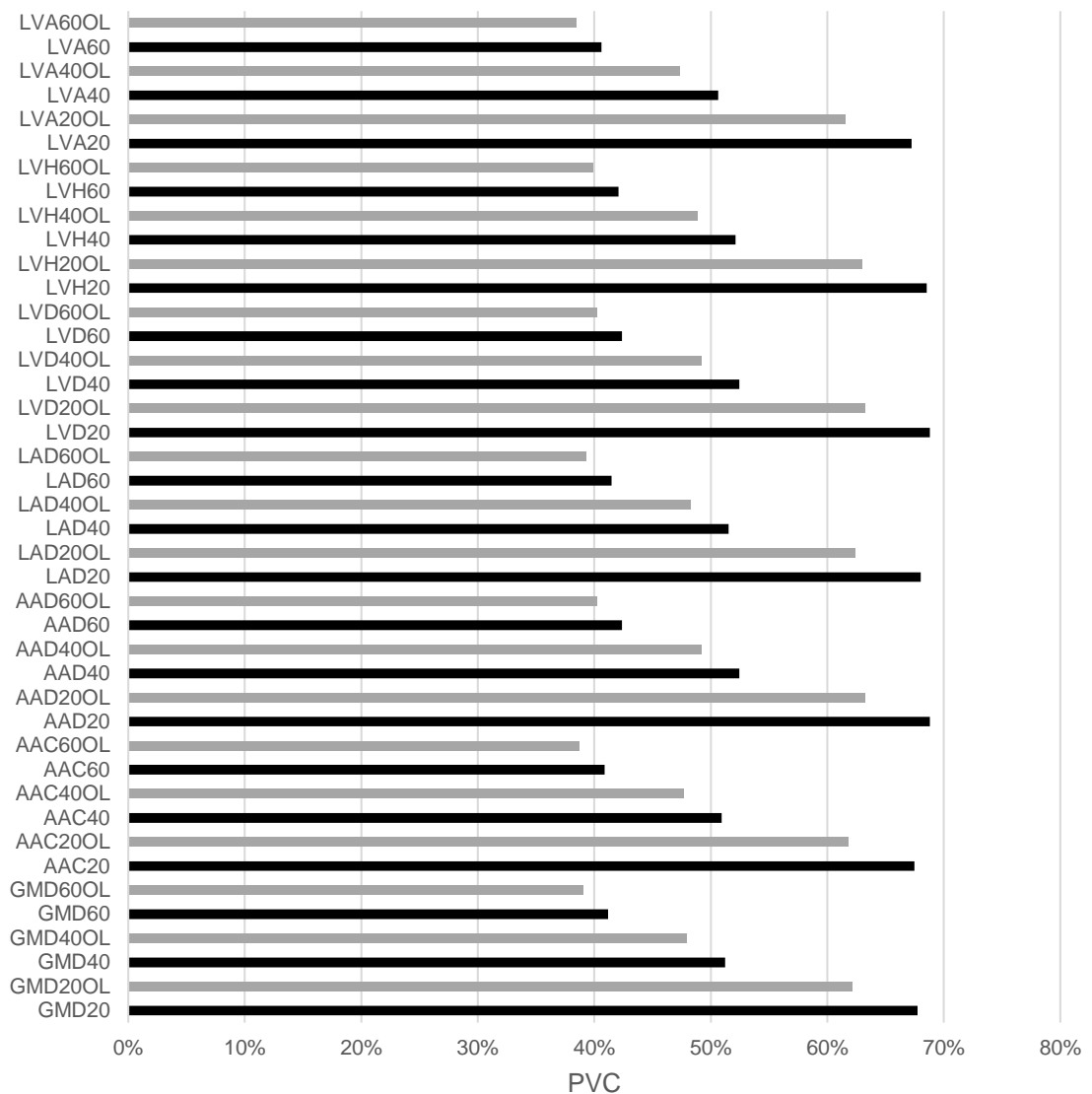


Figura 60 - PVCs das 42 pinturas produzidas.

Conforme Learner et al. (2007), as tintas látex comerciais com acabamento fosco empregadas na pintura de paredes são formuladas com PVC de aproximadamente 45% ou, para Waters (1997), de 72% para as tintas látex de cor branca com acabamento fosco e de 35% para aquelas com acabamento semi-brilho. E a CPVC (Concentração Volumétrica Crítica de Pigmento) ocorre entre 40 e 55% da PVC (MCGONIGLE E CIULLO, 1996), entre 40 e 60% (FRIEL, 1995) ou entre aproximadamente 40 e 50% (KOLESKE, 1995).

A PVC e a CPVC foram, portanto, atendidas pelas 42 pinturas analisadas neste estudo, sendo a variação da PVC nas formulações um parâmetro importante para a interpretação dos efeitos dos pigmentos sobre o desempenho das pinturas.

Devido à heterogeneidade dos pigmentos, o cálculo da PVC por meio do teste de absorção de óleo, que permite a definição das proporções de ligante em função das propriedades de cada pigmento, gerou resultados extremamente discrepantes, que contrariavam a experiência obtida em estudos anteriores (CARDOSO, CARVALHO e PIRES, 2013; CARDOSO, CARVALHO e FONTES, 2014; CARDOSO et al., 2014; CARDOSO, 2015; CARDOSO, CARVALHO e ALVARENGA, 2015; CARDOSO et al., 2016a; CARDOSO et al., 2016b).

Logo, a PVC real será maior no caso dos pigmentos ricos em argila e com elevadas superfícies específicas e menor para o caso dos pigmentos ricos em silte e com menores superfícies específicas.

Igualmente, a CPVC, ou seja, a proporção mínima de ligante necessária para recobrir determinado volume de pigmento, será maior para os pigmentos argilosos que para os siltosos. Conforme Guy (2004), a verdadeira PVC é melhor determinada por experimentos com os quais o efeito da composição sobre o desempenho dos filmes é estudado.

Portanto, a PVC calculada neste estudo será usada apenas como referência inicial para relacionar a composição granulométrica dos pigmentos e o desempenho das pinturas durante a discussão dos resultados.

#### 4.2.2. Rugosidade da superfície

A rugosidade das superfícies das pinturas foi obtida por meio de fotografias macro das cartelas Leneta 12H (Figura 61 e 62) usadas no ensaio de avaliação do poder de cobertura da tinta seca. Considerando que tais cartelas são lisas, ao contrário dos substratos de argamassa, é possível avaliar as influências do tamanho das partículas dos pigmentos, bem como das formulações das tintas, sobre o aspecto superficial das pinturas.

Apenas nas tintas produzidas com os pigmentos GMD e LVD percebe-se uma gradual diminuição da rugosidade decorrente do aumento das proporções de ligante (PVAc) nas formulações. À medida que as proporções de ligante aumentam, as partículas são completamente recobertas e se espalham uniformemente sobre a superfície, diminuindo assim a rugosidade. Tal situação está relacionada à composição granulométrica dos pigmentos GMD e LVD, nos quais prevalece a fração silte que, devido à ausência de forças eletrostáticas, não apresenta uma tendência natural a aglutinação.

Na natureza, a fração silte desempenha um papel muito importante no encrostamento<sup>40</sup>, afetando diversas propriedades do solo, como a diminuição da condutividade hidráulica e da infiltração de água, a diminuição da rugosidade superficial, aumentando o escoamento superficial, e o adensamento das camadas superficiais (SIQUEIRA, 2016). Este fenômeno, que é prejudicial aos solos para finalidades agrícolas, é benéfico no caso das pinturas, favorecendo a formação de uma espécie de blindagem que não apenas reforça fisicamente a pintura, mas também atua como um impedimento à difusão de oxigênio e umidade através dela.

Já as pinturas produzidas com os pigmentos AAC, AAD, LAD, LVH e LVA, com predominância da fração argila, as cargas elétricas presentes nas superfícies das partículas promovem a aglutinação e, logo, a formação de aglomerados nas superfícies independentemente da PVC, produzindo assim superfícies mais rugosas (BROWN, CARR e TAYLOR, 1997). Tal situação

---

<sup>40</sup> Mais informações sobre o fenômeno do encrostamento no item 2.3.

resulta em uma maior exposição das superfícies da pintura aos agentes responsáveis pela degradação.

Além disso, não se percebe uma influência significativa do óleo de linhaça sobre a rugosidade, mesmo com a diminuição da PVC (Apêndice 1) decorrente de sua adição às formulações.



Figura 61 - Fotografias macro das superfícies das pinturas produzidas sem adição de óleo de linhaça aplicadas sobre cartela Leneta 12H iluminadas com luz rasante.



Figura 62 - Fotografias macro das superfícies das pinturas produzidas com adição de óleo de linhaça aplicadas sobre cartela Leneta 12H iluminadas com luz rasante.

#### 4.2.3. Colorimetria

Os parâmetros da cor (L, a e b), conforme o sistema CIELAB das 42 pinturas, em comparação com os parâmetros dos respectivos pigmentos, estão apresentados nas figuras 63 e 64.

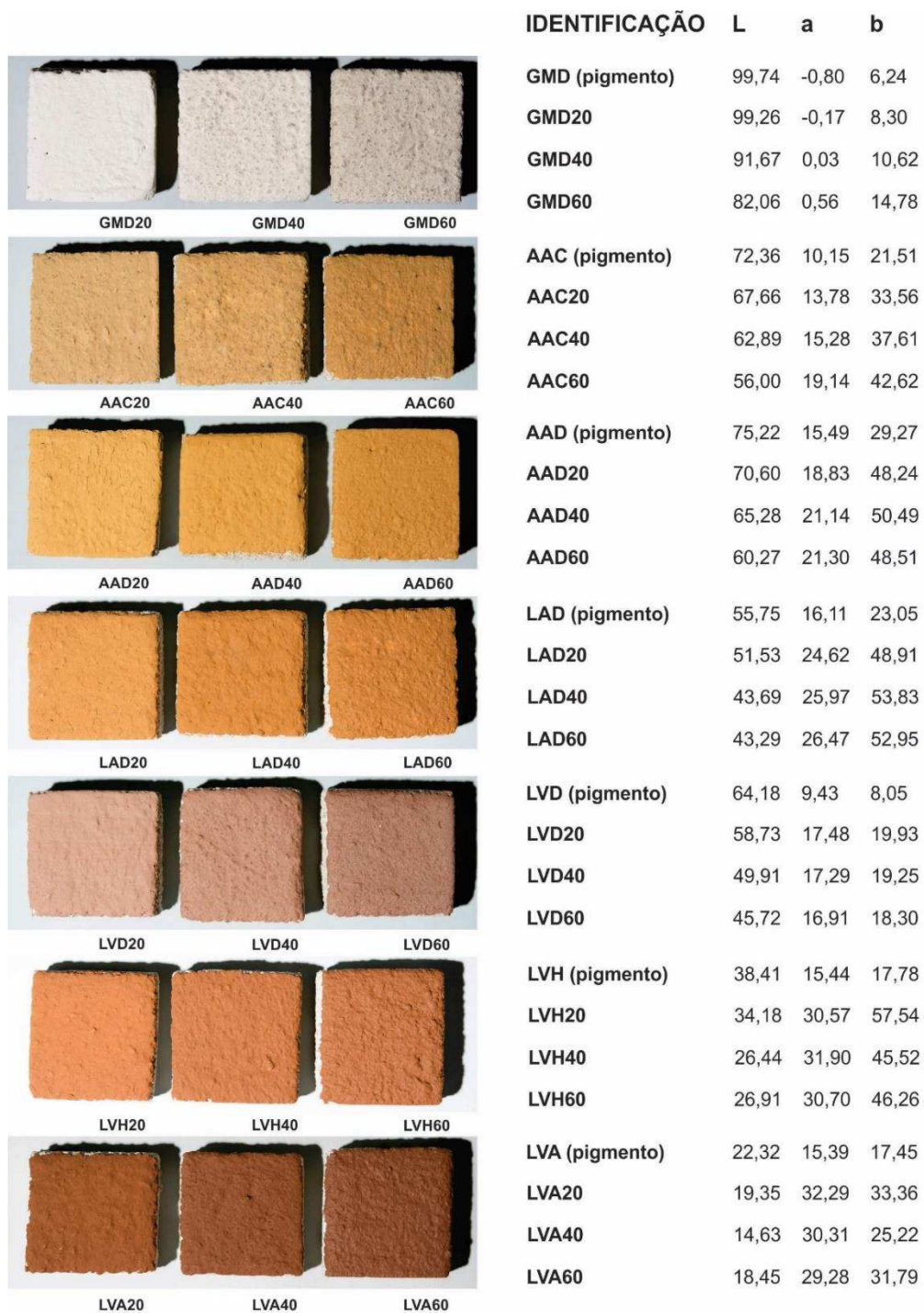


Figura 63 - Colorimetria das pinturas produzidas sem óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa.



IDENTIFICAÇÃO	L	a	b
GMD (pigmento)	99,74	-0,80	6,24
GMD20OL	98,84	-0,03	8,91
GMD40OL	95,24	-0,15	9,89
GMD60OL	85,35	0,34	14,49
AAC (pigmento)	72,36	10,15	21,51
AAC20OL	67,76	13,72	33,41
AAC40OL	63,42	14,72	36,86
AAC60OL	56,16	18,15	44,36
AAD (pigmento)	75,22	15,49	29,27
AAD20OL	70,72	18,89	48,93
AAD40OL	66,67	20,09	48,6
AAD60OL	61,86	21,54	51,25
LAD (pigmento)	55,75	16,11	23,05
LAD20OL	53,16	23,76	46,56
LAD40OL	47,2	25,62	52,37
LAD60OL	43,97	25,65	52,57
LVD (pigmento)	64,18	9,43	8,05
LVD20OL	59,43	17,29	20,16
LVD40OL	47,54	17,35	19,84
LVD60OL	45,18	17,43	20,07
LVH (pigmento)	38,41	15,44	17,78
LVH20OL	34,06	30,02	57,24
LVH40OL	29,53	30,39	50,57
LVH60OL	26,92	31,26	46,31
LVA (pigmento)	22,32	15,39	17,45
LVA20OL	19,39	32,46	33,43
LVA40OL	16,26	31,19	28,04
LVA60OL	18,51	30,10	31,91

Figura 64 - Colorimetria das pinturas produzidas com óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa.

Comparando-se o fator L dos pigmentos com o das respectivas pinturas, confirma-se sua gradual redução à medida que aumenta a proporção de ligante nas formulações (Figuras 65 e 66), sendo tal redução similar nas pinturas produzidas sem e com adição de óleo de linhaça.

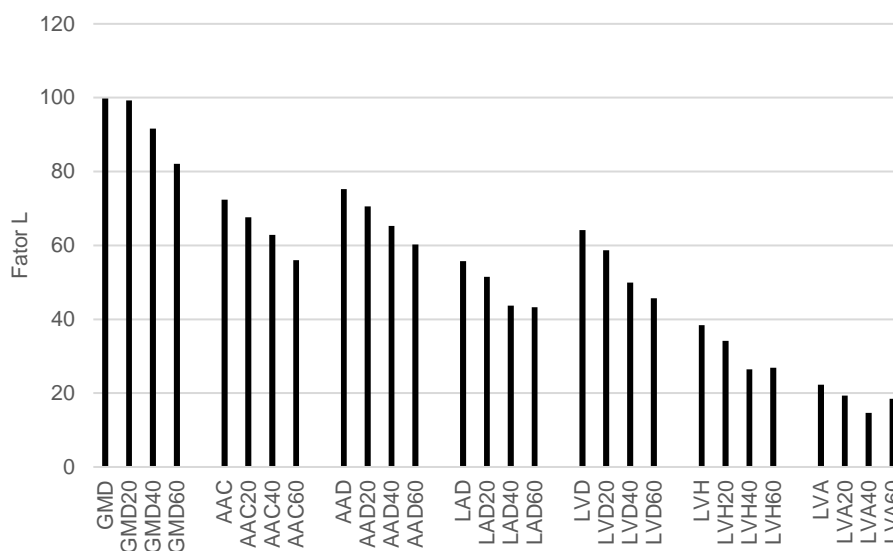


Figura 65 - Fatores L dos pigmentos em comparação com fatores L das pinturas produzidas sem óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa.

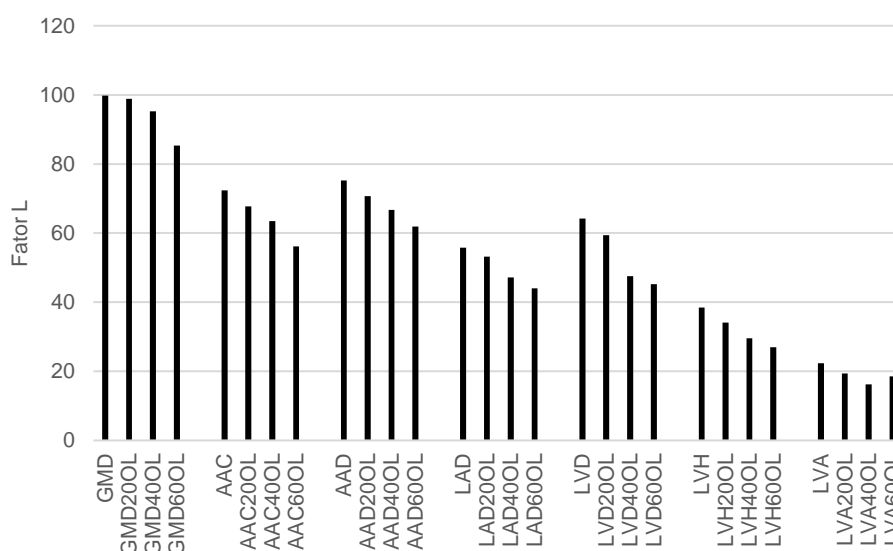


Figura 66 - Fatores L dos pigmentos em comparação com fatores L das pinturas produzidas com óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa.

Quando um pigmento seco é misturado a um líquido, sua cor é modificada para um tom mais escuro por um efeito óptico gerado pelo índice de refração (MAYER, 2015).

Além disso, ao aumentar as proporções de ligante das formulações, a PVC diminui, o que acarreta a diminuição da opacidade das pinturas. Com isso, a cor do substrato também passa a interferir, ou seja, passar a fazer parte da cor pintura, alterando assim os fatores L, a e b.

As variações dos fatores a e b ocorrem de formas distintas (Figuras 67 e 68) a depender da pintura. Observa-se que, em comparação com os respectivos pigmentos, os fatores a e b das pinturas se elevam, incrementando assim os matizes vermelho e amarelo, respectivamente<sup>41</sup>.

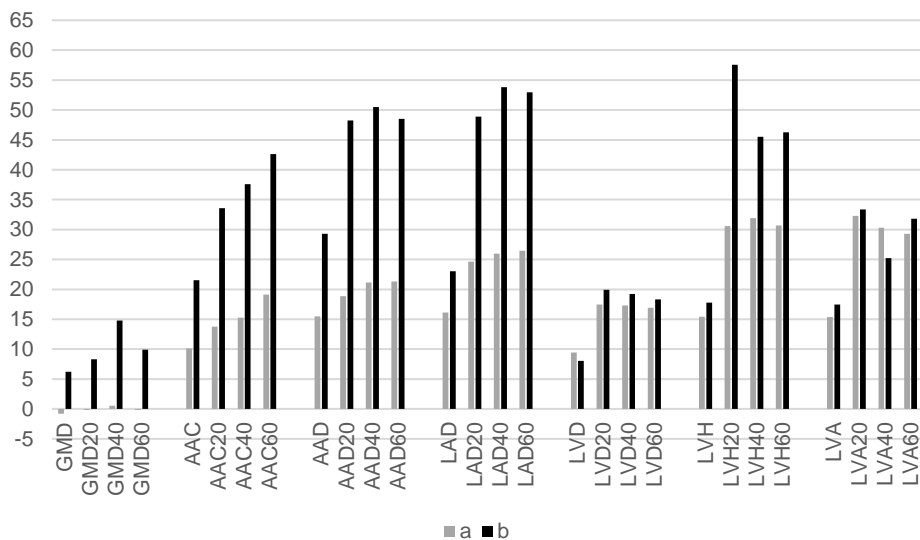


Figura 67 - Fatores a e b dos pigmentos em comparação com fatores a e b das pinturas produzidas sem óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa.

<sup>41</sup> Ver representação do espaço de cor CIELAB (Figura 7).

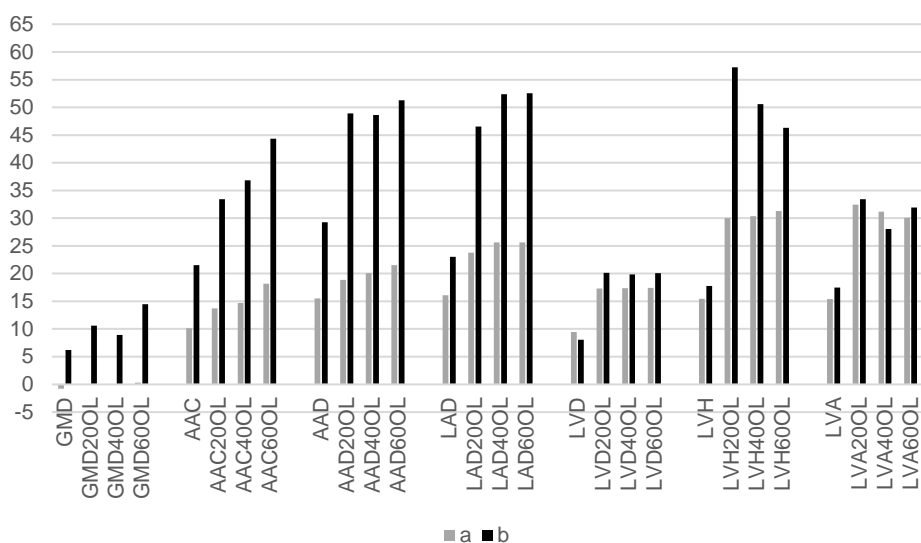


Figura 68 - Fatores a e b dos pigmentos em comparação com fatores a e b das pinturas produzidas com óleo de linhaça aplicadas sobre substrato de argamassa.

#### 4.2.4. Espessura

As espessuras (Figura 69) variaram entre 60 e 610  $\mu\text{m}$  para as pinturas produzidas sem óleo de linhaça e entre 60 e 420  $\mu\text{m}$  para as produzidas com óleo de linhaça. As maiores espessuras foram alcançadas, naturalmente, pelas pinturas produzidas com os pigmentos mais siltosos, destacando-se aquelas produzidas com o pigmento 5, composto predominantemente por silte.

Ao comparar os resultados, percebe-se que, na maioria dos casos, as pinturas produzidas com óleo de linhaça apresentaram menores espessuras. Ao diminuir a PVC (Apêndice 1), o óleo de linhaça promove o escoamento das partículas durante o processo de aplicação, promovendo assim a diminuição da espessura das pinturas.

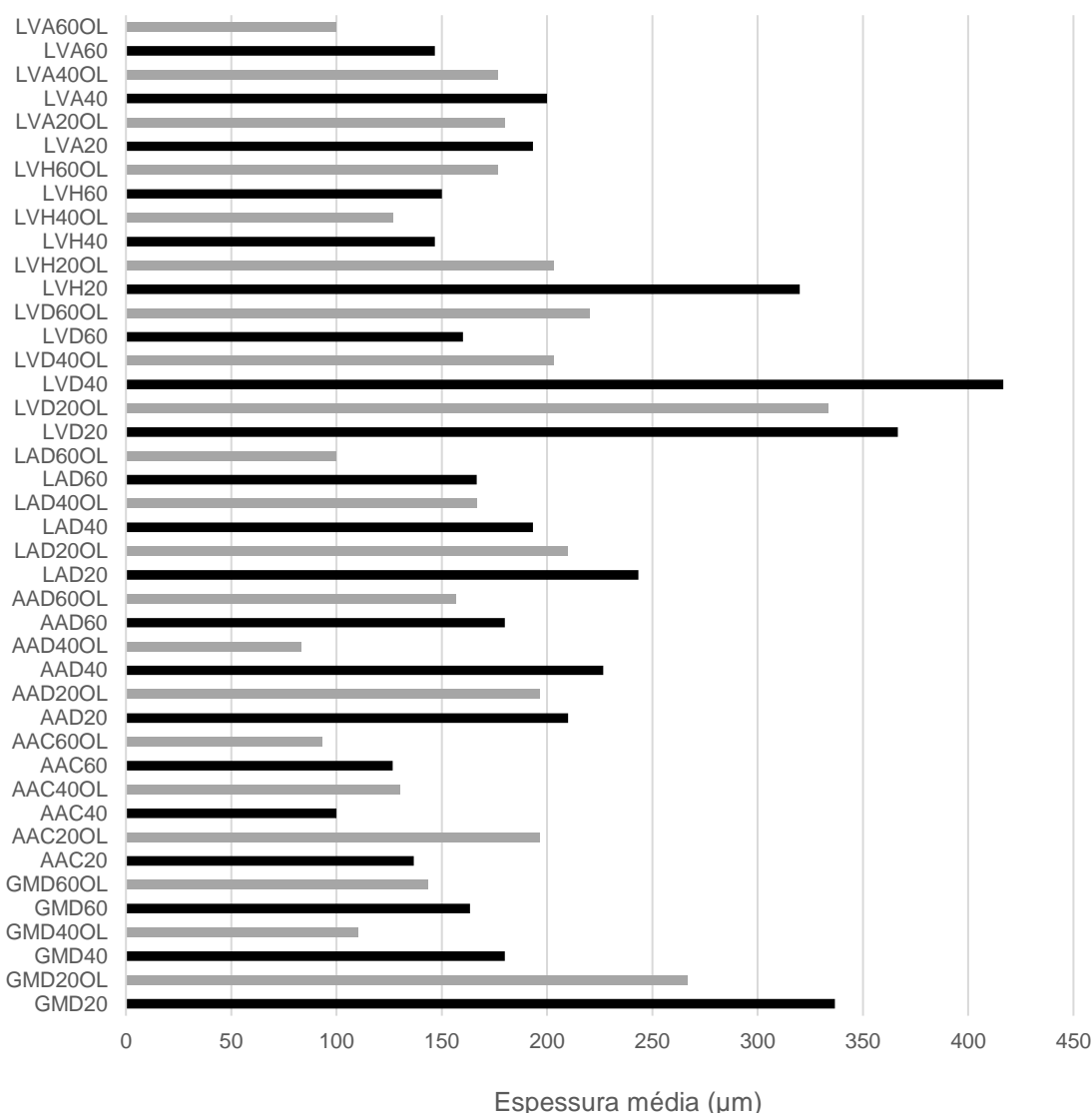


Figura 69 - Espessuras médias das 42 pinturas produzidas aplicadas sobre substrato de argamassa.

#### 4.2.5. Microestrutura das superfícies e dos cortes estratigráficos por microscopia óptica

Na maioria dos casos (Figuras 70 a 76), as pinturas com elevadas PVCs apresentaram microfissuras na superfície. Tal situação é extremamente prejudicial, pois favorece a penetração da água e outros agentes responsáveis pela degradação das pinturas, sendo seu controle, portanto, um aspecto fundamental. A microfissuração pode ser causada pela retração da pintura, que

será mais ou menos intensa em função da superfície específica das partículas somada a ação de forças eletrostáticas. Em elevadas PVCs, as partículas se atraem à medida que a parte volátil da tinta é perdida, surgindo assim as microfissuras. Por outro lado, em baixas PVCs, os pigmentos ficam dispersos na matriz formada pelo ligante, diminuindo a microfissuração, mas reduzindo o poder de cobertura (Apêndice 3).

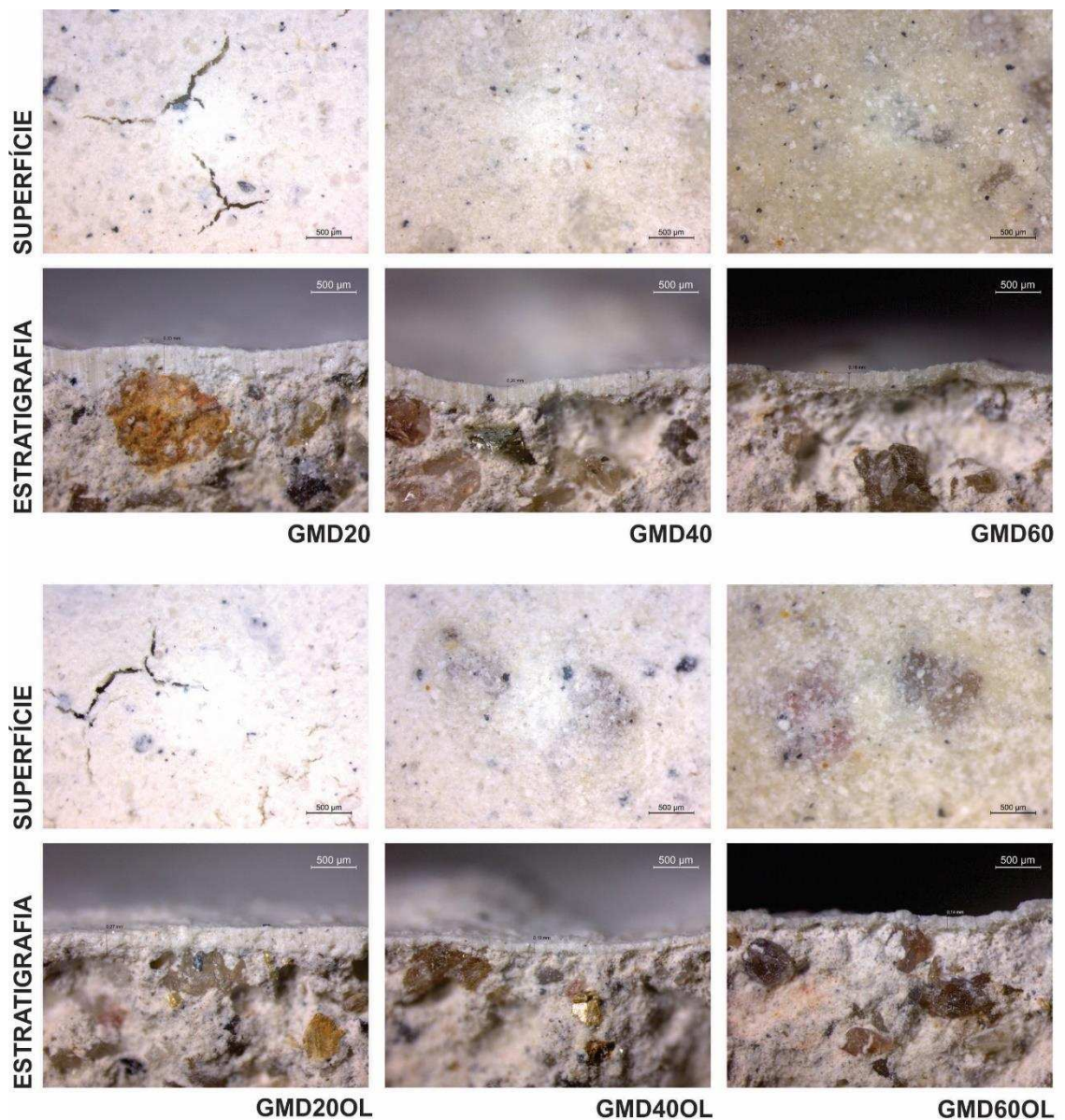


Figura 70 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento GMD.

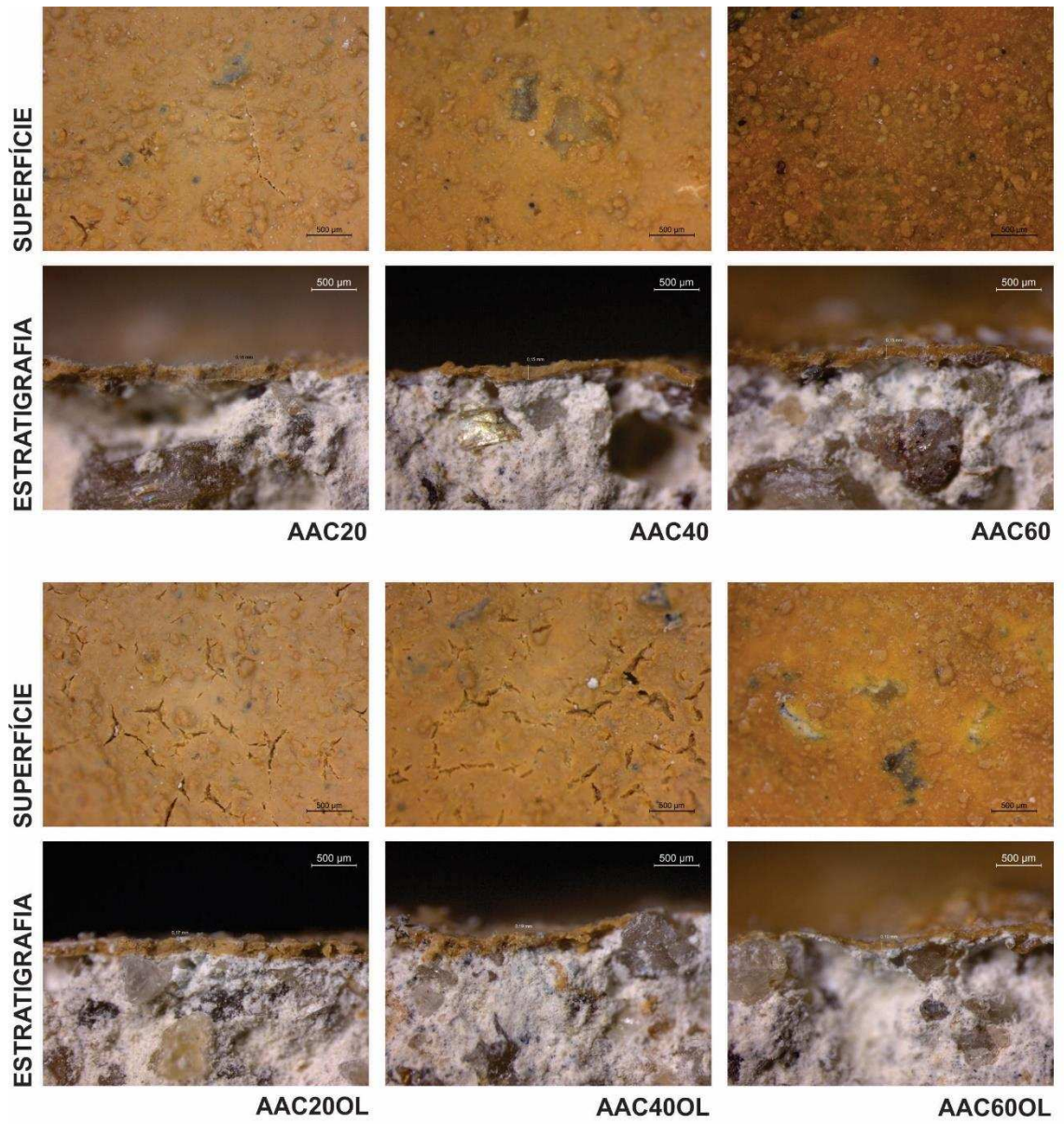


Figura 71 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento AAC.

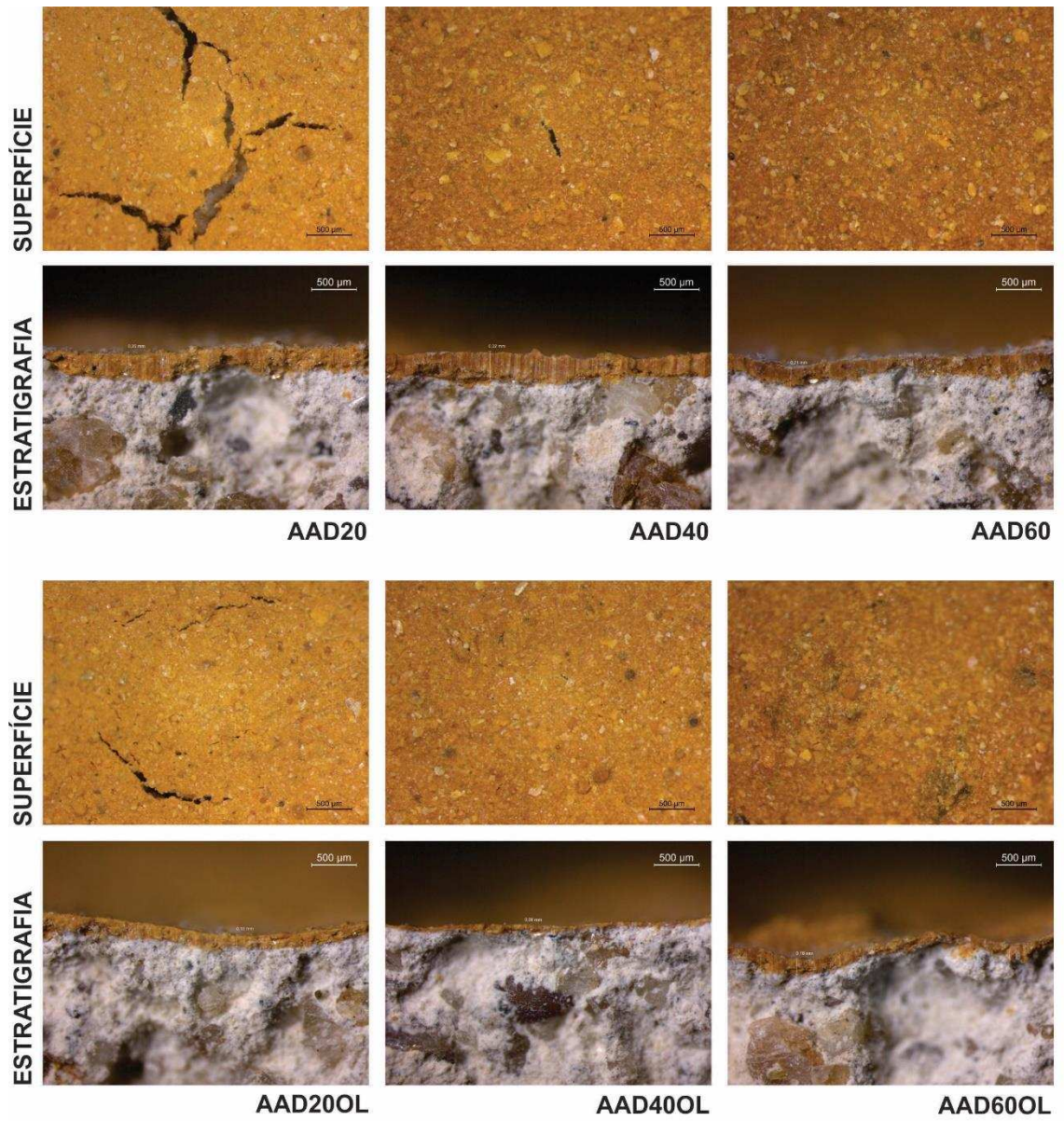


Figura 72 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento AAD.

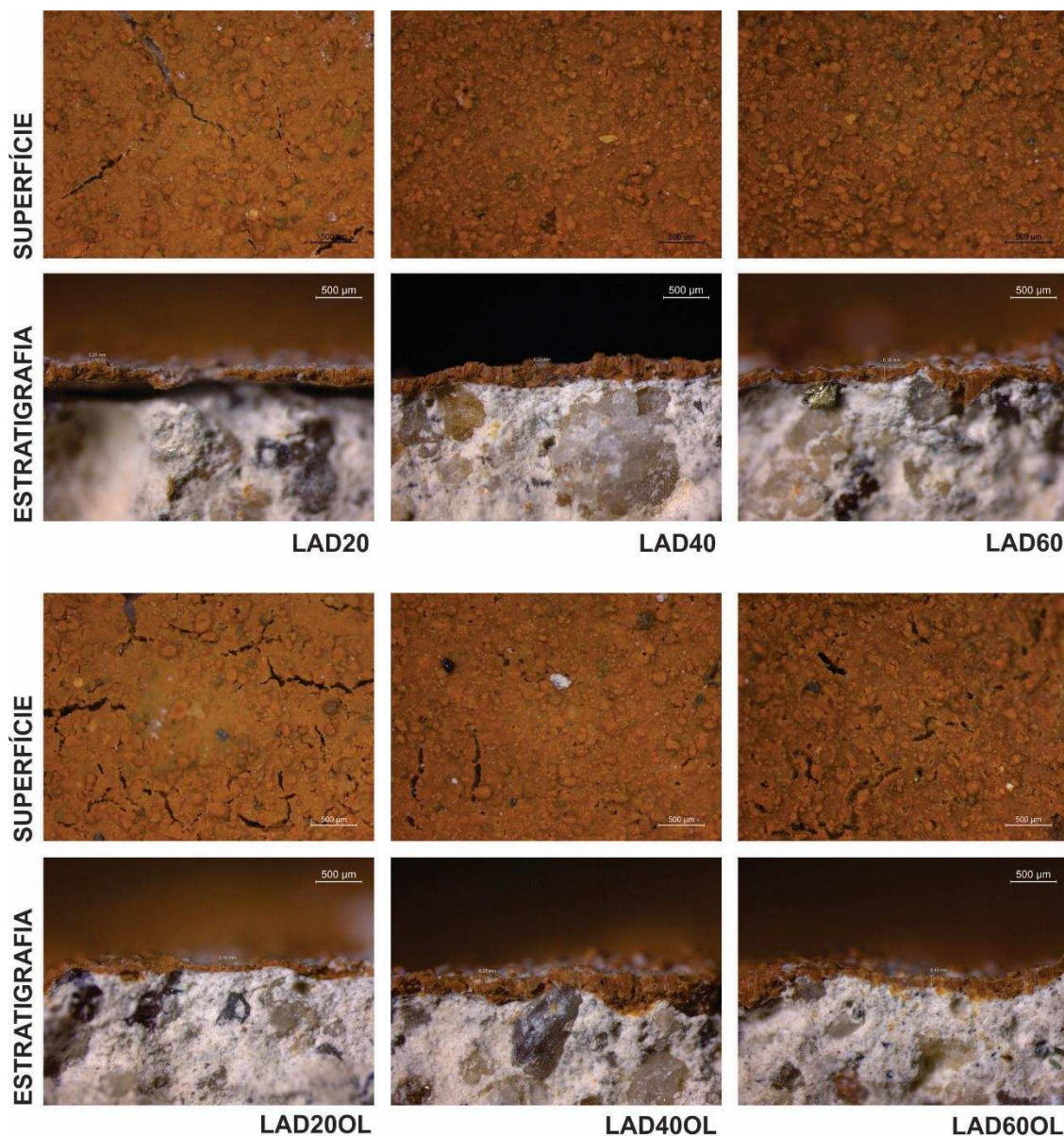


Figura 73 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento LAD.

Apenas as pinturas produzidas com o pigmento LVD (Figura 74) não apresentaram microfissuras. Tal situação se deve ao fato de o pigmento ser constituído essencialmente por silte e apresentar, portanto, baixa superfície específica e, com isso, menor susceptibilidade aos fenômenos físico-químicos que promovem a retração e a microfissuração. Ao dilatar-se e contrair-se menos que os pigmentos ricos em argila, uma menor quantidade de água acessa a

microestrutura das pinturas produzidas com o pigmento LVD. Considerando que o PVAc é sensível à umidade (MCGONIGLE e CIULLO, 1996), este fenômeno promove a sua preservação e, logo, uma maior resistência da pintura.

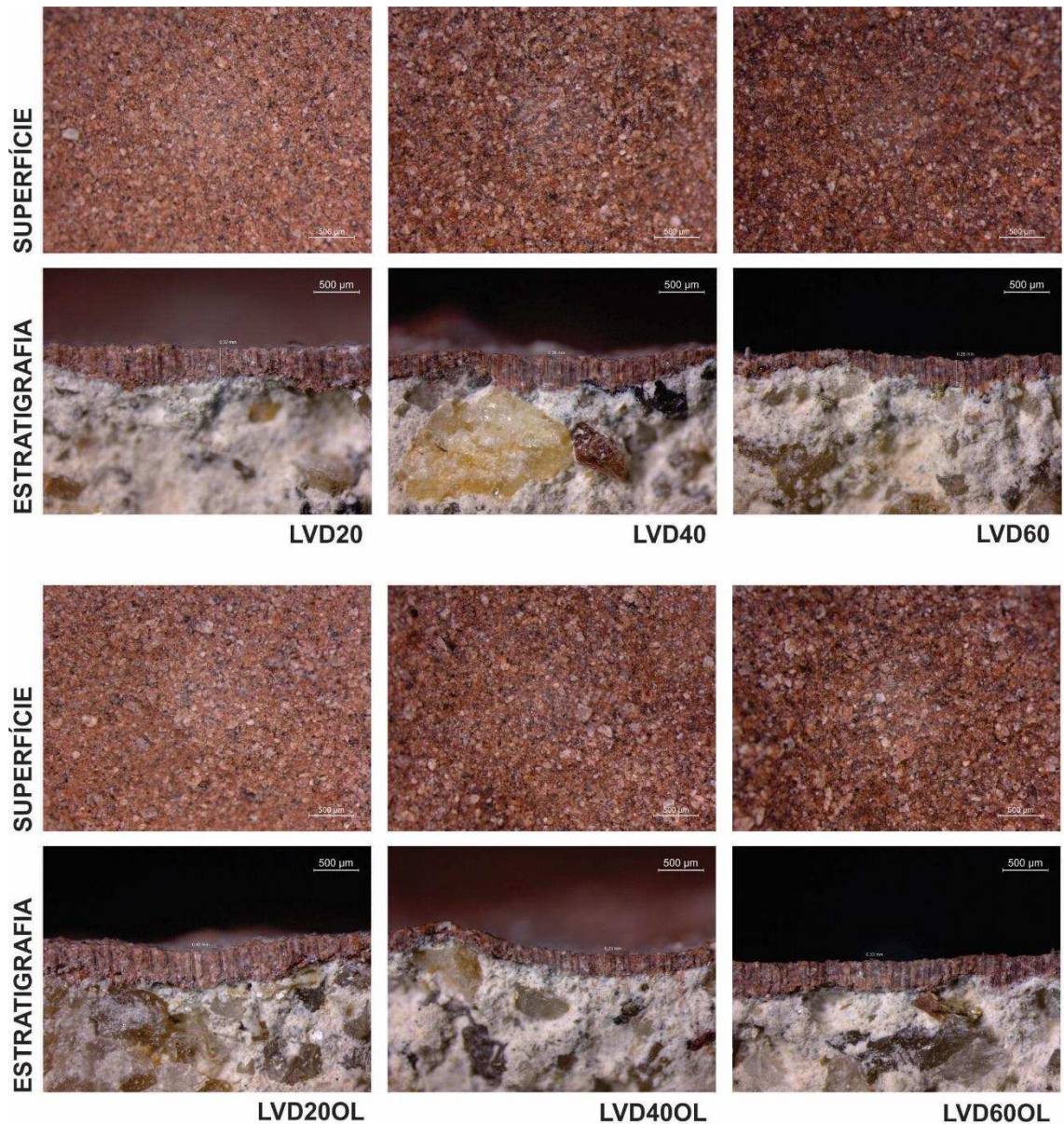


Figura 74 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento LVD.

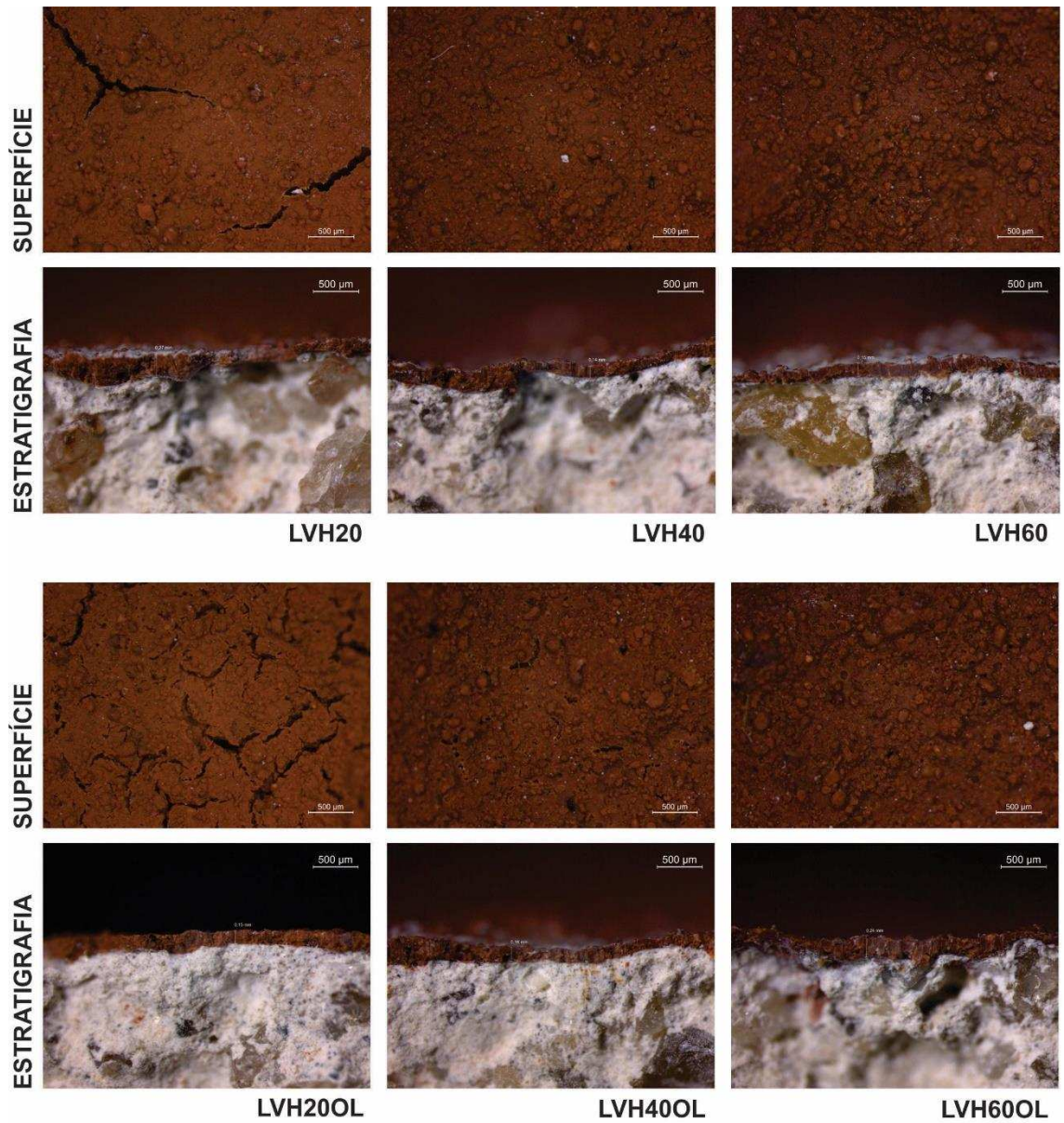


Figura 75 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento LVH.

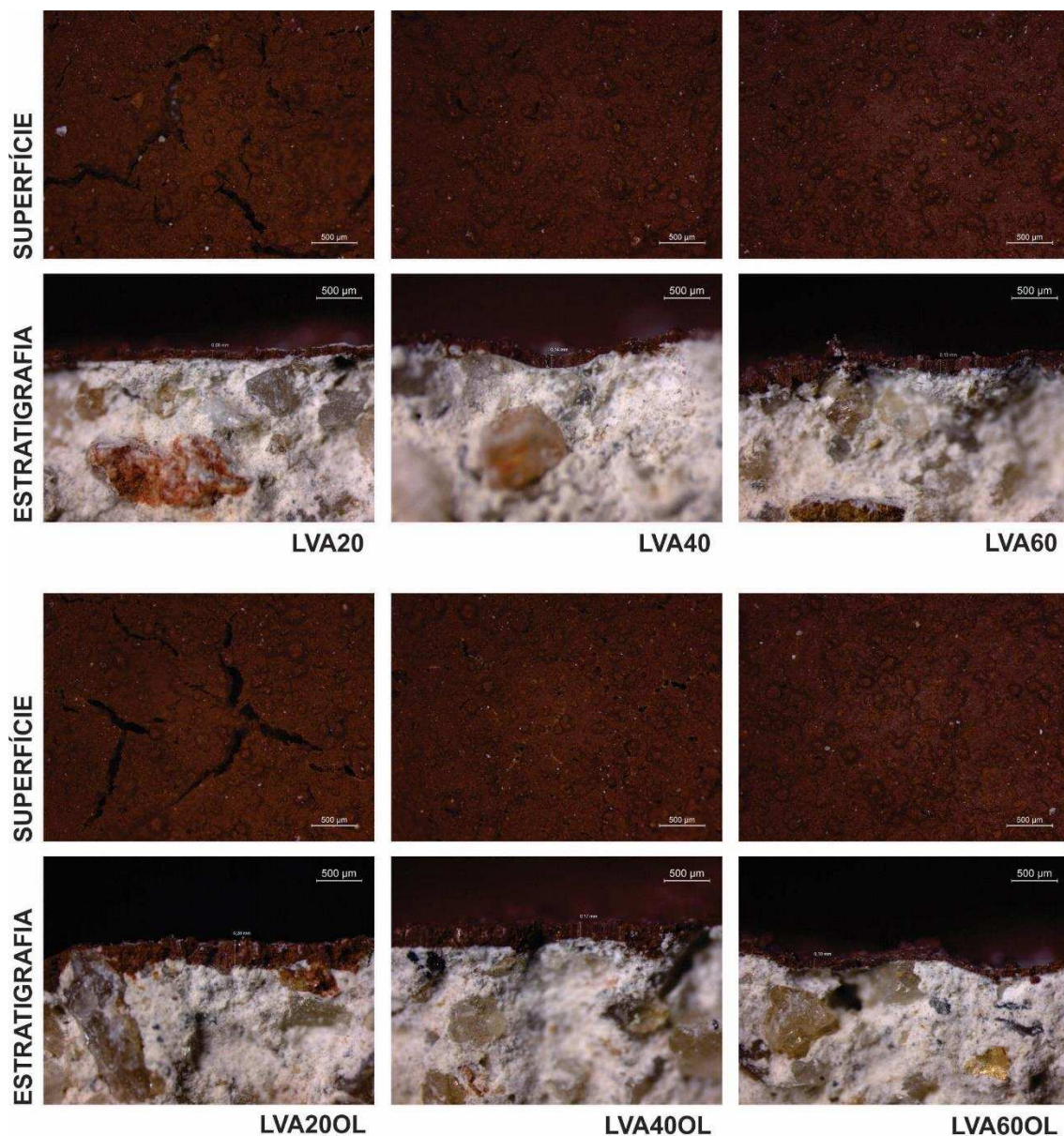


Figura 76 - Superfícies e cortes estratigráficos das pinturas produzidas com o pigmento LVA.

Em função das elevadas proporções de argila dos pigmentos AAC, LAD e LVH, as pinturas com eles produzidas foram as que apresentaram maior concentração de microfissuras, dividindo a pintura em pequenos fragmentos, em especial naquelas produzidas com adição de óleo de linhaça.

Já a microfissuração das pinturas produzidas com os pigmentos GMD, AAD e LVA, menos argilosos que os anteriores, apresenta menor densidade e

uma tendência à fragmentação das pinturas em partes maiores. Tais situações evidenciam o efeito das superfícies específicas das partículas sobre a retração, o que está diretamente relacionado ao desempenho das pinturas, em especial aos efeitos do intemperismo.

Ao comparar as pinturas, percebe-se que a adição de óleo de linhaça acarreta distintos efeitos a depender do pigmento, mas principalmente aumentando a microfissuração das pinturas produzidas com pigmentos ricos em argila (AAC, LAD e LVH).

Nestes casos, o óleo de linhaça pode ter sido adsorvido pelas argilas e formado uma rede contínua e homogênea permeada pela água, mantendo as partículas mais dispersas e menos sujeitas à ação das forças eletrostáticas. A água, ao evaporar-se, pode ter deixado espaços vazios no interior desta rede, resultando assim em uma maior densidade de microfissuras.

#### 4.2.6. Microestrutura das superfícies e dos cortes estratigráficos por Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Raios-x por Dispersão de Energia

As análises microestruturais por MEV/EDS foram realizadas em sete pinturas selecionadas (Figuras 77 a 83).

##### 4.2.6.1. Pintura GMD20

A superfície e o corte estratigráfico da pintura GMD20 (Figura 77) apresentam, principalmente, agregados de partículas com forma predominantemente laminar que, de acordo com as análises químicas semi-quantitativas por EDS, podem corresponder à caulinita.

Além disso, destaca-se a presença do ferro disperso na matriz (manchas azuis, Figura 77 A), o que pode corresponder à hematita ou à goethita.

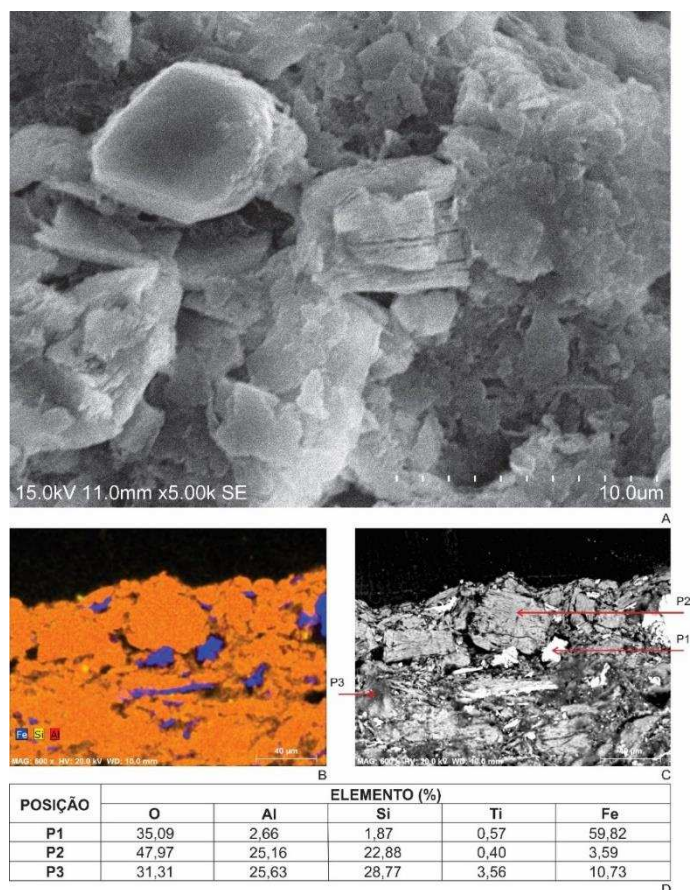


Figura 77 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura GMD20. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise.

Devido à predominância da fração silte no pigmento GMD e à menor proporção de ligante (PVAc) e, logo, a elevada PVC (Apêndice 1), ocorre uma maior concentração de pigmento no filme e, conseqüentemente, a tendência à aglomeração de partículas (BROWN, CARR e TAYLOR, 1997), o que também pode ser comprovado pela elevada espessura da pintura no caso em questão. Tal situação beneficia o poder de cobertura, mas, por outro lado, prejudica a resistência à abrasão (Apêndice 3).

#### 4.2.6.2. Pintura AAC40

A superfície e o corte estratigráfico da pintura AAC40 (Figura 78), apresentam agregados ou aglomerados de partículas com forma nodular compostos por caulinita e goethita, de acordo com as análises químicas semi-quantitativas por EDS.

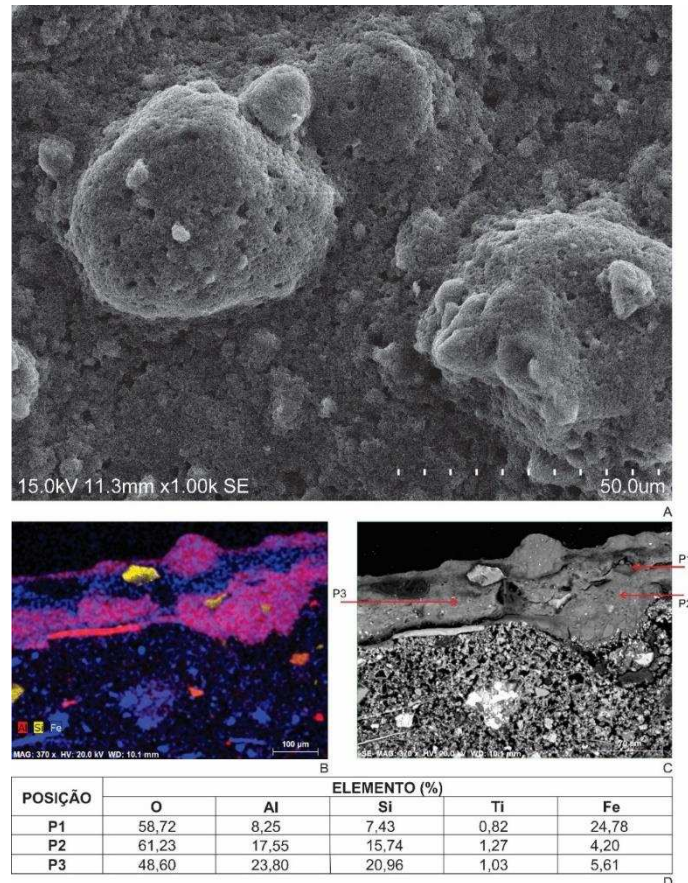


Figura 78 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura AAC40. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o alumínio; em amarelo o silício; e em azul o ferro); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise.

Percebe-se neste caso uma maior densidade da pintura, o que pode se justificar pela predominância da fração argila no pigmento AAC e que ela foi produzida com a proporção intermediária de ligante (PVAc) e, logo, com uma menor PVC (Apêndice 1). Tal situação favorece o recobrimento dos pigmentos e do substrato, diminuindo a porosidade e a espessura da pintura.

No caso em questão, a presença de agregados ou aglomerados de partículas pode corresponder à limitada eficiência do método de dispersão das partículas ou pode indicar sua formação após o processo de preparação de pigmentos devido à ação das forças eletrostáticas.

A presença de aglomerados, principalmente, representa um ponto de fragilidade da pintura, sendo que apenas suas superfícies podem estar recobertas com ligante. Rompendo-se a película de recobrimento do aglomerado, as partículas se separam facilmente por meio do contato com a água, prejudicando assim a durabilidade da pintura. Sobretudo, os agregados de partículas abrigam microporos que absorvem água. Em contato com a água e em função elevada superfície específica das argilas, intensifica-se o processo de expansão e a contração, resultando em fissuração e destacamento de fragmentos da pintura.

#### 4.2.6.3. Pintura AAD20

A superfície e o corte estratigráfico da pintura AAD20 (Figura 79) apresentam agregados ou aglomerados de partículas com forma laminar e nodular compostos por caulinita, gibbsita, hematita e goethita, de acordo com as análises químicas semi-quantitativas por EDS.

Percebe-se a elevada rugosidade da pintura, que se deve à menor proporção de ligante (PVAc), que resulta em uma elevada PVC (Apêndice 1). Situação que promove uma maior concentração de pigmento no filme e, conseqüentemente, uma maior aglomeração de partículas.

Todavia, observa-se que a pintura apresenta uma densidade razoável devido à boa dispersão das partículas das argilas, que ocuparam os espaços criados entre as partículas de silte que representam uma parcela significativa da composição granulométrica do pigmento em questão.

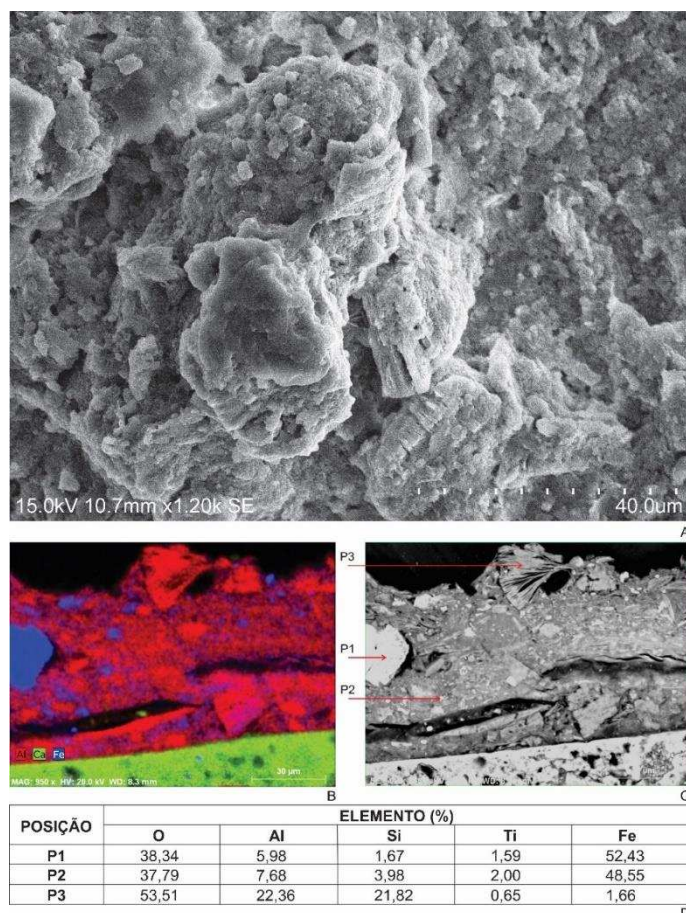


Figura 79 – MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura AAD20. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em vermelho o alumínio; e em azul o ferro); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.2.6.4. Pintura LAD20

A superfície e o corte estratigráfico da pintura LAD20 (Figura 80) apresentam agregados ou aglomerados de partículas com forma nodular compostos por caulinita, gibbsita, hematita e goethita, de acordo com as análises químicas semi-quantitativas por EDS.

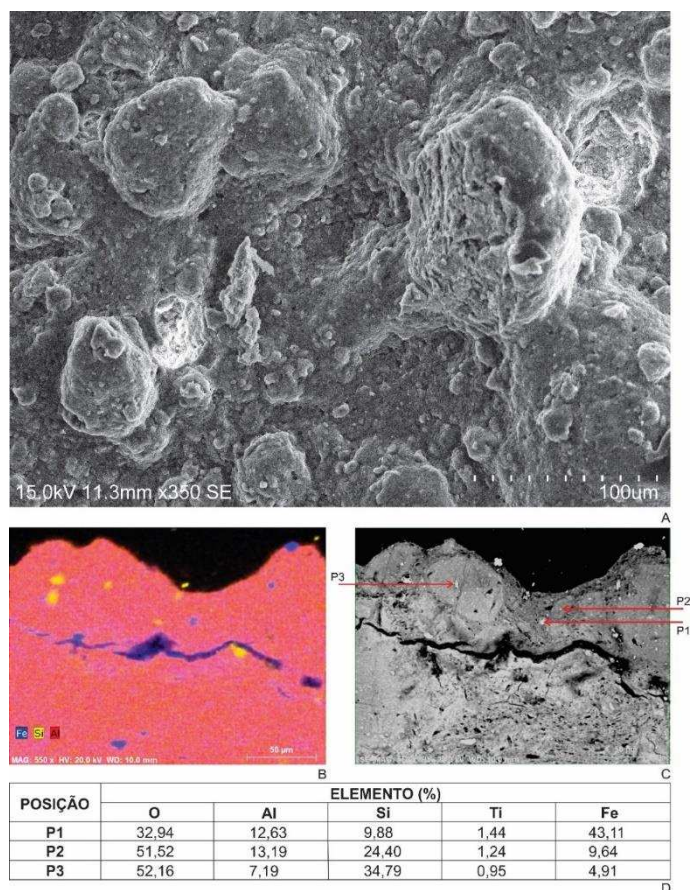


Figura 80 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura LAD20. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise.

Percebe-se neste caso uma maior densidade da pintura, o que pode se justificar pela predominância da fração argila no pigmento LAD. Por outro lado, ela foi produzida com a proporção mínima de ligante (PVAc) e, logo, com uma elevada PVC (Apêndice 1), o que explica a elevada rugosidade da superfície.

#### 4.2.6.5. Pintura LVD40

Neste caso, a presença de agregados ou aglomerados de partículas pode corresponder à limitada eficiência do método de dispersão das partículas ou pode indicar sua formação após o processo de preparação de pigmentos devido à ação das forças eletrostáticas, aumentando a susceptibilidade da pintura à degradação, à semelhança da pintura AAC40. A superfície e o corte estratigráfico da pintura LVD40 (Figura 81), apresentam aglomerados, agregados ou partículas unitárias superpostas com forma predominantemente laminar e também pequenos nódulos compostos por caulinita, hematita e goethita, de acordo com as análises químicas semi-quantitativas por EDS.

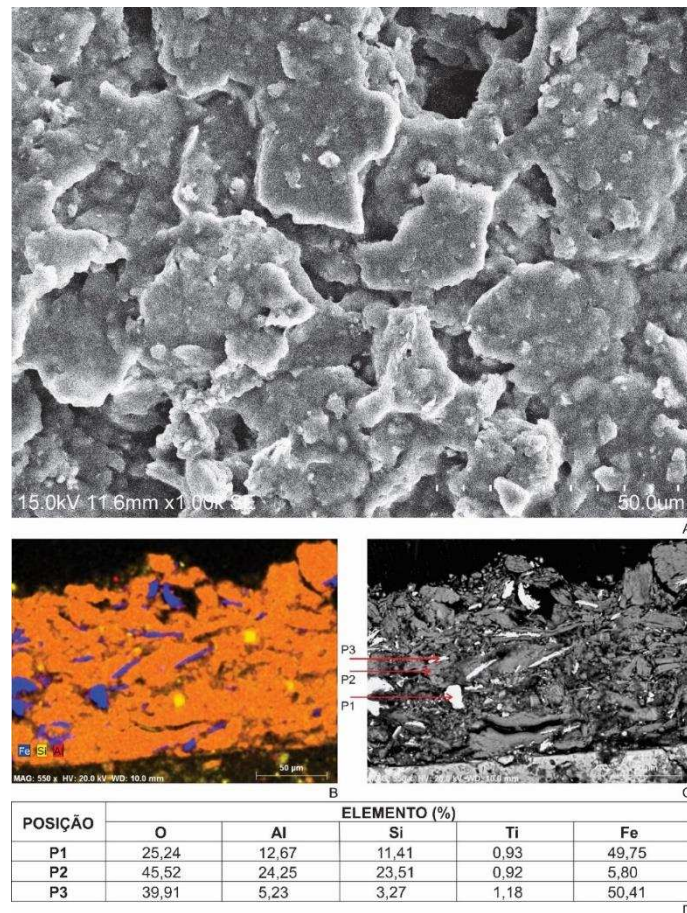


Figura 81 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura LVD40. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o

ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise.

A baixa densidade e a elevada espessura da pintura podem estar associadas à predominância das frações areia fina e silte no pigmento LVD e ao fato dela ter sido produzida com a proporção intermediária de ligante (PVAc) e, logo, com uma menor PVC (Apêndice 1).

Devido à menor PVC e à baixa superfície específica do pigmento LVD, a proporção de ligante de 40% superou o volume suficiente para recobrir completamente as partículas, situação que pode ser observada na Figura 81 C, que apresenta espaços de cor preta, ocupados pelo ligante, entre as partículas dos pigmentos.

#### 4.2.6.6. Pintura LVH20

A superfície e o corte estratigráfico da pintura LVH20 (Figura 82) apresentam agregados ou aglomerados de partículas com forma nodular compostos por caulinita, gibbsita, hematita e goethita, de acordo com as análises químicas semi-quantitativas por EDS.

Percebe-se neste caso uma maior densidade da pintura, o que pode se justificar pela predominância da fração argila no pigmento LVH. Por outro lado, ela foi produzida com a proporção mínima de ligante (PVAc) e, logo, com uma elevada PVC (Apêndice 1), o que explica a elevada rugosidade da superfície.

A presença de agregados ou aglomerados de partículas pode estar associada à limitada eficiência do método de dispersão das partículas, principalmente devido a maior estabilidade dos agregados de partículas do solo em questão ou pode indicar sua formação após o processo de preparação de pigmentos devido à ação das forças eletrostáticas.

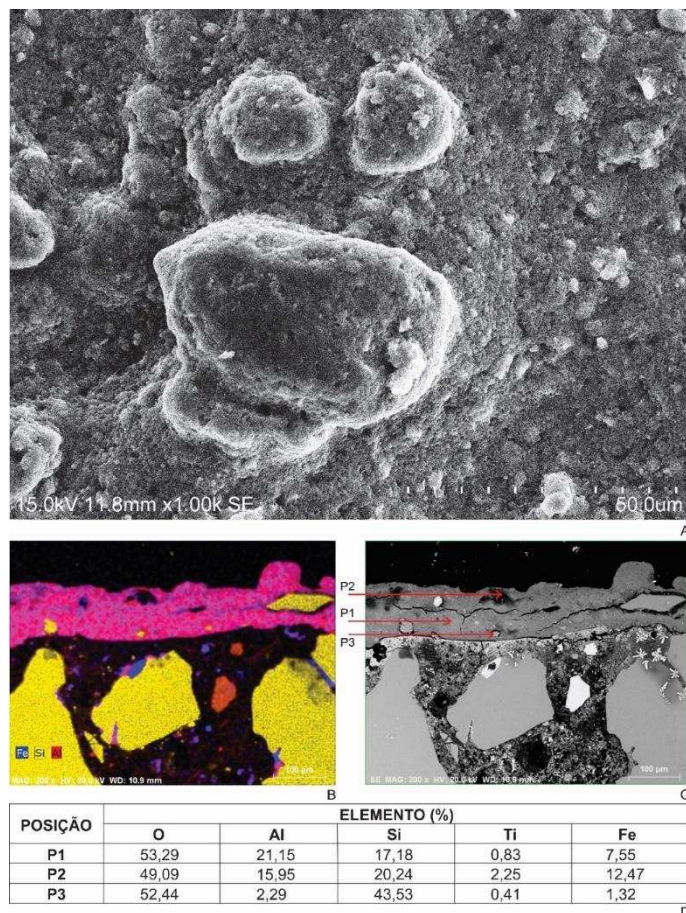


Figura 82 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura LVH20. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise.

#### 4.2.6.7. Pintura LVA60

A superfície e o corte estratigráfico da pintura LVA40 (Figura 83) apresentam agregados ou aglomerados de partículas com forma nodular compostos por caulinita, gibbsita, hematita, goethita, magnetita e ilmenita, de acordo com as análises químicas semi-quantitativas por EDS.

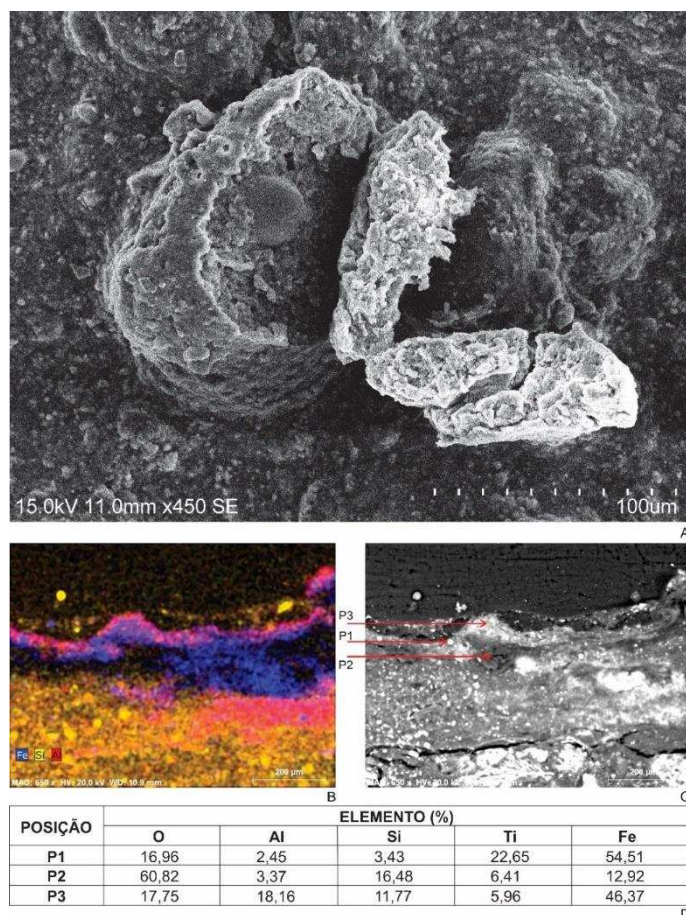


Figura 83 - MEV/EDS da superfície e do corte estratigráfico da pintura LVA60. Legenda: A. MEV da superfície da pintura aplicada sobre cartela Leneta 12H; B. MEV do corte estratigráfico da pintura aplicada sobre substrato de argamassa, com padrão de cores produzido por EDS indicando os principais elementos químicos constituintes (em azul o ferro; em amarelo o silício; e em vermelho o alumínio); C. Indicação dos pontos de análise química semi-quantitativa por EDS; D. Composição química de cada ponto de análise.

Observa-se neste caso uma maior densidade da pintura devido à boa dispersão das partículas das argilas – que ocuparam os espaços criados entre as partículas de silte que representam uma parcela significativa da composição granulométrica do pigmento em questão – e à baixa PVC (Apêndice 1).

A presença de agregados ou aglomerados de partículas pode corresponder à limitada eficiência do método de dispersão das partículas, principalmente devido a maior estabilidade dos agregados de partículas do solo

em questão, à semelhança do caso anterior, ou pode indicar sua formação após o processo de preparação de pigmentos devido à ação das forças eletrostáticas, que não foram contidas pelo ligante PVAc.

### **4.3. Avaliação do desempenho**

O desempenho das pinturas foi avaliado quanto aos fatores considerados relevantes para o desenvolvimento de uma tecnologia social: resistência ao intemperismo natural; resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva; e poder de cobertura da tinta seca.

#### **4.3.1. Resistência ao intemperismo natural**

No presente estudo, a avaliação da resistência ao intemperismo natural também teve como objetivo compreender os efeitos da adição de óleo de linhaça sobre o desempenho das pinturas. Para fins de comparação, as fotos das pinturas após 24 meses de exposição ao intemperismo natural foram organizadas por pigmento, separadas por formulação (sem e com adição de óleo de linhaça) e com a indicação das áreas protegidas e expostas, conforme Figuras 84 a 90.

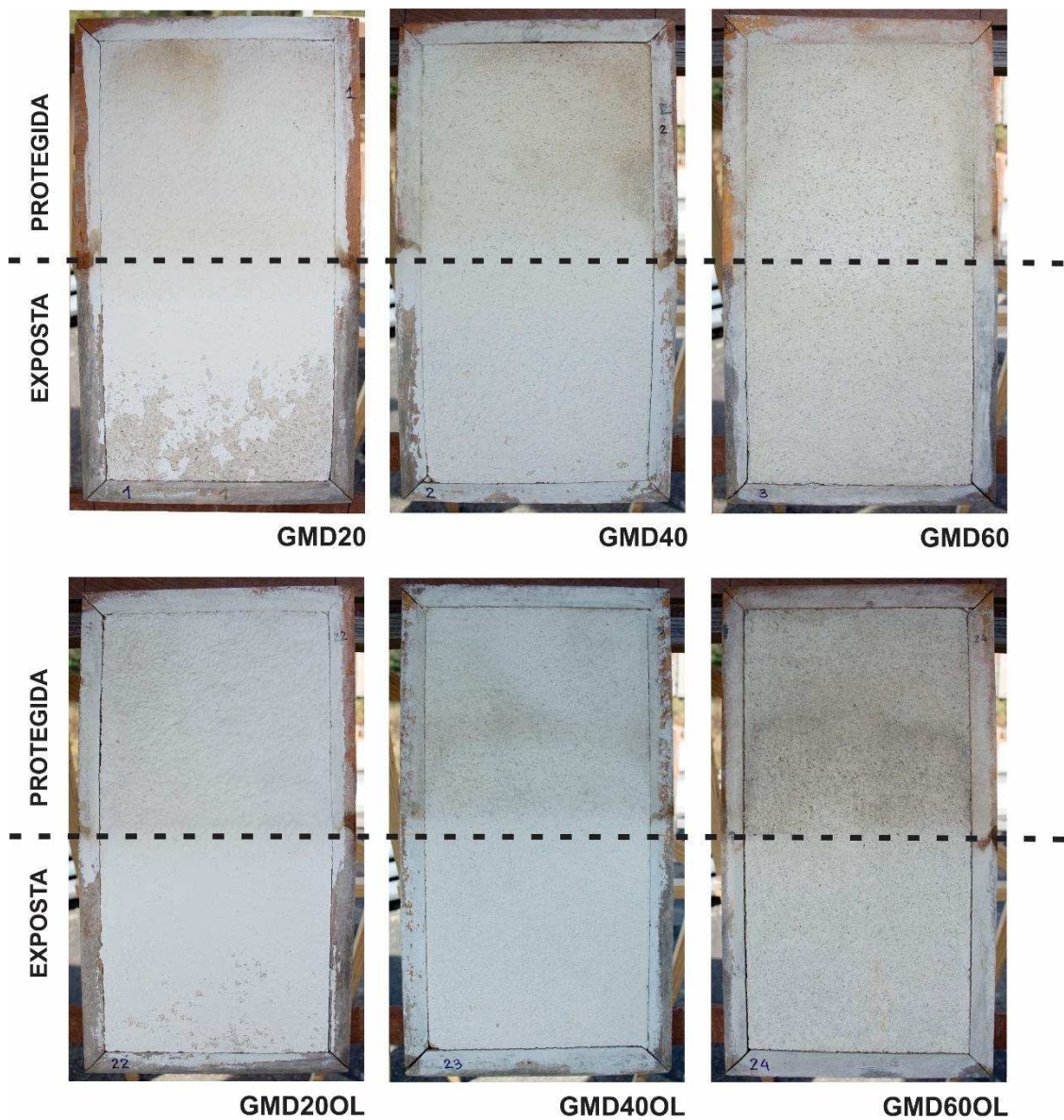


Figura 84 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento GMD, após 24 meses de exposição ao intemperismo natural.

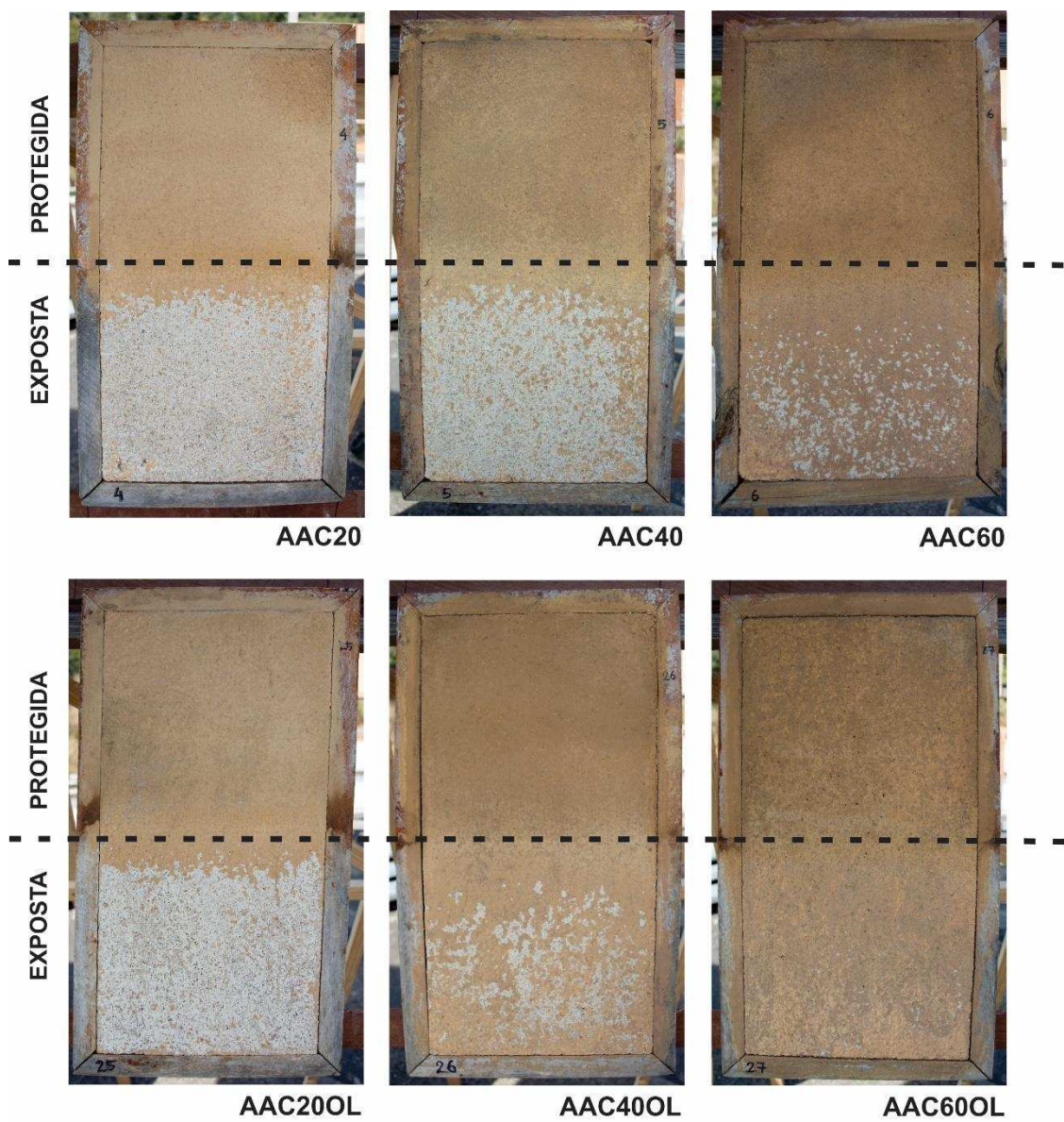


Figura 85 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento AAC após 24 meses de exposição ao intemperismo natural.

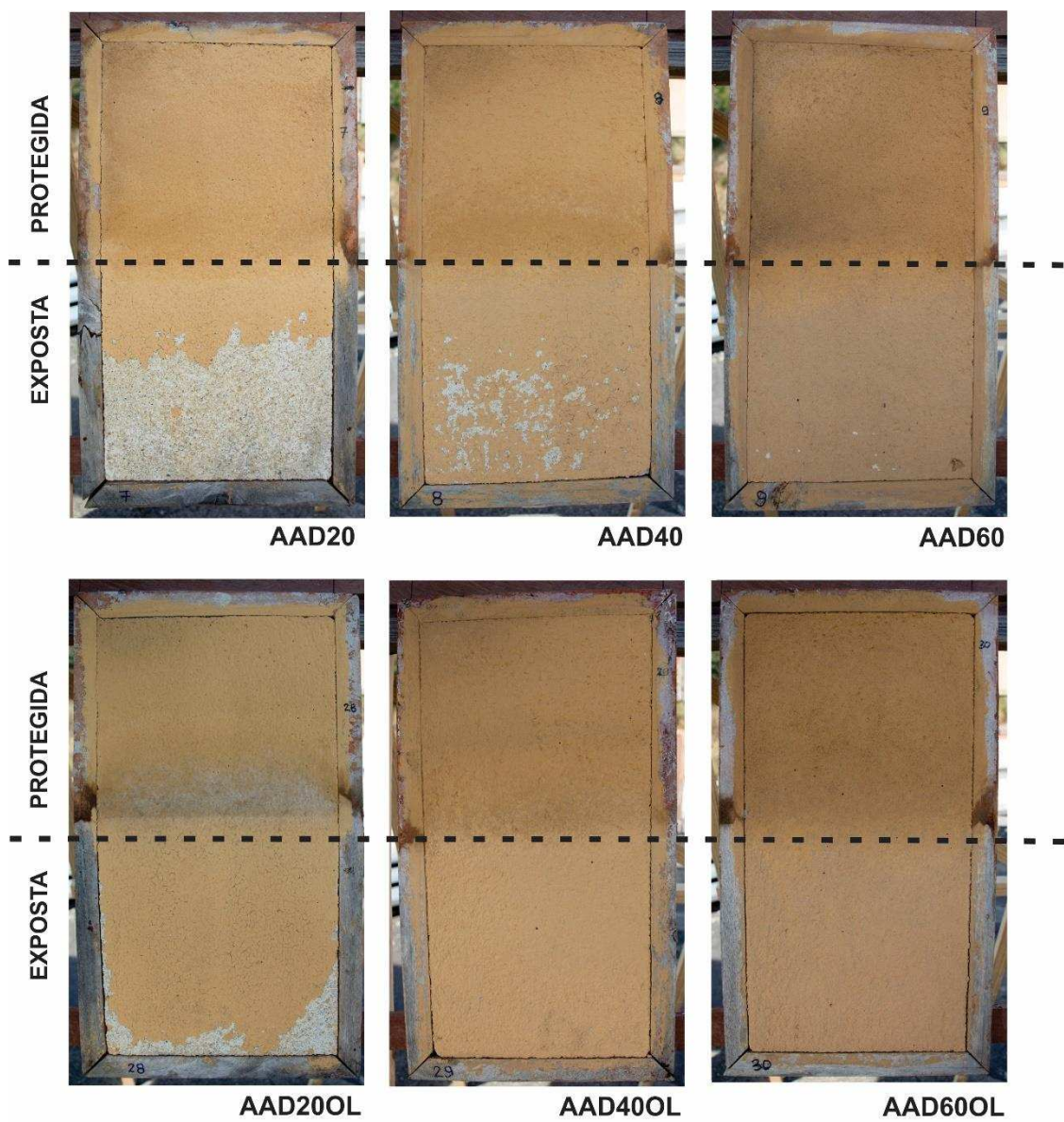


Figura 86 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento AAD após 24 meses de exposição ao intemperismo natural.

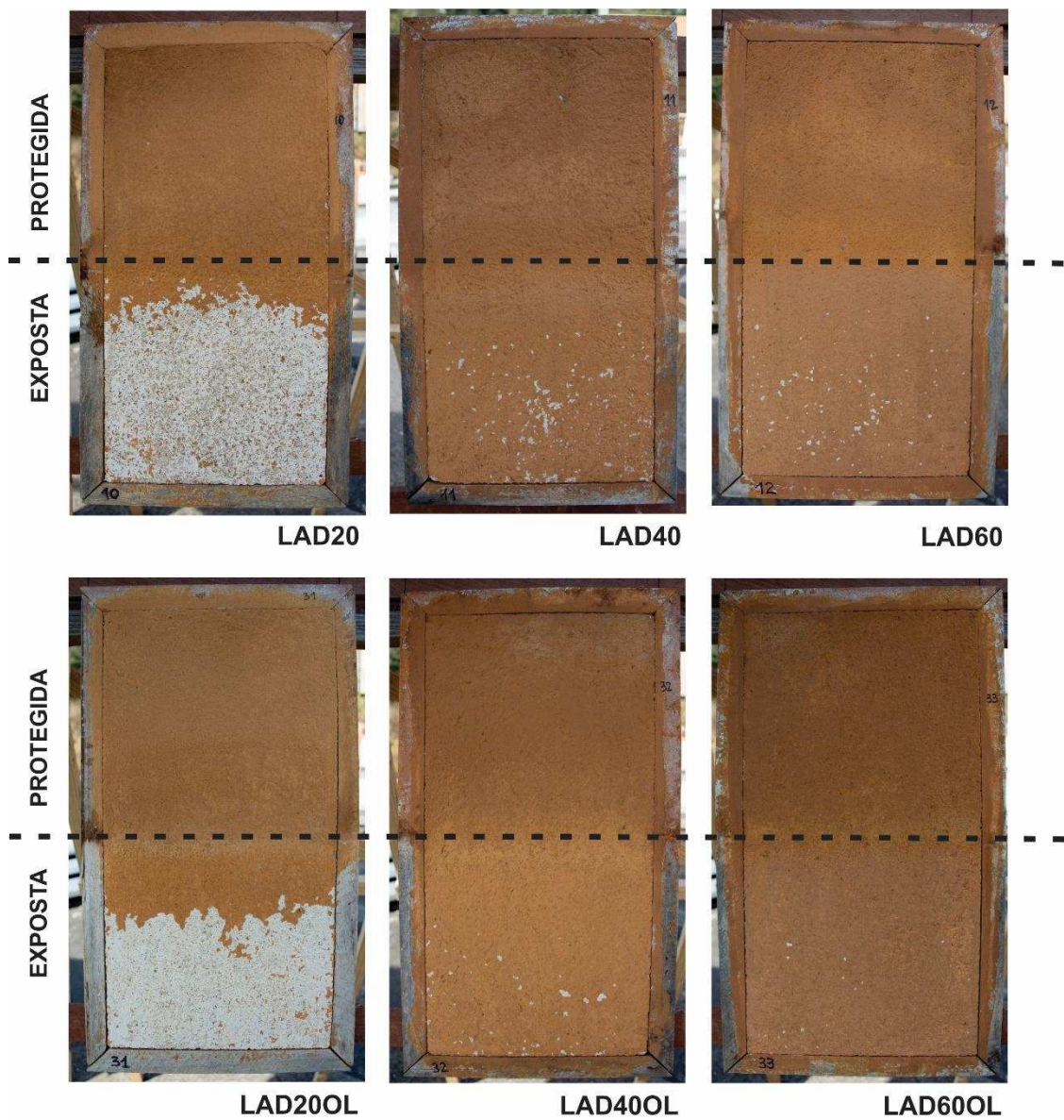


Figura 87 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento LAD após 24 meses de exposição ao intemperismo natural.

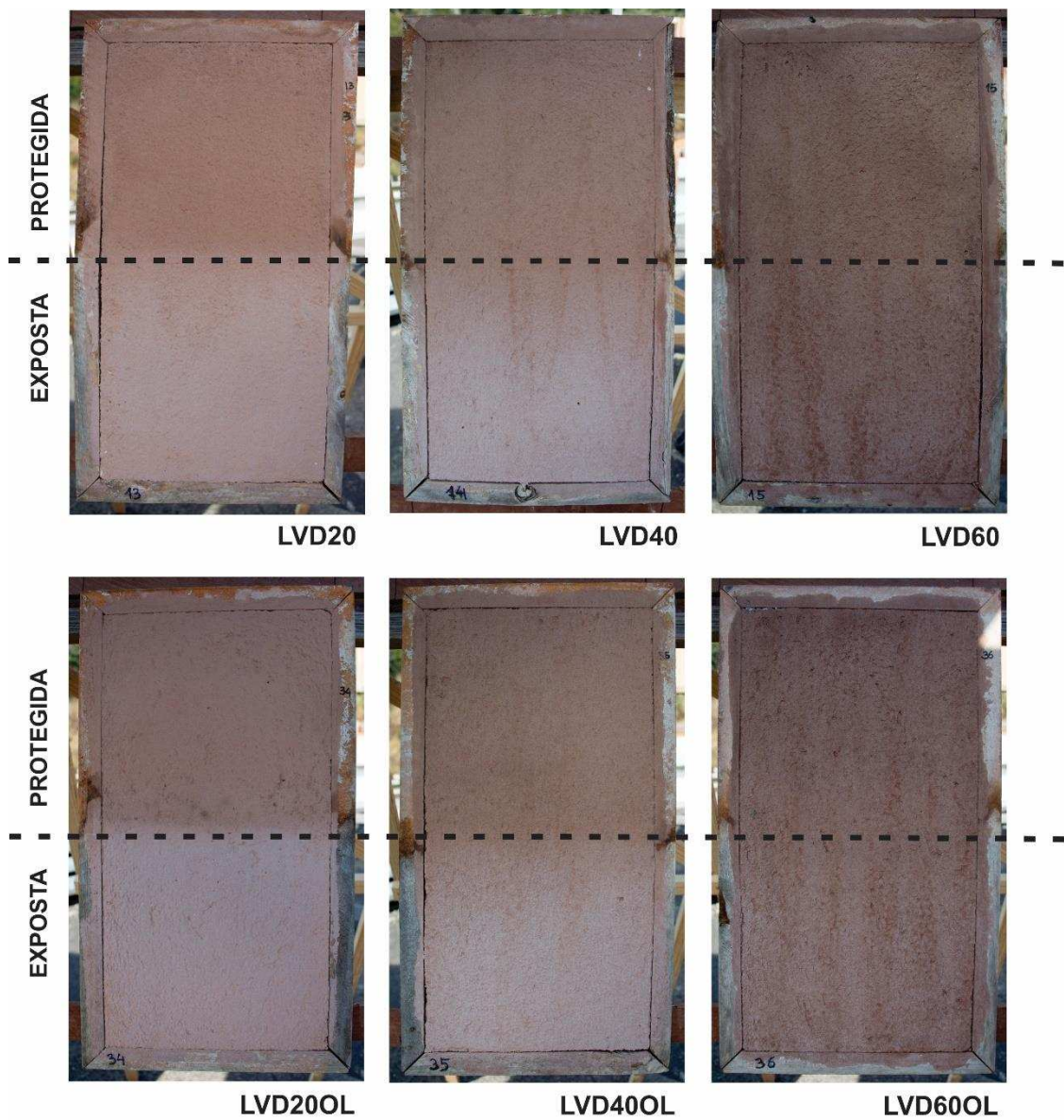


Figura 88 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento LVD 24 meses de exposição ao intemperismo natural.

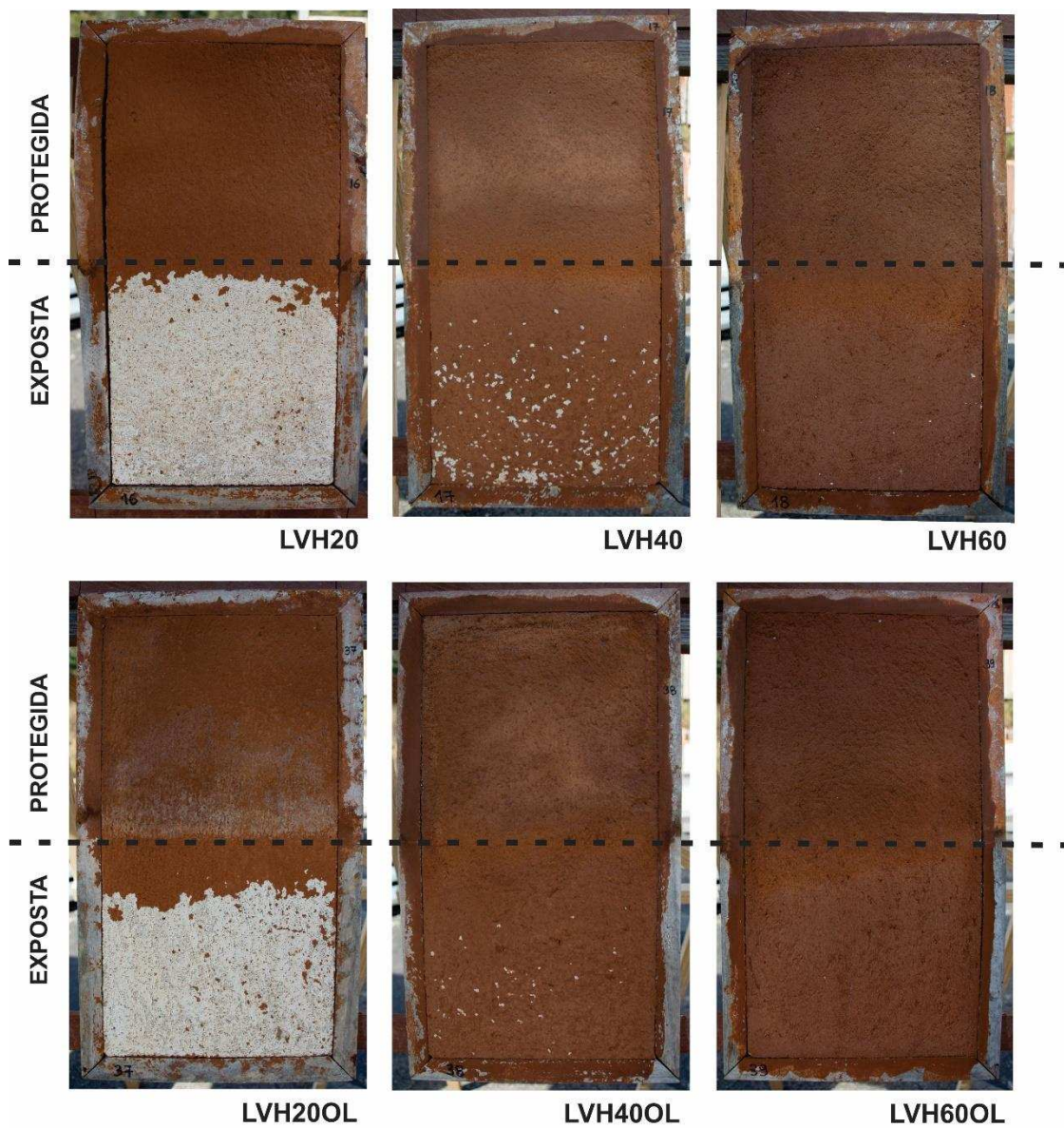


Figura 89 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento LVH após 24 meses de exposição ao intemperismo natural.

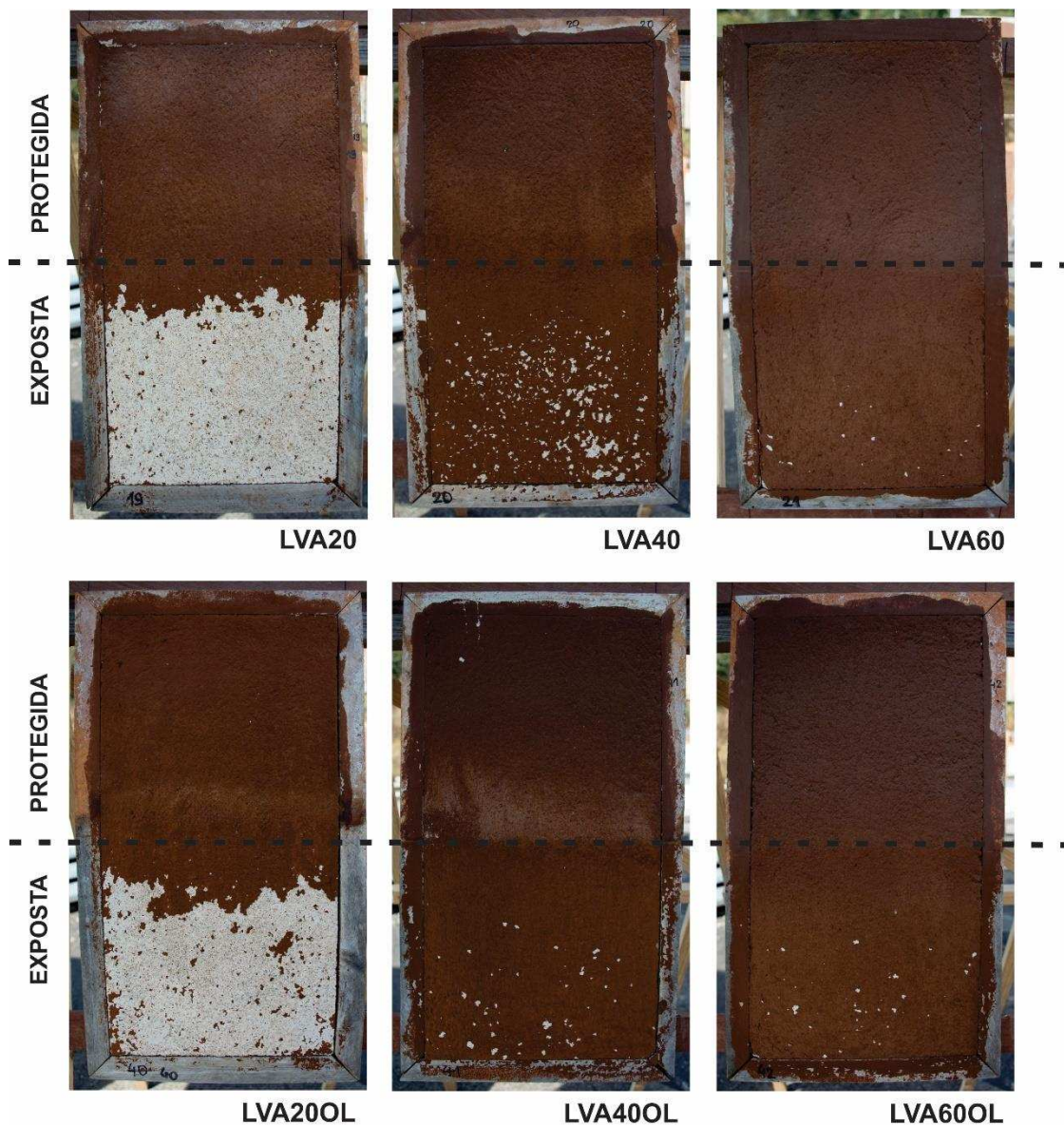


Figura 90 - Aspecto final das pinturas produzidas com o pigmento LVA após 24 meses de exposição ao intemperismo natural.

Na maioria dos casos, as pinturas se fragmentaram (Figura 91) e permaneceram aderidas ao substrato até que foram removidas pelas chuvas, em coincidência com um aumento brusco da precipitação ocorrido em dezembro de 2017 (Apêndice 2).

Em elevadas PVCs, as partículas dos pigmentos estão menos recobertas pelo ligante e, com isso, a superfície da pintura será mais porosa, o que facilita

a absorção e a perda de água. Devido à sua baixa resistência à umidade<sup>42</sup>, a eficiência do PVAc como ligante é reduzida à cada ciclo de umedecimento e secagem, enfraquecendo a rede polimérica até que ela perca sua aderência com o substrato.

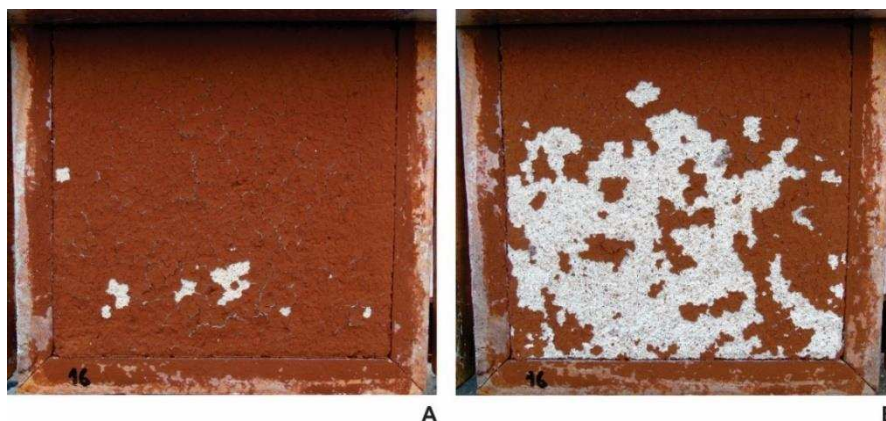


Figura 91 - Processo de degradação da pintura LVH20. Legenda: A: pintura LVH20 em 8 de novembro de 2017; B: pintura LVH20 em 17 de dezembro de 2017.

A degradação foi mais acentuada nas pinturas produzidas com a mínima proporção de ligante, o que era esperado devido às elevadas PVCs (Figura 92). Nesses casos, as partículas dos pigmentos estavam mais expostas e, conseqüentemente, mais sujeitas aos agentes causadores de degradações. Aumentando-se a proporção de ligante, ou seja, diminuindo-se a PVC, a degradação foi menos acentuada, nem mesmo ocorrendo em parte das pinturas. E, além disso, a degradação ocorreu com intensidades diferentes em cada caso, a depender do tipo de pigmento.

Observa-se também que as pinturas produzidas com adições de óleo de linhaça se degradaram menos que as demais, o que comprova seu efeito benéfico sobre o desempenho. Todavia, o processo de degradação não foi totalmente controlado, o que pode estar relacionado à proporção de óleo de linhaça ou à eficiência de sua dispersão e oxidação/secagem.

---

<sup>42</sup> Conforme Boletim Técnico nº1301 emitido pela fabricante do PVAc empregado neste estudo. Disponível em <https://www.cascola.com.br/pt/produtos/colas-brancas-pva/universal.html>. Acesso em 24 de janeiro de 2020.

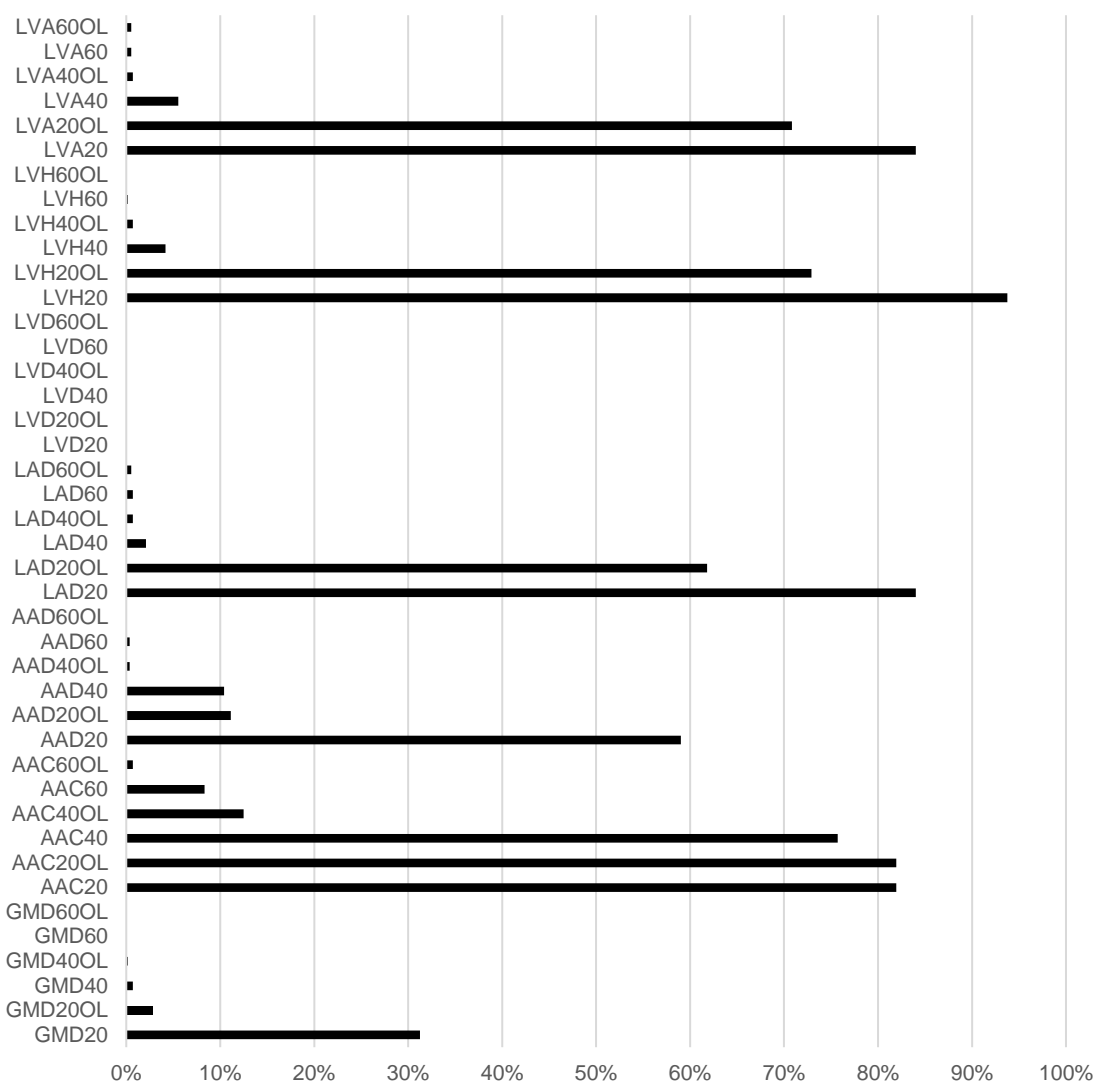


Figura 92 – Degradação das 42 pinturas após 24 meses de exposição ao intemperismo natural.

Além disso, observa-se o clareamento das superfícies expostas da maioria das pinturas, com exceção das pinturas LVD60 e LVD60OL. Sabendo que a estabilidade da cor dos pigmentos de origem inorgânica é elevada, tal alteração pode estar relacionada à degradação do PVAc por ação da umidade. Conforme Mayer (2015), quando um pigmento seco é misturado a um líquido, sua cor é modificada para um tom mais escuro ou mais profundo por um efeito óptico gerado pelo índice de refração. Portanto, ao perder a camada de recobrimento, os pigmentos passam a exibir a sua cor natural.

No entanto, no caso das pinturas LVD60 e LVD60OL em especial, a cor não foi alterada devido ao excesso de PVAc em conjunto com as características dos siltes, que promovem uma espécie de blindagem, impedimento à difusão de oxigênio e umidade através da pintura. Dessa forma, o PVAc pode ter sido preservado da ação degradante da umidade.

E também se percebe o surgimento de manchas ora claras ora escuras nas partes protegidas durante a realização do teste, situação que pode estar relacionada à criação de um microclima entre a proteção metálica e a superfície da pintura, acarretando a migração de sais do substrato e à proliferação de microrganismos.

Dentre as 42 pinturas, apenas nas produzidas com os pigmentos GMD, AAD, LVD e LVH foi possível controlar os efeitos da degradação por ação do intemperismo natural.

Devido à sua maior refletância, à predominância da fração silte e ao elevado teor de pigmentos da pintura GMD20, os efeitos da dilatação e contração manifestaram-se com menor intensidade, limitando a sua degradação a 31%. A partir da proporção de 40% de ligante combinada com a adição de óleo de linhaça, as pinturas produzidas com este pigmento já não apresentam sinais de degradação. No entanto, com 60% de ligante, o poder de cobertura aparente<sup>43</sup> foi prejudicado.

As pinturas produzidas com o pigmento AAD apresentaram um poder de cobertura aparente razoável, não sendo percebidos danos na pintura formulada com 60% de ligante (pintura AAD60OL) e adição de óleo de linhaça. Nesse caso, a proporção significativa da fração silte em conjunto com a elevada proporção de ligante controlou os efeitos da dilatação e contração. Além disso, entre os sete pigmentos este é o que apresenta a segunda maior refletância para comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho, sendo também por esta razão menos susceptível aos efeitos da dilatação e contração. No entanto, o elevado consumo de ligante combinado com o óleo de linhaça acarreta a produção de tintas menos econômicas.

---

<sup>43</sup> Constatação baseada na análise visual das pinturas.

Apenas as pinturas produzidas com o pigmento LVD não sofreram danos para todas as formulações testadas devido à predominância da fração silte (77,3%). Com uma menor superfície específica, o recobrimento das partículas pelo ligante é mais eficiente e, além disso, a pintura sofrerá menos os efeitos da dilatação e contração. Neste caso em especial, o desempenho satisfatório foi alcançado com a menor proporção de ligante e sem a adição de óleo de linhaça, o que evidencia o potencial deste pigmento para a produção de pinturas para usos externos.

Quanto às pinturas produzidas com o pigmento LVH, apenas a formulação com a máxima proporção de ligante combinada com a adição de óleo de linhaça (pintura LVH60OL) foi capaz de conter o processo de degradação. Devido à predominância da argila, que promove a dilatação e contração da pintura, a elevada proporção de ligante pode ter aumentado a dispersão das partículas, assim reduzindo os efeitos das forças eletrostáticas. No entanto, à semelhança da pintura AAD60OL, esta situação acarreta a produção de tintas menos econômicas.

Já no caso das pinturas produzidas com os pigmentos AAC, LAD e LVA, tanto as elevadas proporções de ligante quanto a sua combinação com o óleo de linhaça não foram suficientes para conter completamente os efeitos da degradação.

Devido à sua elevada proporção de argila (91,2%), as pinturas produzidas com o pigmento AAC demandaram um maior volume de diluente para equilibrar a viscosidade, o que resultou em baixos teores de sólidos (Apêndice 1) e, logo, em pinturas muito diluídas e com as menores espessuras quando comparadas às demais. Tal situação prejudica o poder de cobertura. E, devido ao baixo teor de pigmentos, ao aumentar a proporção de ligante, assim como adicionando-se o óleo de linhaça, o poder de cobertura é ainda mais prejudicado e, mesmo assim, sem resultar no controle do processo de degradação. Tal situação pode estar relacionada à reduzida proporção de agentes cimentantes (óxidos de ferro) e, logo, à facilidade de dispersão das partículas do pigmento AAC, assim como às suas propriedades ópticas (baixo índice de refração), considerando-se à elevada proporção de caulinita em sua composição.

Situação similar foi verificada no caso das pinturas produzidas com o pigmento LAD, que, além de apresentar uma elevada proporção de argila (89,8%), também apresenta elevada superfície específica (57,46 m<sup>2</sup>/g), o que as sujeita mais intensamente aos efeitos da dilatação e contração. Neste caso, mesmo reduzindo a intensidade da degradação com maiores proporções de ligante e adição de óleo de linhaça, observa-se a redução do poder de cobertura aparente.

E, quanto às pinturas produzidas com o pigmento LVA, a elevada superfície específica (61,4 m<sup>2</sup>/g) combinada com a baixa refletância (16,99%) foram os principais fatores responsáveis pela degradação, que não foi contida nem mesmo com elevadas proporções de ligante e adição de PVAc.

Considerando a eficiência, apenas as pinturas GMD60, LVD20, LVD40, LVD60, LVH60, GMD40OL, GMD60OL, AAD60OL, LVD20OL, LVD40OL, LVD60OL e LVH60OL apresentaram boas condições de uso em pinturas externas, sendo as produzidas com o pigmento LVD em especial as que apresentaram melhor desempenho, demandando a mínima proporção de ligante sem depender da adição de óleo de linhaça para controlar a degradação por ação da umidade. E, ao classificar estas pinturas de acordo com o desempenho, constata-se que à medida que se aumenta a proporção da fração silte, reduzem-se os efeitos do intemperismo.

Todas as pinturas aparentam boas condições para uso interno, considerando que as partes completamente protegidas, assim como aquelas expostas imediatamente abaixo do “beiral” criado pela calha da proteção metálica, não apresentaram sinais de degradação decorrentes do intemperismo natural, o que será confirmado pelos resultados dos ensaios determinados pela NBR 15079.

#### 4.3.2. Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva e poder de cobertura da tinta seca<sup>44</sup>

Os resultados alcançados (Apêndice 3) estão representados graficamente na Figura 93, que relaciona resistência à abrasão e poder de cobertura. Para que o desempenho seja considerado satisfatório (ABNT, 2011), os dois requisitos devem ser atendidos simultaneamente, ou seja, a pintura deve apresentar poder de cobertura igual ou superior a 4 m<sup>2</sup>/L e resistência à abrasão igual ou superior a 100 ciclos.

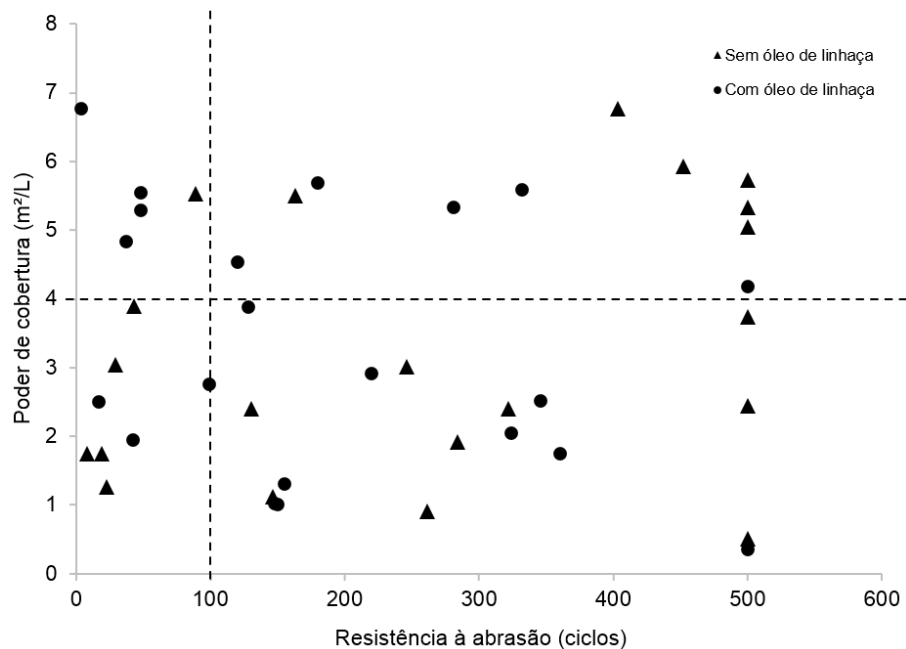


Figura 93 - Diagrama de dispersão do poder de cobertura da tinta seca pela resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva das 42 pinturas.

Os eixos das abscissas e ordenadas indicam, respectivamente, os limites mínimos de resistência à abrasão e poder de cobertura estabelecidos pela NBR 15079 para classificar as pinturas como econômicas.

<sup>44</sup> Os ensaios foram realizados pelo laboratório Lenco (<https://www.laboratorioslenco.com.br/>), credenciado pelo INMETRO.

Observa-se que (Figura 94) apenas pinturas produzidas com os pigmentos LVD, LVH e LVA atenderam simultaneamente aos dois requisitos, enquanto apenas pinturas produzidas com os pigmentos GMD, AAC, AAD e LAD não atenderam a nenhum dos requisitos.

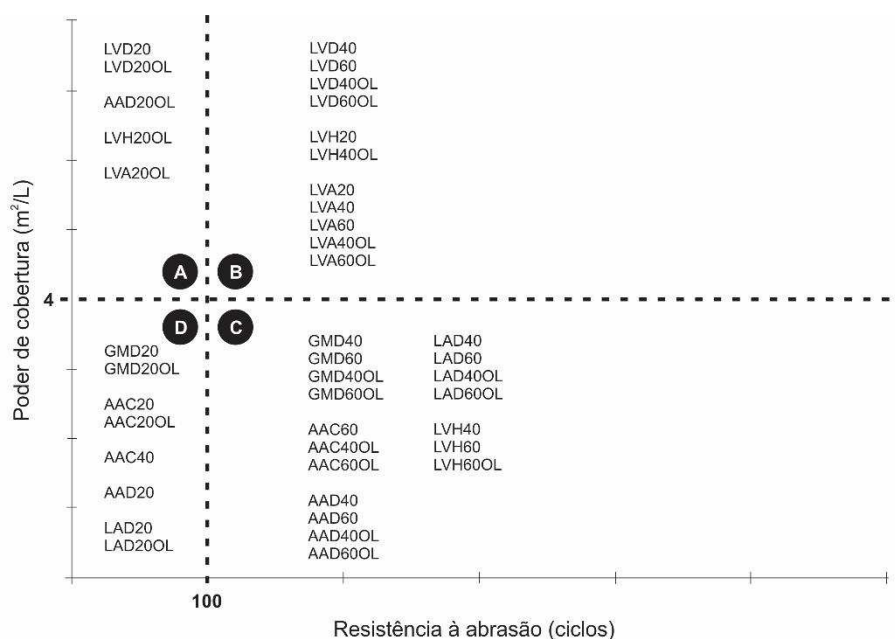


Figura 94 - Poder de cobertura e resistência à abrasão das 42 pinturas. Legenda: A. Atendimento apenas ao requisito poder de cobertura; B. Atendimento aos dois requisitos simultaneamente; C. Atendimento apenas ao requisito resistência à abrasão; D. Não atendimento ao nenhum dos requisitos.

Entre as que atenderam apenas ao requisito poder de cobertura, estão apenas pinturas com as mínimas proporções de ligante e, logo, com as maiores PVCs, uma das condições para aumentar a opacidade e também para diminuir a resistência à abrasão, devido à menor proporção de ligante recobrando as partículas dos pigmentos. E entre as que atenderam apenas ao requisito resistência à abrasão, estão somente pinturas com proporções de ligante a partir de 40%.

Um exame expedito dos Apêndices 1 e 3, que apresentam as formulações das tintas e os resultados dos ensaios, revela que, à medida que se aumenta a proporção de ligante, a resistência à abrasão aumenta e o poder de cobertura

diminui. Tais efeitos são explicados, no caso da resistência à abrasão, pelo recobrimento mais eficiente dos pigmentos promovido pela maior proporção de ligante; e, no caso do poder de cobertura, pela diminuição da (PVC) (Apêndice 1), que deixa os pigmentos mais dispersos no meio, prejudicando assim a ocultação do substrato.

E, como esperado, distintas proporções de ligante foram suficientes para atender simultaneamente aos dois requisitos determinados pela NBR 15079, o que comprova o efeito das características dos pigmentos sobre o desempenho.

As médias alcançadas para o poder de cobertura e a resistência à abrasão foram, respectivamente, de 3,32 m<sup>2</sup>/L e 267,52 ciclos para as tintas formuladas sem adição de óleo de linhaça e de 3,41m<sup>2</sup>/L e 192,33 ciclos para as tintas com adição de óleo de linhaça.

Constata-se a partir da comparação das médias que, na maioria dos casos, o óleo de linhaça afeta negativamente a resistência à abrasão e, por outro lado, não gera efeito algum sobre o poder de cobertura, devido à similaridade das médias alcançadas em tal requisito.

O efeito negativo do óleo de linhaça sobre a resistência à abrasão pode estar relacionado aos procedimentos determinados pela NBR 15078 pois, durante a realização do ensaio, uma solução detergente<sup>45</sup> é gotejada na parte central da cartela enquanto a escova realiza a abrasão da pintura. Conhecida a capacidade dos detergentes de diluir óleos e gorduras, sua ação pode ter enfraquecido a rede formada pelo óleo de linhaça, afetando também o PVAc.

Como exemplo, as pinturas LVH40 e LVH40OL (Figura 95) resistiram a 163 e 48 ciclos de abrasão, respectivamente, e o único fator que as diferencia é a adição de óleo de linhaça. No primeiro caso percebe-se que a pintura permaneceu aderida ao substrato e que as partículas primárias, assim como os agregados e aglomerados de partículas, foram removidos ou desgastados gradualmente antes da camada contínua de pintura ser atingida. Por outro lado, a ação do detergente sobre o óleo de linhaça na pintura LVH40OL desencadeia também a degradação do ligante, diminuindo a sua capacidade adesiva e

---

<sup>45</sup> Solução a 1% de nonilfenol etoxilado com 9 a 10 moles de óxido de eteno (EO) em água deionizada.

promovendo a remoção da pintura na forma de placas e não por desgaste gradual.

Outro fator determinante da resistência à abrasão é o pH. Conforme Standeven (2011) e Yamak (2013), a polimerização do PVAc ocorre em pHs entre 4 e 6. Fora desses limites, a polimerização é comprometida e o ligante perde a capacidade de recobrir os pigmentos. Conforme o Apêndice 3, os pHs das pinturas mantiveram-se dentro dos limites recomendados, não sendo este, portanto, um fator determinante da resistência à abrasão das pinturas analisadas neste estudo.

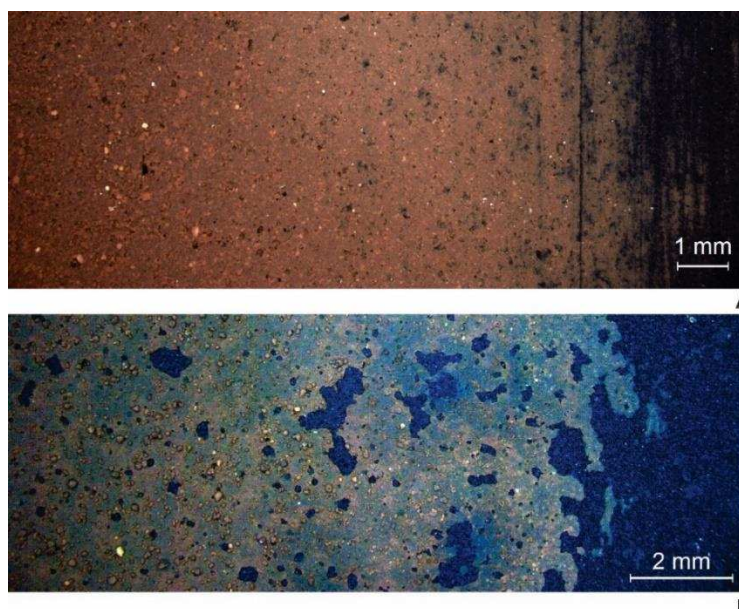


Figura 95 - Imagens das superfícies das pinturas LVH40 e LVH40OL obtidas por MO após ensaio de avaliação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva. Legenda: A: pintura LVH40, sem adição de óleo de linhaça; B: pintura LVH40OL, com adição de óleo de linhaça.

Apesar do efeito negativo do óleo de linhaça, 29<sup>46</sup> das 42 pinturas alcançaram o limite mínimo de 100 ciclos de abrasão estabelecido pela NBR 15079, atendendo ou não ao requisito poder de cobertura. Destas, 13 foram produzidas com a proporção de 40% de ligante e 14 com a proporção de 60 %,

<sup>46</sup> Pinturas 2, 3, 6, 8, 9, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 23, 24, 26, 27, 29, 30, 32, 33, 35, 36, 38, 39, 41 e 42.

indicando que a mínima proporção para atender ao requisito resistência à abrasão foi de 40%. Dentre as 29, apenas 11 pinturas apresentaram poder de cobertura satisfatório, sendo todas elas produzidas com os pigmentos LVD, LVH e LVA.

Quanto ao poder de cobertura, das 42 pinturas avaliadas apenas 16<sup>47</sup> apresentaram resultados satisfatórios, atendendo ou não ao requisito resistência à abrasão.

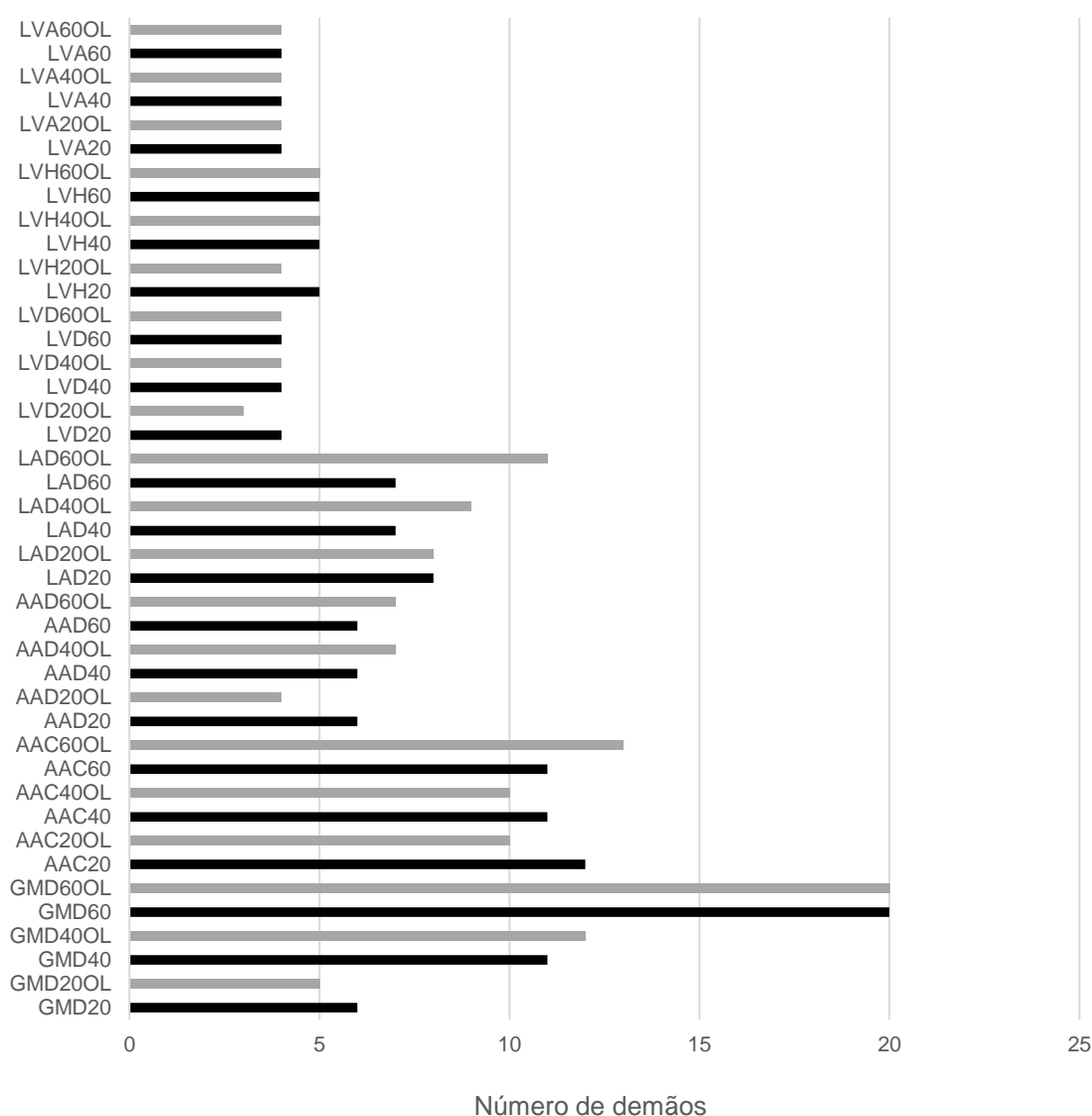


Figura 96 - Número de demãos aplicadas para alcançar a razão de contraste de 98,5% estabelecida pela NBR 15079: 2011.

<sup>47</sup> Pinturas 13, 14, 15, 16, 19, 20, 21, 28, 34, 35, 36, 37, 38, 40, 41 e 42.

Foram exatamente estas pinturas as que exigiram um menor número de demãos (Figura 96) para alcançar a razão de contraste mínima de 98,5% estabelecida pela NBR 15079: 2011, o que confirma a aptidão dos pigmentos LVD, LVH e LVA para tal finalidade, assim como a menor aptidão dos demais (GMD, AAC, AAD e LAD).

Portanto, os pigmentos LVD, LVH e LVA apresentam características que favorecem o atendimento simultâneo aos dois requisitos de desempenho determinados pela ABNT.

A resistência à abrasão não é uma propriedade única ou isolada de um material, mas sim relacionada a outras características físicas, como dureza, resistência à tração, coesão e elasticidade<sup>48</sup>. Além disso, para manter sua função protetora ou decorativa, a espessura de um revestimento pode ser um fator importante (MORSE, 1995), assim como a presença de partículas inertes entre os pigmentos (MILLS, 1995).

Naturalmente, quanto maiores as partículas, menor a superfície específica e, logo, uma menor proporção de ligante é necessária para recobrir os pigmentos, situação que está relacionada à PVC. No entanto, as PVCs calculadas neste estudo serviram apenas para fins de comparação das pinturas em função da variação das proporções de ligante, sem considerar as propriedades superficiais de cada pigmento. Devido à heterogeneidade dos pigmentos, o cálculo da PVC por meio do teste de absorção de óleo, que permite a definição das proporções de ligante em função das propriedades de cada pigmento, gerou resultados extremamente discrepantes, que contrariavam a experiência obtida em estudos anteriores (CARDOSO, CARVALHO e PIRES, 2013; CARDOSO, CARVALHO e FONTES, 2014; CARDOSO et al., 2014; CARDOSO, 2015; CARDOSO, CARVALHO e ALVARENGA, 2015; CARDOSO et al., 2016a; CARDOSO et al., 2016b).

Portanto, as PVCs calculadas conforme a Equação 1 não consideram a composição granulométrica dos pigmentos. Logo, sabendo que as mesmas proporções de ligante foram empregadas na produção de todas as tintas, aquelas produzidas com pigmentos ricos em silte ou em microagregados de alta

---

<sup>48</sup> Neste estudo as pinturas não foram avaliadas quanto a tais características.

estabilidade (pseudosilte) podem ter apresentado uma PVC real menor que a daquelas produzidas com pigmentos ricos em argila. Tal hipótese se comprova pela elevada resistência à abrasão das pinturas produzidas com os pigmentos LVD, LVH e LVA formuladas com a menor proporção de ligante (20%) em detrimento das demais (produzidas com os pigmentos GMD, AAC, AAD e LAD), que só passaram a atender ao limite de 100 ciclos de abrasão nas formulações com 40% de ligante.

Com uma menor superfície específica, o silte está menos susceptível aos efeitos dos ciclos de umedecimento e secagem, que promovem dilatações e contrações, fatores responsáveis pela degradação das pinturas. Considerando o caso extremo, que é o do pigmento LVD (77,3% de silte), suas partículas em forma de plaquetas se orientaram paralelamente ao substrato em camadas justapostas produzindo um efeito de blindagem<sup>49</sup>, que não apenas reforça fisicamente a pintura, mas também atua como um impedimento à difusão de oxigênio e umidade através dela.



Figura 97 - Imagem da superfície da pintura LVH20 obtida por MO, representando o desgaste gradual dos microagregados de partículas (da esquerda para a direita, o desgaste gradual dos microagregados de partículas).

Além disso, o exame das superfícies dos corpos de prova após o ensaio revela certo benefício dos agregados e aglomerados de partículas, em especial nas pinturas produzidas com os pigmentos LVH e LVA: à medida que a escova realiza a abrasão, os agregados e aglomerados são desgastados gradualmente

---

<sup>49</sup> Conforme as características dos solos siltosos, descritas no item 2.3.

(Figura 97), atuando como uma espécie de barreira ao desgaste da camada contínua da pintura. Isso ocorre devido à elevada resistência dos agregados dos solos LVH e LVA<sup>50</sup>, que alcançam estabilidade com o tamanho do silte (pseudosilte).

Nas pinturas produzidas com os pigmentos GMD, AAC, AAD e LAD, o limite mínimo de 100 ciclos de abrasão foi alcançado apenas nas formulações com 40% e 60% de ligante. Tal situação revela que o recobrimento satisfatório das partículas destes pigmentos ocorreu com maiores proporções de ligante, o que pode estar relacionado à predominância de partículas de menor tamanho e à menor estabilidade dos agregados dos solos 1, 2, 3 e 4, dos quais foram obtidos os pigmentos GMD, AAC, AAD e LAD<sup>51</sup>, respectivamente.

No entanto, as pinturas produzidas com os pigmentos AAC e LAD, apresentaram um comportamento anômalo: o aumento da resistência à abrasão em função das adições de óleo de linhaça, situação que pode estar relacionada à similaridade de composições granulométricas de ambos os pigmentos, nos quais predomina a fração argila (aproximadamente 90%).

Nestes casos, a resistência à abrasão pode ter aumentado em função da adsorção do óleo de linhaça pelas argilas e também à sua melhor reticulação, promovida pela homogeneidade do meio. Assim, o óleo de linhaça pode ter atuado como uma segunda barreira aos efeitos da abrasão, ao contrário dos casos em que, devido à maior heterogeneidade dos pigmentos, ele pode não ter sido suficientemente adsorvido nem formado uma rede tridimensional contínua. Ao comparar a Figura 98 AB com a Figura 95 B, percebe-se que a película de pintura no primeiro caso é mais contínua, sendo removida do substrato em fragmentos maiores que no segundo caso.

Apesar da composição granulométrica semelhante à de AAC e LAD, as pinturas produzidas com o pigmento LVH se comportaram como as demais produzidas com pigmentos ricos em silte ou em microagregados de alta

---

<sup>50</sup> Sobre a estabilidade dos agregados de partículas dos solos 6 e 7, ver itens 3.1.6 e 3.1.7.

<sup>51</sup> Sobre a estabilidade dos agregados de partículas dos solos 1, 2, 3 e 4, ver itens 3.1.1, 3.1.2, 3.1.3 e 3.1.4.

estabilidade, ou seja, apresentaram menor resistência à abrasão devido à adição do óleo de linhaça.

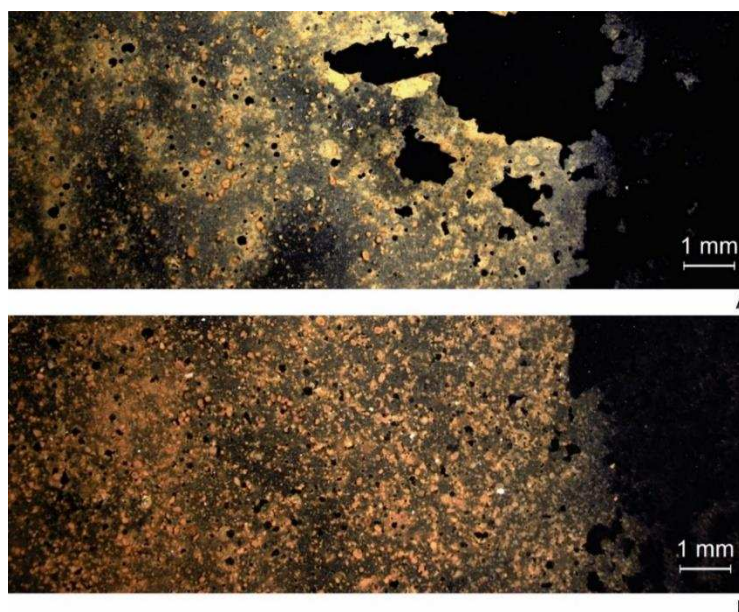


Figura 98 - Imagens das superfícies das pinturas AAC40OL e LAD40OL obtidas por MO após ensaio de avaliação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva. Legenda: A: pintura AAC40OL, com adição de óleo de linhaça; B: pintura LAD40OL, com adição de óleo de linhaça.

Portanto, pigmentos com elevadas proporções de silte ou de microagregados de alta estabilidade (pseudosilte), assim como a ação conjunta de pigmentos com elevada proporção de argila, agregados de baixa estabilidade e óleo de linhaça são a condição para alcançar altas resistências à abrasão em tintas produzidas com pigmentos obtidos de solos.

Os fatores determinantes do poder de cobertura de um pigmento são, conforme Schaeffer (1995), o tamanho das partículas, o estado de sua dispersão e sua concentração (PVC).

Ao diminuir o tamanho de partícula do pigmento, o número de partículas e superfícies para reflexão e refração da luz aumenta e a capacidade de dispersão da luz de um determinado volume de pigmento também tende a aumentar, existindo, portanto, um tamanho ótimo relacionado ao comprimento

de onda da luz, no qual a máxima eficiência de espalhamento é obtida (SCHAEFFER, 1995).

O comprimento de onda do espectro visível varia de aproximadamente 0,4 a 0,7  $\mu\text{m}$ , com pico de luminosidade a 0,55  $\mu\text{m}$ . A dispersão máxima da luz ocorre quando as partículas têm um tamanho de aproximadamente metade do comprimento de onda da luz e há uma grande diferença no índice de refração entre elas e o meio (FAULKNER e SCHWARTZ, 2009). No caso do dióxido de titânio, por exemplo, o tamanho médio para a opacidade máxima varia de aproximadamente 0,20 a 0,30  $\mu\text{m}$  (SCHAEFFER, 1995).

Conforme Abel (1999), o tamanho é normalmente expresso como um diâmetro médio das partículas primárias predominantes. No entanto, partículas de pigmentos não são geralmente esféricas e, portanto, podem ter diferentes dimensões em função de suas formas, dependendo das medidas de comprimento, largura e altura, o que resulta em uma série de suposições e simplificações, que enquadram os pigmentos orgânicos em geral entre 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ . Já os pigmentos empregados como extensores<sup>52</sup>, predominantemente de origem inorgânica, podem alcançar até 50  $\mu\text{m}$ .

À medida que o tamanho das partículas aumenta, sua capacidade de dispersar a luz aumenta até um máximo e em seguida começa a diminuir. Esta capacidade de espalhar a luz é proporcional ao poder de cobertura do pigmento, ou seja, o poder de cobertura também atinge um máximo e diminui à medida que o tamanho da partícula aumenta (ABEL, 1999).

Considerando-se o fator tamanho, apenas a fração argila, que contém partículas de diâmetro menor ou igual a 2  $\mu\text{m}$ , apresentaria opacidade suficiente para ocultar o substrato. Por outro lado, as partículas de silte, que possuem diâmetro entre 2 e 50  $\mu\text{m}$ , podem atuar como extensores, promovendo o aumento do poder de cobertura.

Conforme Steward, Hearn e Wilkinson (2000), a opacidade resulta da dispersão da luz em uma interface entre substâncias com diferentes índices de refração (por exemplo, a interface entre ar e polímero, ou ar e pigmento). Tal

---

<sup>52</sup> Os pigmentos conhecidos como extensores ou cargas tem, principalmente, a função de aumentar o poder de cobertura das tintas.

dispersão e, logo, a opacidade, pode ser alcançada se a película for rugosa ou contiver grande número de espaços vazios (microporos), ou seja, se estiver formulada na concentração volumétrica crítica de pigmento (CPVC).

As pinturas analisadas neste estudo apresentaram maiores poderes de cobertura para maiores PVCs, atendendo ou não ao limite mínimo estabelecido pela NBR 15079. E, naturalmente, à medida que a PVC diminuiu, o poder de cobertura também diminuiu, apenas mantendo-se acima do limite estabelecido ( $4 \text{ m}^2/\text{L}$ ) as pinturas produzidas com os pigmentos LVD, LVH e LVA. As demais, produzidas com os pigmentos GMD, AAC, AAD e LAD, demandaram muitas demãos para alcançar a razão de contraste mínima, mesmo em elevadas PVCs e, ainda assim, não atenderam ao limite mínimo de  $4 \text{ m}^2/\text{L}$  estabelecido pela NBR 15079.

O pigmento GMD é composto principalmente por caulinita, que apresenta índice de refração igual a  $1,36^{53}$ . Sabe-se que a opacidade está relacionada ao índice de refração e que ela é proporcional à diferença entre o índice de refração do pigmento e o do meio em que está disperso/aplicado. Ou seja, quanto maior o índice de refração do pigmento, maior a opacidade do revestimento (ABEL, 1999) e, quanto maior a diferença entre os índices de refração do pigmento e o meio circundante, maior a dispersão da luz (SCHAEFFER, 1995).

O caulim, composto por caulinita, haloisita e impurezas, é usualmente adicionado em estado calcinado às tintas látex com baixo PVC como extensor. A calcinação promove a sinterização interpartícula, dando origem a partículas de forma irregular, de maior tamanho e com uma estrutura microporosa. Assim, um alto poder de cobertura é obtido pela incapacidade dos ligantes de preencher completamente os microporos, ultrapassando o poder de cobertura da caulinita em estado natural (BROAD, POWER e SONEGO, 1993; EASTAUGH, 2008).

Conforme Schaeffer (1995), no caso específico dos pigmentos brancos, à medida que sua concentração aumenta e suas partículas se tornam mais aglomeradas, elas se aproximam da condição óptica de uma partícula muito

---

<sup>53</sup> Os índices de refração dos pigmentos foram consultados em <https://refractiveindex.info/>. Acesso em 17 de janeiro de 2020.

grande, com conseqüente perda de eficiência de espalhamento e poder de ocultação, tornando-se praticamente transparentes à semelhança do quartzo.

Comparando-se o índice de refração da caulinita com os dos demais minerais constituintes dos pigmentos empregados neste estudo, tem-se 1,45 para o quartzo, 2,39 para a goethita, 2,93 para a hematita, 1,56 para a gibbsita, 2,34 para a magnetita e 2,40 para a ilmenita. Quanto menor o índice de refração dos pigmentos, maior a transparência da pintura, o que pode ser confirmado comparando-se as pinturas GMD60 e LVA60 (Figura 99).

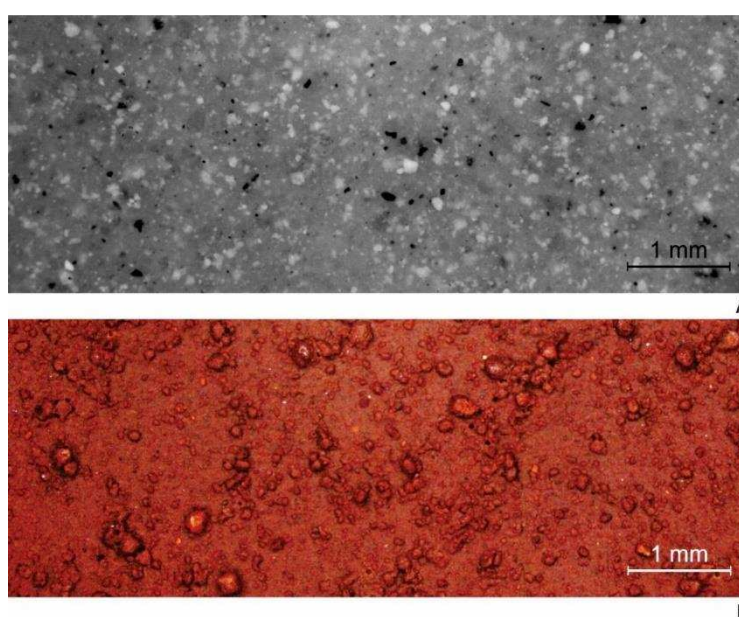


Figura 99 - Imagens das superfícies das pinturas GMD60 e LVA60 obtidas por MO. Legenda: A: pintura GMD60; B: pintura LVA60.

Em relação às pinturas produzidas com os pigmentos AAC, AAD e LAD, outro fator comprometeu o poder de cobertura: o baixo teor de pigmentos (Apêndice 1). As tintas látex PVAc, conforme Silva e Uemoto (2005) apresentam teores de pigmentos entre 30,4 e 45,9%, enquanto os das tintas produzidas com os pigmentos AAC, AAD e LAD variaram entre 15,56 e 23,47% (Apêndice 1). Mesmo produzidas com pigmentos com altos índices de refração, as elevadas superfícies específicas destes pigmentos demandaram um maior volume de diluente para equilibrar a viscosidade das tintas. Esta situação resulta em uma maior diluição das tintas e, logo, em uma maior dispersão dos pigmentos.

Portanto, mesmo aplicando-se um número elevado de demãos, as pinturas produzidas com estes pigmentos não ocultaram satisfatoriamente o substrato. Em situações similares, a indústria adiciona os pigmentos conhecidos como cargas ou extensores que, sendo inertes, aumentam o teor de pigmentos sem prejudicar a viscosidade das tintas.

Tal medida foi comprovada experimentalmente nos estudos de Lopes et al. (2019) e Tressmann et al. (2020), baseados na adição de resíduos de corte de mármore e granito como cargas ou extensores minerais em tintas produzidas com pigmentos obtidos de solos.

E, quanto às pinturas produzidas com os pigmentos LVD, LVH e LVA, seus elevados poderes de cobertura podem ter relação com os mesmos fatores que garantiram suas elevadas resistências à abrasão: predominância da fração silte ou de microagregados de alta estabilidade (pseudosilte). E, além disso, com seus elevados teores de sólidos, pois foram estas as pinturas que demandaram o menor volume de diluente para alcançar a viscosidade ideal.

Conforme Abel (1999), o diâmetro das partículas empregadas como extensores pode alcançar até 50  $\mu\text{m}$ , o que coincide com o tamanho das partículas dos siltes. Com menor área superficial, é menor a demanda por ligante e, com isso, essas partículas não são apenas inerentemente mais opacas, mas é possível usá-las em concentrações mais altas sem afetar adversamente a viscosidade das tintas. Portanto, considerando a predominância da fração silte no pigmento LVD, e dos microagregados de alta estabilidade (pseudosilte) nos pigmentos LVH e LVA, a condição para alcançar elevados poderes de cobertura foi plenamente atendida.

Portanto, pigmentos com elevadas proporções de silte ou de microagregados de alta estabilidade (pseudosilte), assim como o teor de pigmentos das tintas e as propriedades ópticas, foram a condição para alcançar poderes de cobertura satisfatórios em tintas produzidas com pigmentos obtidos de solos.

## 5. CONCLUSÕES

A composição granulométrica dos pigmentos foi o principal fator responsável pelo desempenho das pinturas analisadas neste estudo, sendo a predominância da fração silte ou de microagregados de alta estabilidade (pseudosilte) a condição básica para alcançar elevadas resistências ao intemperismo natural e à abrasão, assim como elevados poderes de cobertura. Já a estabilidade dos agregados e as propriedades ópticas foram os principais fatores relacionados à composição mineralógica dos pigmentos determinantes do desempenho das pinturas quanto aos três requisitos avaliados.

A adição do óleo de linhaça foi condição fundamental para elevar a resistência das pinturas aos efeitos do intemperismo natural, assim como a resistência à abrasão de parte delas. Sua ação, no entanto, depende das características dos pigmentos: no caso dos pigmentos AAC e LAD o óleo de linhaça promoveu o aumento da resistência à abrasão; já no caso do pigmento LVD, as pinturas apresentaram desempenho satisfatório sem depender de sua adição. Todavia, mesmo as elevadas proporções de ligante combinadas com o óleo de linhaça foram insuficientes para conter os efeitos do intemperismo natural sobre a maioria das pinturas. Tal combinação foi eficiente apenas em 7 pinturas, produzidas com os pigmentos GMD, AAD, LVD e LVH ricos em silte ou microagregados de alta estabilidade (pseudosilte) e predominantemente com as maiores refletâncias, sendo estes, portanto, os pigmentos mais adequados para a produção de tintas para usos externos.

Na mínima proporção de ligante (20%), apenas as pinturas LVH20 e LVA20, alcançaram simultaneamente os limites mínimos estabelecidos pela NBR 15079 para a resistência à abrasão e o poder de cobertura. A partir de 40% de ligante, a grande maioria das pinturas alcançou resistências à abrasão satisfatórias, mas apenas as produzidas com os pigmentos LVD, LVH e LVA alcançaram simultaneamente o limite mínimo de 4 m<sup>2</sup>/L de poder de cobertura, situação que prevalece quando a proporção de ligante passa a 60%. Portanto, os pigmentos LVD, LVH e LVA são os que garantem as pinturas mais eficientes e econômicas para usos internos.

O poder de cobertura foi o principal limitante, ora influenciado pela elevada proporção de argila, que resultou em tintas com baixos teores de sólidos, ora influenciado pelas propriedades ópticas dos pigmentos. Nestes casos, o poder de cobertura pode ser incrementado com a adição de extensores ou cargas, que elevam o teor de pigmentos mantendo-se a viscosidade em níveis ideais para a aplicação.

## REFERÊNCIAS

- AB'SABER, A.N. **Os domínios de natureza no Brasil**: potencialidades paisagísticas. São Paulo: Ateliê editorial, 2003. 160 p.
- ABEL, A.G. **Pigments for paint**. In: LAMBOURNE, R.; STRIVENS, T.A. Paint and surface coatings: Theory and Practice. 2.ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 1999. cap. 3, p. 91-197.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **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.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **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.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15079**: Tintas para construção civil. Especificação dos requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15220-1**: Desempenho térmico de edificações – Parte 1: Definições, símbolos e unidades. Rio de Janeiro: ABNT, 2005.
- ABREU, S.F. **Pigmentos de bário**. Revista de química industrial, n.346, p.13-14, 1961.
- ALVES, T.L.; BRITO, M.A.M.L.; LAGE, M.C.S.M. **Pigmentos de pinturas rupestres pré-históricas do sítio leiteiro do quinto, Pedro II, Piauí, Brasil**. Química Nova, v.34, n.2, p.181-185, 2011.
- ANDERSON, E.; ALMOND, M.J.; MATTHEWS, W.; CINQUE, G.; FROGLEY, M.D. **Analysis of red pigments from the neolithic sites of Catalhoyuk in Turkey and Sheikh-e Abad in Iran**. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, n. 131, p. 373-383, 2014.
- APMOP. **Livro 2 de contratos e arrendamentos**. Ouro Preto, Arquivo Público Municipal, 1896 a 1917, 100 p. Caixa 26 L 4.
- APMOP. **Livro 3 de registros e contratos**. Ouro Preto, Arquivo Público Municipal, 1917 a 1927, 100 p. Caixa 33 L 4.
- APMOP. **Livro 4 de registros e contratos**. Ouro Preto, Arquivo Público Municipal, 1927 a 1959, 101 p. Caixa 26 L 5.
- ASHTON, H.E. **Architectural coatings**. In: KOLESKE, J.V. Paint and coating testing manual - Fourteenth edition of the Gardner - Sward Handbook. Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 59, p. 696-705.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **C1549 – 09**: Standard Test Method for Determination of Solar Reflectance Near Ambient Temperature Using a Portable Solar Reflectometer. ASTM International, 2009.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1483 – 12**: Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Gardner-Coleman Method. ASTM International, 2016.

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

BAENA, A.L.M. **Ensaio corográfico sobre a província do Pará.** Brasília: Senado Federal, Conselho Editorial, 2004.

BARNETT, J.R.; MILLER, S.; PEARCE, E. **Colour and art:** A brief history of pigments. Optics & Laser Technology, n38, p. 445-453, 2006.

BARROS, M. **Solocores:** Tintas de solos. Ouro Preto, MG: 2011. Relatório técnico.

BELTRÃO, M.C.; LOCKS, M.; CORDEIRO, D. **Project central (Bahia, Brazil):** Rock art in the Chapada Diamantina uplands. Revista de Arqueologia, n.8, p.337-351, 1994.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. **General introduction:** clays, clay minerals, and clay science. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Handbook of clay science. Developments in clay science, v.1. p.1-18, 2006.

BETTENDORF, J. F. **Chronica da missão dos padres da Companhia de Jesus no Estado do Maranhão.** Revista do Instituto Histórico e Geográfico Brasileiro, Rio de Janeiro, v.1, t. LXXII, 1910.

BLÜMICH, B.; HABER, A.; CASANOVA, F.; FEDERICO, E.D.; BOARDMAN, V.; WAHL, G.; STILLIANO, A.; ISOLANI, L. **Noninvasive depth profiling of walls by portable nuclear magnetic resonance.** Analytical and Bioanalytical Chemistry, n.397, p.3117-3125, 2010.

BONADUCE, I. **The binding media of the polychromy of Qin Shihuang's Terracotta Army.** Journal of Cultural Heritage, n.9, p.103-108, 2008.

BONNEAU, A.; PEARCE, D.G.; POLLARD, A.M. **A multi-technique characterization and provenance study of the pigments used in San rock art, South Africa.** Journal of Archaeological Science, n.39, p.287-294, 2012.

BRAUN, J.H. **White pigments.** In: KOLESKE, J.V. Paint and coating testing manual - Fourteenth edition of the Gardner - Sward Handbook. Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 19, p. 159-178.

BRIEF, A. **The role of adhesives in the economy.** In: SKEIST, I. Handbook of adhesives. New York: Chapman y Hall, 1990. cap. 2, p. 21-38, 1990.

BROAD, R; POWER, C; SONEGO, A. **Extender pigments.** In: Surface coatings – Raw materials and their usage. London: Springer Science and Business Media Dordrecht, 1993. cap. 29, p. 514-529.

BROWN, R.F.G.; CARR, C.; TAYLOR, M.E. **Effect of pigment volume concentration and latex particle size on pigment distribution.** Progress in Organic Coatings, n.30, p.185-194, 1997.

BRYBAERT, A. **Painted plaster from bronze age Thebes, Boeotia (Greece):** a technological study. Journal of Archaeological Science, n.35, p.2761-2769, 2008.

BRYBAERT, A.; MELESSANAKI, K.; ANGLOS, D. **Pigment analysis in bronze age aegean and eastern mediterranean painted plaster by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS).** Journal of Archaeological Science, n.33 p.1095-1104, 2006.

CARDOSO, F.P. **Desenvolvimento de processos de produção e avaliação do desempenho de tintas para a construção civil manufaturadas com pigmentos de solos.** 2015. 154p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2015.

CARDOSO, F.P.; ALVARENGA, R.C.S.S.; CARVALHO, A.F. **Desenvolvimento de processos de produção e avaliação do desempenho de tintas para a construção civil manufaturadas com pigmentos de solos.** 15º Seminário Iberoamericano de Arquitectura y Construcción con Tierra. Cuenca, Ecuador: Proyecto vIirCPM-Universidad de Cuenca/PROTERRA. 1 CD-ROM, 2015.

CARDOSO, F.P.; ALVARENGA, R.C.S.S.; CARVALHO, A.F.; FONTES, M.P.F. **Resistência à abrasão de tintas produzidas com pigmentos obtidos por dispersão mecânica e química de solo caulínico.** Congresso de Arquitetura e Construção com Terra, 5, Viçosa. TerraBrasil 2014: Anais. Viçosa: Rede TerraBrasil; UFV, p.12-18. 1 CD-ROM, 2014.

CARDOSO, F.P.; ALVARENGA, R.C.S.S.; CARVALHO, A.F.; FONTES, M.P.F. **Processos de produção e avaliação de requisitos de desempenho de tintas para a construção civil com pigmentos de solos.** Ambiente Construído, v. 16, n. 4, p. 167-183, 2016b.

CARDOSO, F.P.; ALVARENGA, R.C.S.S.; CARVALHO, A.F.; MENDES, TS. G. **A influência da superfície específica e do teor de pigmentos de solos sobre o poder de cobertura de tintas para a construção civil.** Congresso de Arquitetura e Construção com Terra, 6, Bauru. TerraBrasil 2016: Anais. Bauru: Rede TerraBrasil; UNESP, p. 39-48. 1 CD-ROM, 2016a.

CARDOSO, F.P.; CARVALHO, A.F.; FONTES, M.P.F. **Resistência à abrasão de tintas imobiliárias produzidas com pigmentos obtidos por dispersão mecânica de solos.** In: Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, 1, Guimarães. CLB-MCS 2014: Anais. Guimarães: Universidade do Minho, 1 CD-ROM, 2014.

CARDOSO, F.P.; CARVALHO, A.F.; PIRES, F.J. **Os efeitos da desagregação mecânica dos solos na qualidade das tintas imobiliárias produzidas a base de pigmentos e cargas minerais.** 13º Seminário Iberoamericano de Arquitectura y Construcción con Tierra. Valparaíso: Duoc/ PROTERRA, 1 CD-ROM, 2013.

CASTRO, S.S.; COOPER, M. **Fundamentos de micromorfologia de solos.** Viçosa: SBCS, 2019. 240 p.

CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. **Guia técnico ambiental: tintas e vernizes.** Série P+L. São Paulo: CETESB, 2008.

CHALMIN, E.; MENU, M.; VIGNAUD, C. **Analysis of rock art painting and technology of Palaeolithic painters.** Measurement Science and Technology, n.14, p. 1590-1597, 2003.

CHANG, J.C.S.; FORTMANN, R.; ROACHE, N.; LAO, H.C. **Evaluation of Low-VOC Latex Paints.** Indoor Air, n.9, p.253-258, 1999.

Chang, Y.M.; Hu, W.H.; Fang, W.B.; Chen, S.S.; Chang, C.T.; Ching, H.W. **A study on dynamic volatile organic compound emission characterization of water-based paints.** Journal of the Air & Waste Management Association, n. 61, p.35-45, 2011.

CHIAVARI, G.; FABBRI, D.; GALLETTI, G.C.; MAZZEO, R. **Use of analytical pyrolysis to characterize egyptian painting.** Chromatographia, v. 40, n. 9/10, p.594-600, 1995.

CHRISTMENT, A. **Mesurer la Couleur: la Colorimetria.** In: Communiquer par la couleur. Paris: Editions 3C, 1994. p179-237.

COLNAGO, A.; BRANDÃO, J. **Tintas: Materiais de arte.** Vitória: Gráfica A1, 2003. 112p.

- COLOMBINI, M.; CARMIGNANI, A.; MODUGNO, F.; FREZZATO, F.; OLCINI, A.; VASSILOPOULOU, V.; KARKANAS, P. **Integrated analytical techniques for the study of ancient Greek polychromy**. *Talanta*, n.63, p. 839–848, 2004.
- CORÁ, J.E.; FERNANDES, C.; BERALDO, J.M.G.; MARCELO, A.V. **Adição de areia para dispersão de solos na análise granulométrica**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.33, n.2, p. 255-262, 2009.
- CORRÊA, G.F.; JACOMINE, P.T.K.; KER, J.C. **Reunião Técnica Itinerante de Classificação e Correlação de Solos: Guia de campo (Perfil 10)**. Uberlândia: UFU, 2011. 99p.
- COSTA, G.; SOUZA, L.; FILHO, M. **Mossbauer study of rock paintings from Minas Gerais (Brazil)**. *Hyperfine Interactions*, n.67, p.459-462, 1991.
- CUNÍ, J. **What do we know of roman wall painting technique?** Potential confounding factors in ancient paint media analysis. *Heritage Science*, 4.44, p.1-13, 2016.
- CUTHBERTSON, A.C.; GEE, G.; RIDEAL, E.K. **On the polymerization of vinyl acetate**. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, v.170, n.942, p. 300-322, 1939.
- D'ERRICO, F.; SALOMON, H.; VIGNAUD, C.; STRINGER, C. **Pigments from the middle palaeolithic levels of Es-Skhul (Mount Carmel, Israel)**. *Journal of Archaeological Science*, n.37, p.3099-3110, 2010.
- D'ERRICO, F.; VIALOU, A. V. **Reduction sequences of colorant materials: The rock art site of Santa Elina (Mato Grosso, Brazil)**. *Rock Art Research*, v.24, n.2, p.181-190, 2007.
- DAGNINO, R. P. **Tecnologia social: Ferramenta para construir outra sociedade**. Campinas: Unicamp, 2009.
- DANIEL, J. **Tesouro descoberto no máximo rio Amazonas**. Rio de Janeiro: Contraponto, 2004.
- DANIILIA, S.; TSAKALOF, A.; BAIRACHTARI, K.; CHRYSSOULAKIS, Y. **The byzantine wall paintings from the Protaton Church on Mount Athos, Greece: tradition and Science**. *Journal of Archaeological Science*, n.34, p.1971-1984, 2007.
- DIXON-LEWIS, G. **The polymerization of vinyl acetate**. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. v.198, n.1055, p.510-522, 1948.
- DONAGEMMA, G.K.; RUIZ, H.A.; FONTES, M.P.F.; KER, J.C.; SHAEFER, C.E.G.R. **Dispersão de latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.27, p. 765-772, 2003.
- DUPONT. **Dispersão de pigmentos da Dupont em líquidos**. Relatório técnico. Wilmington, 2002. Disponível em <http://coopmaco.com.br/wp-content/uploads/2014/04/Dispers%C3%A3o-de-pigmentos-Dupont.pdf>. Acesso em 22 de março de 2019.
- EAUSTAUGH, N.; WALSH, V.; CHAPLIN, T.; SIDDALL, R. **Pigment compendium: a dictionary and optical microscopy of historical pigments**. Oxford: Elsevier, 2008.
- EDWARDS, H. **Analytical Raman spectroscopic discrimination between yellow pigments of the Renaissance**. *Spectrochimica Acta Part A*, n.80, p.14-20, 2011.
- EDWARDS, H.; FARWELL, D. **The conservational heritage of wall paintings and buildings: an FT-Raman spectroscopic study of prehistoric, Roman, mediaeval and**

Renaissance lime substrates and mortars. *Journal of Raman Spectroscopy*, n.39, p.985-992, 2008.

EISELT, B.; POPELKA-FILCOFF, R.S.; DARLING, J.A.; GLASCOCK, M.D. **Hematite sources and archaeological ochres from Hohokam and O'odham sites in central Arizona: an experiment in type identification and characterization.** *Journal of Archaeological Science*, n. 38, p. 3019-3028, 2011.

ELEY, R.R. **Rheology and viscometry.** In: KOLESKE, J.V. *Paint and Coating Testing Manual Fourteenth Edition of the Gardner - Sward Handbook.* Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 33, p. 333-368.

ELIAS, M.; CHARTIER, C.; PRÉVOT, G.; GARAY, H.; VIGNAUD, C. **The colour of ochres explained by their composition.** *Materials Science and Engineering*, n.127, p.70-80, 2006.

EMBRAPA. **Manual de métodos de análise de solo.** Brasília: Embrapa, 2017. 573p. 3.ed.

EMBRAPA. **Reunião de classificação e interpretação de aptidão agrícola dos solos.** Rio de Janeiro: EMBRAPA, Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1979. 276 p.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Brasília: EMBRAPA, 2018. 5869. 5.ed.

ESCHWEGE, W.L. **Pluto brasiliensis.** V.1. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 1979.

FARIA, D.L.A.; LOPES, F.N.; SOUZA, L.A.C.; BRANCO, H.D.O.C. **Análise de pinturas rupestres do abrigo do janelão (Minas Gerais) por microscopia Raman.** *Química Nova*, v.34, n.8, p.1358-1364, 2011.

FARIA, F.C. **Produção de tintas naturais para construção civil: testes de preparação, aplicação e avaliação do intemperismo acelerado.** 2015. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

FARINAZZO, A.; RESTUCCIA, U.; BACHI, A.; GUERRIER, L.; FORTIS, F.; BOSCHETTI, E.; FASOLI, E.; CITTERIO, A.; RIGHETTI, P.G. **Chicken egg yolk cytoplasmic proteome, mined via combinatorial peptide ligand libraries.** *Journal of Chromatography A*, n. 1216, p.1241–1252, 2009.

FAULKNER, E. B.; SCHWARTZ, R. J. **High performance pigments.** Wienheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas imobiliárias de qualidade: o livro de rótulos da ABRAFATI.** São Paulo: Edgard Blücher, 2008.

FEESER, A.; GOGGIN, M.D.; TOBIN, B.F. **The materiality of color: The production, circulation and application of dyes and pigments, 1400-1800.** Farnham: Ashgate Publishing Limited: 2012.

FERREIRA, E.S.B.; HULME, A.N.; MCNAB, H.; QUYUE, A. **The natural constituents of historical textile dyes.** *Chemical Society Reviews*, n.33, p.329-336, 2004.

FERREIRA, J.L.; ÁVILA, M.J.; MELO, M.L.; RAMOS, A.M. **Early aqueous dispersion paints: Portuguese artists' use of polyvinyl acetate, 1960s–1990s.** *Studies in Conservation*, v.58, n.3, p.211-225, 2013.

FERREIRA, M.K.L. **The color red: Fighting with Flowers and Fruits in Xavante Territory, Central Brazil.** *Indiana*, n. 21, p. 47-62, 2004.

- FINLAY, V. **Color: a natural history of the palette**. New York: Randon House Trade Paperbacks, 2004.
- FITZPATRICK, E.A. **Micromorphology of soils**. New Your: Chapman and Hall, 1984. 449p.
- FLEURY, P. **Novo tratado usual da pintura de edificios e decoração**. Rio de Janeiro; Paris: Garnier, 1903.
- FLORENCE, H. **Viagem fluvial do Tietê ao Amazonas (1825-1829)**. São Paulo: Edusp/Cultrix, 1977.
- FLORY, P.J. **The mechanism of vinyl polymerizations**. Journal of the American Chemical Society, n.59, p.241-253, 1937.
- FOLGARAIT, L. **Mural painting and social revolution in Mexico, 1920-1940: art of the new order**. United Kyngdom: Cambridge University Press, 1998.
- FONTES, L.E.F.; FONTES, M.P.F. **Glossário de ciência do solo**. Viçosa: UFV, 1992.
- FRIEL, J.M. **Acrilic polymers as coatings binders**. In: KOLESKE, J.V. Paint and Coating Testing Manual Fourteenth Edition of the Gardner - Sward Handbook. Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 6, p. 39-52.
- GENESTAR, C.; PONS, C. **Earth pigments in painting: characterisation and differentiation by means of FTIR spectroscopy and SEM EDS microanalysis**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, n.382, p.269-274, 2005.
- GETTENS, R.; STOUT, G. **Painting materials: A Short Encyclopedia**. 2.<sup>a</sup> ed., Dover Publications: New York, 1966.
- GEURTS, J.; BOUMAN, L.; OVERBEEK, A. **New waterborne acrylic binders for zero VOC paints**. Journal of Coating Technology Research, n.5, p.57–63, 2008.
- GIL, M. **A conservação de pintura mural nas fachadas alentejanas: estudo científico dos materiais e antigas tecnologias de cor**. 2009. 453 f. Tese (Doutorado em Conservação e Restauro na especialidade de Teoria, História e Técnicas da Produção Artística) - Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2009.
- GIL, M.; ROSADO, T.; RIBEIRO, I.; PESTANA, J.A.; CALDEIRA, A.T.; CARVALHO, M.L.; DIAS, L.; MIRÃO, J.; CANDEIAS, A. **Are they fresco paintings?** Technical and material study of Casas Pintadas of Vasco da Gama house in Évora (Southern Portugal). X-Ray Spectrometry, n.44, p.154-162, 2015.
- GOMAA, A.; YOUSRY, M.; e MINA, M. **Implementation of spectroscopic techniques for characterization of icons of Deir El Sankoria, El Minia, Egypt**. Measurement, n.91, P.210-220, 2016.
- GOODALL, R.; DAVID, B.; KERSHAW, P.; FREDERICKS, P.M. **Prehistoric hand stencils at Fern Cave, North Queensland (Australia): environmental and chronological implications of Raman spectroscopy and FT-IR imaging results**. Journal of Archaeological Science, n. 36, p. 2617-2624, 2009.
- GRANZOTTO, C.; ARSLANOGLU, J. **Revealing the binding medium of a roman egyptian painted mummy shroud**. Journal of Cultural Heritage, n.27, p.170-174, 2017.
- GRYGAR, T.; HRADILOVÁ, J.; HRADIL, D.; BEZDICKA, P.; BAKARDJIEVA, S. **Analysis of earthy pigments in grounds of baroque paintings**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, n. 375, p. 1154-1160, 2003.
- GUERRA, J.W. **Equipamentos, usos e costumes da casa brasileira: construções**. São Paulo: Museu da casa brasileira, 2001.

GUÍO, L.M.P. **Compostos orgânicos voláteis em tintas imobiliárias: caracterização e efeitos sobre a qualidade do ar em ambientes internos construídos.** 2013. 226 p. Dissertação (Mestrado em Arquitetura e Urbanismo) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2013.

GÜNDÜZ, G.; IDLIBI, Y.; AKOVALI, G. **Oil modified and waterborne polyurethane resin.** Journal of Coatings Technology, v.74, n.931, p.59-62, 2002.

GUO, H.; MURRAY, F.; WILKINSON, S. **Evaluation of total volatile organic compound emissions from adhesives based on chamber tests.** Journal of the Air & Waste Management Association, v. 50, p.199-206, 2000.

GUTMAN, M.; LESAR-KIKELJ, M.; MLADENOVIC, A.; COBAL-SEDMAK, V.; KRIZNAR, A.; KRAMAR, S. **Raman microspectroscopic analysis of pigments of the gothic wall painting from the Dominican Monastery in Ptuj (Slovenia).** X-Ray Spectrometry, n.45, p.1103-1109, 2014.

GUY, A. **The Science and art of paint formulation.** In: MARION, A. The chemistry and physics of coatings. 2. ed. Cambridge: The royal Society of chemistry, 2004. cap. 11, p. 317-346.

HABEEB, M. A.; e KADHIM, W. K. **Study the optical properties of (PVA-PVAC-Ti) nanocomposites.** Journal of Engineering and Applied Sciences n.9, p.109-113, 2014.

HARTT, C.F. The ancient pottery of Marajó, Brazil. American Naturalist, v.5, n.5, 1871.

HENSON, W.A.; TABER, D.A.; BRADFORD, E.B. **Mechanism os film formation of latex paint.** Industrial and Engineering Chemistry, v.45, n.4, p.735-739, 1953.

HERBST, W.; HUNGER, K. **Industrial organic pigments: Production, properties, applications.** Wienheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

HICKS, L.S.; CREWDSON, M.J. **Natural weathering.** In: KOLESKE, J.V. Paint and coating testing manual - Fourteenth edition of the Gardner - Sward Handbook. Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 52, p. 619-642.

HOLTON, E.C. **The story of paint and varnish: Part I.** Journal of Chemical Education, v.5, n.5, p.515-530, 1928.

HOUAISS. **Dicionário Houaiss da língua portuguesa.** Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2001.

HOUBEN, H.; GUILLAUD, H. **Traité de construction em terre.** Marseille: Parenthèses, 2006, 355p.

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

INMETRO. **Programa de análise de produtos: Relatório sobre análise em tintas imobiliárias látex econômicas.** Rio de Janeiro: INMETRO, 2008. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/tintasImobiliarias.pdf>. Acesso em 30 de janeiro de 2019.

JAFFE, H.L. **Polyvinyl acetate emulsions for adhesives.** In: SKEIST, I. Handbook of adhesives. New York: Chapman y Hall, 1990. cap. 21, p. 381-400, 1990.

JESUS, C. **Reologia em tintas aquosas.** Estudo realizado no âmbito do PRODEP. Portugal: Horquim Representações Ltda., 2000.

KALININA, K.; BONADUCE, I.; COLOMBINI, M.P.; ARTEMIEVA, I.S. **An analytical investigation of the painting technique of Italian Renaissance master Lorenzo Lotto.** Journal of Cultural Heritage, n.13, p.259-274, 2012.

- KANAN, M.I. **Manual de conservação e intervenção em argamassas e revestimentos à base de cal.** Programa Monumenta/IPHAN, Caderno técnico 8. Brasília: IPHAN, 2008.
- KAPLAN, D. L. **Biopolymers from renewable resources.** New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998.
- KEDDIE, J.L. **Film formation of latex.** Materials Science and Engineering, n.21, p.101-170, 1997.
- KEDDIE, J.L.; ROUTH, A.F. **Fundamentals of latex film formation: Processes and Properties.** Berlin: Springer Laboratory, 2010.
- KENDALL, K.; PADGET, J.C. **Latex coalescence.** International Journal of Adhesion and Adhesives, n. 2, p.149-154, 1982.
- KOLESKE, J.V. **Oil Absorption of Pigments.** In: KOLESKE, J.V. Paint and Coating Testing Manual Fourteenth Edition of the Gardner- Sward Handbook. Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 28, p. 252-258.
- KONTA, J. **Clay and man: Clay raw materials in the service of man.** Applied Clay Science, n.10, p. 275-335, 1995.
- KONTA, J. **Clay and man: clay raw materials in the service of man.** Applied Clay Science, n.10, p-275-335, 1995.
- LACHANCE, F. **L'exploitation industrielle de l'ocre en Mauricie 1850-1968.** 1995. 121 f. Dissertação (Mestrado em "Études québécoises"), Universidade de Québec, Trois- Rivières, 1995.
- LAGALY, G. **Colloid and clay Science.** In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Handbook of clay Science. Developments in Clay Science, v.1, cap.5, p.141-245, 2006.
- LAGE, M.C.S.M. **Análise química de pigmentos de arte rupestre do sudeste do Piauí.** Revista do Museu de Arqueologia e Etnologia, Suplemento 2, p.89-101, 1997.
- LEARNER, T.J.S. **Analysis of modern paints.** Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2004.
- LEARNER, T.J.S.; SMITHEN, P.; KRUEGER, J.W.; SCHILLING, M.R. **Modern paints uncovered.** Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2007.
- LOPES, M.M. S.; ALVARENGA, R.C.S.S.; PEDROTI, L.G.; RIBEIRO, J.C.L.; CARVALHO, A.F.; CARDOSO, F.P.; MENDES, B.C. **Influence of the incorporation of granite waste on the hiding power and abrasion resistance of soil pigment-based paints.** Construction and Building Materials, v.205, p.463-474, 2019.
- LUO, M.R. **Applying colour science in colour design.** Optics & Laser Technology n.38, p.392-398, 2006.
- MALLÉGOL, J.; LEMAIRE, J.; GARDETTE, J. **Drier influence on the curing of linseed oil.** Progress in Organic Coatings, n.39, p.107-113, 2000.
- MATEO, M.; CTVRTNICKOVA, T.; NICOLAS, G. **Characterization of pigments used in painting by means of laser-induced plasma and attenuated total reflectance FTIR Spectroscopy.** Applied Surface Science, n.255, p. 5172–5176, 2009.
- MAY, C.A. **Epoxy resins: Chemistry and Technology.** New York: Marcel Dekker Inc., 1988.
- MAYER, R. **Manual do artista.** 5.ed. São Paulo: Martins Fontes, 2015.

- MCCREIGHT, K.W.; STOCKL, R.; TESTA, C.; SEO, K.S. **Development of low VOC additives to extend the wet edge and open time of aqueous coatings.** Progress in Organic Coatings, n.72, p.102–108, 2011.
- MCGONIGLE, F.; CIULLO, P.A. **Paints and coatings.** In: CIULLO, P.A. Industrial minerals and their uses – A handbook and formulary. New Jersey: Noyes Publications, 1996. cap. 4, p. 99-155.
- MELO, V.F.; FONTES, M.P.F.; NOVAIS, R.F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C.E.G.R. **Características dos óxidos de ferro e de alumínio de diferentes classes de solos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 25, p.19-32, 2001.
- MILLS, G.D. **Particle-size measurements.** In: KOLESKE, J.V. Paint and Coating Testing Manual Fourteenth Edition of the Gardner- Sward Handbook. Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 32, p. 305-332.
- MOOIBROEK, H.; CORNISH, K. **Alternative sources of natural rubber.** Applied Microbiology and Biotechnology, n.53, p.355-365, 2000.
- MORAES, L.J. **O passado e o futuro da mineração em Ouro Preto.** In Geologia e Metalurgia, Boletim n.1, São Paulo: Centro Moraes Rego, 1945.
- MORESI, C.M.D.; SATURNINO, J.; OLIVEIRA, J.A.S.; SOUZA, O.M. **Arte e Ciência: os pigmentos minerais.** Belo Horizonte: UFMG, 2009.
- MORSE, M.P. **Abrasion Resistance.** In: KOLESKE, J.V. Paint and Coating Testing Manual Fourteenth Edition of the Gardner- Sward Handbook. Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 45, p. 525-533.
- MOUNIER, A.; BELIN, C.; DANIEL, F. **Spectrofluorimetric study of the ageing of mixtions used in the gildings of mediaeval wall paintings.** Environ Sci Pollut Res, n.18, p.772-782, 2011.
- MUGNAINI, S.; BAGNOLI, A.; BENSI, P.; DROGHINI, F.; SCALA, A.; GUASPARRI, G. **Thirteenth century wall paintings under the Siena Cathedral (Italy):** Mineralogical and petrographic study of materials, painting techniques and state of conservation. Journal of Cultural Heritage, n.7, p.171-185, 2006.
- NADARAJAH, M.; GANESHASUNDARAM, S. **Use of natural rubber latex in paints.** J. Rubb. Res. Iust. Malaya, n.22, p. 423-429, 1969.
- NICHOLS, M. **Paint Weathering Tests.** In: KUTZ, M. Handbook of Environmental Degradation of Materials. Oxford: Elsevier, 2012. p.597-619.
- OLIVEIRA, A.R. **Relações solo-paisagem e modelo de predição de solos da bacia do córrego Marinheiro, Sete Lagoas (MG).** 2016. 74f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.
- OLIVEIRA, D.S.C. **Vidas por entre pigmentos, madeiras e argilas: conexões da arte na Belém colonial.** FACES DA HISTÓRIA, v.5, n.2, p. 124-147, 2018.
- OSPITALI, F.; BERSANI, D.; LONARDO, G.D.; LOTTICI, P.P. **Green earths:** vibrational and elemental characterization of glauconites, celadonites and historical pigments. Journal of Raman Spectroscopy, n.39, p.1066-1073, 2008.
- OYARZÚN, J.M. **Pigment processing:** Physico-chemical Principles. Göttingen: Druckerei Hubert & Co, 2000.
- PAILLET, P. **Nouvelles découvertes d'art rupestre au Mato Grosso (Cidade de Pedra, Rondonópolis, Brésil).** L'anthropologie, n.110, p.547-579, 2006.

- PALLECCHI, P.; GIACHI, G.; COLOMBINI, M.P.; MODUGNO, F.; RIBECHINI, E. **The painting of the etruscan “Tomba della Quadriga Infernale” (4th century BC), in Sarteano (Siena, Italy): technical features.** Journal of Archaeological Science, n.36, p.2635-2642, 2009.
- PATSIGA, R.; LITT, M.; STANNET, V. **The emulsion polymerization of vinyl acetate: Part 1.** The Journal of Physical Chemistry, n.64, p.801-804, 1960.
- PEPE, C.; CLOTTES, J.; MENU, M.; WALTER, P. **Le liant des peintures préhistoriques ariègeoises.** C. R. Acad. Sci. Paris, n. 312 p. 929-934, 1991.
- PEREIRA, A.; MELO, M. J.; EATON, P.; SCHAFFER, S.; LEARNER, T. **A preliminary study into the effects of cleaning polyvinyl acetate paints.** In: MECKLENBURG, M.F.; CHAROLA, A.E.; KOESTLER, R.J. New Insights into the Cleaning of Paintings: Proceedings from the Cleaning International Conference, Universidad Politecnica de Valencia and Museum Conservation Institute. Washington, DC: Smithsonian Institution, 2013. p. 135-137.
- PEREIRA, C.D; MARINOSKI, D.L; LAMBERTS, R; GÜTHS, S; GHISI, E. **Guia de medição e cálculo para refletância e absorvância solar em superfícies opacas.** Florianópolis: UFSC/CB3E (Centro Brasileiro de Eficiência Energética em Edificações, 2015.
- PESSIS, A.; GUIDON, N. **Serra da Capivara National Park, Brazil: Cultural heritage and Society.** World Archaeology, v. 39, p.406-416, 2007.
- PETRUCCI, E.G.R. **Concreto de cimento Portland.** São Paulo: Editora Globo, 1978.
- PFUFF, G. **Inorganic pigments.** Berlin: De Gruyter, 2017.
- PRINSLOO, L.; BARNARD, W.; MEIKLEJOHN, I.; HALL, K. **The first Raman spectroscopic study of San rock art in the Ukhahlamba Drakensberg park, South Africa.** Journal of Raman Spectroscopy, n. 39, p.646-654, 2008.
- RAWLE, A. **The importance of particle sizing to the coatings industry.** Part 1: Particle size measurement. Advances in Color Science and Technology, v.5, n.1, p.1-12, 2002.
- RESENDE, M. **Pedologia.** Viçosa: UFV, 1982.
- RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S.B.; CORRÊA, G.F.; KER, J.C. **Pedologia: Base para distinção de ambientes.** Lavras: UFLA, 2014.
- REYNOLDS, P.A. **The rheology of coatings.** In: MARION, A. The chemistry and physics of coatings. 2. ed. Cambridge: The royal Society of chemistry, 2004. cap. 3, p. 26-45.
- RIBEIRO, N.P. **As cores da cidade na América portuguesa: um estudo iconográfico.** In: Colóquio do Comitê Brasileiro de História da Arte - CBHA, XXIV, 2004, Belo Horizonte, MG. Anais (on-line). Belo Horizonte: CBHA, 2004. Disponível: <http://www.cbha.art.br/coloquios/2004/anais/anais2004.html>. Acesso em 19/07/2018.
- RÍO, M.S.; DOMÉNECH, A.; DOMÉNECH-CARBÓ, M.T.; PASCUAL, M.L.V.A.; SUÁREZ, M.; GARCÍA-ROMERO, E. **The maya blue pigment.** Developments in Clay Science, v.3, p. 453-481, 2011.
- RIZZINI, E. **Colori e colorificio.** Milano: Hoepli, 1948.
- ROUTH, A.F; KEDDIE, J. **Fundamentals of latex film formation: Processes and Properties.** Springer: Dordrecht, 2010.

- SAINT-HILAIRE, A. **Viagem à Província de Goiás (1819)**. São Paulo: Edusp/Itatiaia Editora Ltda., 1975.
- SAMPAIO, F.X.R. **Diário de viagem da Capitania do Rio Negro (1774-1775)**. Lisboa: Tipografia da Academia de Lisboa, 1825.
- SAMPAIO, J.A.; ANDRADE, M.C.; DUTRA, A.J.B. Bauxita. In: LUZ, A.B.; LINS, F.F. **Rochas e minerais industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.
- SANTIAGO, C.C. **Argamassas tradicionais de cal**. Salvador: EDUFBA, 2007.
- SCARZELLA, P.; NATALE, P. **Terre coloranti naturali e tinte murali a base di terre**. Torino: Stamperia Artistica Nazionale, 1989.
- SCHAEFFER, L. **Hiding power**. In: KOLESKE, J.V. Paint and coating testing manual - Fourteenth edition of the Gardner - Sward Handbook. Ann Arbor: ASTM, 1995. cap. 42, p. 481-506.
- SCHIEWECK, A.; BOCK, M.C. **Emissions from low-VOC and zero-VOC paints: Valuable alternatives to conventional formulations also for use in sensitive environments?** Building and Environment, n.85, P.243-252, 2015.
- SCHOLZ, H. A. **History of water-tinned paints**. Industrial and Engineering Chemistry, v.45, n.4, p.710-711, 1953.
- SCHOONHEYDT, R.A.; JOHNSTON, C.T. **Surface and interface chemistry of clay minerals**. In: BERGAYA, F.; THENG, B.K.G.; LAGALY, G. Handbook of clay Science. Developments in Clay Science, v.1, cap.3, p.87-113, 2006.
- SCHULTE, F.; BRZEZINKA, K.; LUTZENBERGER, K.; STEGE, H.; PANNE, U. **Raman spectroscopy of synthetic organic pigments used in 20th century works of art**. Journal of Raman Spectroscopy, n.39, p.1455-1463, 2008
- SCHWERTMANN, U. **The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals**. In: STEWART, B.A. Advances in soil science, v.1. New York: Springer-Verlag, 1985. p.171-200.
- SCHWERTMANN, U. **Transformation of hematite to goethite in soils**. Nature, v.232, p.624-625, 1971.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron oxides in the laboratory: Preparation and Characterization**. Weinheim: VCH, 1991.
- SCOFIELD, F. **Paints**. Industrial and Engineering Chemistry, v. 45, n.10, p.2233-2236, 1953.
- SHIN, S.H.; JO, W.K. **Longitudinal variations in indoor VOC concentrations after moving into new apartments and indoor source characterization**. Environmental Science and Pollution Research, n.20, p.3696-3707, 2013.
- 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.
- SIMONIN, F. **Gestion de l'ocre et lavage des ocres en pays d'Apt (XIX - XX)**. Courier scientifique du parc naturel régional du Luberon, n.3, p. 32-47, 1999.
- SIQUEIRA, R.H.S. **Caracterização do encrostamento superficial do solo cultivado com cafeeiros submetido ao controle de plantas daninhas com herbicida de pré-emergência**. 2015. 66f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2009.

- SIQUEIROS, D.A. **Cómo se pinta un mural**. Cuernavaca: Ediciones Taller Siqueiros, 1979.
- SMCOP. **Inventário de proteção ao acervo cultural de Ouro Preto**. Ref.: 10.4.1, 2007.
- SMITH, D.; BOUCHARD, M.; LORBLANCHET, M. **An initial Raman microscopic investigation of prehistoric rock art in caves of the Quercy District, S. W. France**. Journal of Raman Spectroscopy, n. 30, p.347-354, 1999.
- SPARKS, L.E.; GUO, Z.; CHANG, J.C.; TICHENOR, B.A. **Volatile organic compound emissions from latex paint: Part 1. Chamber experiments and source model development**. Indoor Air, n.9, p.10-17, 1999.
- SPIX, F.B.; MARTIUS, C.F.P. **Viagem pelo Brasil (1817-1820)**. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1938.
- STANDEVEN, H. A. L. **House paints, 1900-1960: History and use**. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2011.
- STARKWEATHER, H.W.; TAYLOR, G.B. **The kinetics of the polymerization of vinyl acetate**. Journal of the American Chemical, n.52, p.4708-4714, 1930.
- STEWART, P.A.; HEARN, J.; WILKINSON, M.C. **An overview of polymer latex film formation and properties**. Advances in colloid and interface science, n.86, p.195-267, 2000.
- STEWART, D.M.D. **Opacifiers for Latex Paints: Microvoid polymer particles**. In: Surface coatings – Raw materials and their usage. London: Springer Science and Business Media Dordrecht, 1993. cap. 23, p. 343-350.
- STOYE, D.; FREITAG, W. **Paints, coatings and solvents**. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1998.
- TELLES, C. **A indústria de tintas no Brasil: 100 anos de cor e história**. São Paulo: CL-A Comunicações S/C Ltda, 1989.
- TOKARSKI, C. **Identification of proteins in renaissance paintings by proteomics**. Analytical and Bioanalytical Chemistry, n.78, p.1494-1502, 2006.
- TOMASSETTI, M.; MARINI, F.; CAMPANELLA, L.; POSITANO, M.; MARINUCCI, F. **Suitable classification of mortars from ancient roman and renaissance frescoes using thermal analysis and chemometrics**. Chemistry Central Journal, 9:23, 2015.
- TRESSMANN, D.M.G.A; PEDROTI, L.G; CARVALHO, A.F; RIBEIRO, J.C.L; CARDOSO, F.P; LOPES, M.M.S; OLIVEIRA, A.F; FERREIRA, S.O. **Research into the use of marble waste as mineral filler in soil pigment-based paints and as an active pigment in waterborne paints**. Construction and building materials, v.241, p.1-16, 2020.
- TRIAT, J.M. **Les ocres**. Paris: CNRS, 2010.
- UEMOTO, K. L. **Pintura a base de cal**. São Paulo: IPT, 1993.
- UEMOTO, K.L.; IKEMATSU, P.; AGOPYAN, V. **Impacto ambiental das tintas imobiliárias**. Coletânea Habitare, v.7. Construção e meio ambiente. Porto Alegre: Habitare, 2006.
- VASCONCELLOS, S. **Arquiteturas no Brasil: Sistemas construtivos**. Belo Horizonte: UFMG, 1979.
- VASCONCELLOS, S. **Vila Rica: Formação e desenvolvimento – Residências**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional do Livro, 1956.

VISSAC, A.; BOURGÈS, A.; GANDREAU, D.; ANGER, R.; FONTAINE, L. **Argiles et biopolymères**. France: Craterre éditions, 2017.

VITORINO, A.C.T.; FERREIRA, M.M.; CURI, N.; LIMA, J.M.; SILVA, M.L.N.S.; MOTTA, P.E.F. **Mineralogia, química e estabilidade de agregados do tamanho de silte de solos da Região Sudeste do Brasil**. Pesquisa agropecuária brasileira, v.38, n.1, p.133-141, 2003.

VMA-GETZMANN. **Research, development, production and service in one factory**. Disponível em [http://www.vma-getzmann.com/english/company/company\\_0\\_935\\_993.html](http://www.vma-getzmann.com/english/company/company_0_935_993.html). Acesso em: 18/06/2019.

WATCHMAN, A.L; DAVID, B; MCNIVEN, I.J; FLOOD, J.M. **Micro-archaeology of engraved and painted rock surface crusts at Yiwarrlarlay (the Lightning Brothers site), northern territory, Australia**. Journal of Archaeological Science, v. 36, p. 315-325, 2000.

WATERS, J.A. **Latex paint formulations**. In: ASUA, J.M. Polymeric dispersions: principles and applications. San Sebastián: Springer Science and Business Media Dordrecht, 1997. p.421-434.

WEI, S.; MA, Q.; SCHREINER, M. **Scientific investigation of the paint and adhesive materials used in the western Han dynasty polychromy terracotta army, Qingzhou, China**. Journal of Archaeological Science, n.39, p.1628-1633, 2012.

WEISMANN, A.; BRYCE, K. **Enduits et peintures naturels à base de chaux ou de terre**. Paris: La plage, 2009.

WEISS, K.D. **Paint and coatings: a mature industry in transition**. Progress in Polymer Science, v. 22, p.203-245, 1997.

WINTER, G. **Anorganische pigmente: Diverse Festkörper mit technisch verwertbaren optischen und magnetischen Eigenschaften**. Fortschritte der Mineralogie, n.57, p. 172-202, 1979.

WIRTANEN, L. **Influence of moisture and substrate on the emission of volatile organic compounds from wall structures**. 2006. 325 f. Dissertation for the degree of Doctor of Technology - Helsinki University of Technology, Helsinki, Finland, 2006.

YAMAK, H.B. **Emulsion polymerization: Effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers**. Polymer Science, p. 35-72, 2013.

YU, C.; CRUMP, D. **A Review of the emission of VOCs from polymeric materials used in buildings**. Building and Environment, v.33, n.6, p.357-374, 1998.

ZENG, Q.; ZHANG, G.X.; LEUNG, C.W.; ZUO, J. **Studies of wall painting fragments from Kaiping Diaolou by SEM/EDX, micro Raman and FT-IR Spectroscopy**. Microchemical Journal, n.96, p. 330-336, 2010.

ZHONG, J.P.; LI, S.D.; WEI, Y.C.; PENG, Z.; YU, H.P. **Study on preparation of chlorinated natural rubber from latex and its thermal stability**. Journal of Applied Polymer Science, v. 73, p.2863-2867, 1999.

## APÊNDICES

### APÊNDICE 1 - Formulações das tintas 1 a 42.

PIGMENTO	TINTA	TP (%)	TL (%)	TDil (%)	TOL (%)	TS (%)	PVC (%)
GMD	GMD20	26,70	5,34	67,96	-	32,04	67,74
	GMD20OL	26,35	5,27	67,06	1,32	31,62	62,10
	GMD40	25,35	10,14	64,51	-	35,49	51,22
	GMD40OL	25,03	10,01	63,70	1,25	35,05	47,93
	GMD60	24,13	14,48	61,40	-	38,60	41,18
	GMD60OL	23,84	14,30	60,67	1,19	38,14	39,02
AAC	AAC20	16,59	3,32	80,09	-	19,91	67,48
	AAC20OL	16,45	3,29	79,43	0,82	19,74	61,82
	AAC40	16,06	6,42	77,52	-	22,48	50,92
	AAC40OL	15,93	6,37	76,90	0,80	22,30	47,63
	AAC60	15,56	9,33	75,11	-	24,89	40,89
	AAC60OL	15,44	9,26	74,53	0,77	24,70	38,74
AAD	AAD20	21,23	4,25	74,53	-	25,47	68,81
	AAD20OL	20,19	4,04	74,76	1,01	24,23	63,25
	AAD40	20,36	8,15	71,49	-	28,51	52,45
	AAD40OL	17,55	7,02	74,56	0,88	24,57	49,16
	AAD60	19,57	11,74	68,69	-	31,31	42,37
	AAD60OL	16,28	9,77	73,14	0,81	26,04	40,20
LAD	LAD20	23,47	4,69	71,83	-	28,17	68,01
	LAD20OL	19,66	3,93	75,42	0,98	23,59	62,38
	LAD40	22,42	8,97	68,61	-	31,39	51,52
	LAD40OL	18,68	7,47	72,91	0,93	26,16	48,23
	LAD60	20,08	12,05	67,88	-	32,12	41,47
	LAD60OL	16,37	9,82	72,98	0,82	26,20	39,31
LVD	LVD20	32,11	6,42	61,47	-	38,53	68,81
	LVD20OL	31,60	6,32	60,50	1,58	37,92	63,25
	LVD40	30,17	12,07	57,76	-	42,24	52,45
	LVD40OL	29,72	11,89	56,90	1,49	41,61	49,16
	LVD60	28,45	17,07	54,48	-	45,52	42,37
	LVD60OL	28,05	16,83	53,71	1,40	44,89	40,20
LVH	LVH20	29,06	5,81	65,13	-	34,87	68,54
	LVH20OL	24,82	4,96	68,97	1,24	29,79	62,96
	LVH40	27,46	10,98	61,55	-	38,45	52,14
	LVH40OL	22,41	8,96	67,51	1,12	31,37	48,84
	LVH60	24,55	14,73	60,72	-	39,28	42,07
	LVH60OL	20,77	12,46	65,72	1,04	33,24	39,90
LVA	LVA20	25,69	5,14	69,18	-	30,82	67,22
	LVA20OL	21,34	4,27	73,33	1,07	25,60	61,54
	LVA40	23,59	9,44	66,97	-	33,03	50,63
	LVA40OL	20,39	8,15	70,44	1,02	28,54	47,34
	LVA60	21,37	12,82	65,81	-	34,19	40,60
	LVA60OL	18,54	11,12	69,41	0,93	29,66	38,46

Legenda: P: Pigmento; T: Tinta; TP: Teor de Pigmentos; TL: Teor de ligante; TDil: Teor de diluente; TOL: Teor de Óleo de Linhaça; TS: Teor de Sólidos; PVC: Concentração Volumétrica de Pigmento.

APÊNDICE 2 - Dados meteorológicos correspondentes ao período de exposição das 42 pinturas ao intemperismo natural.

ANO	MÊS	TEMPERATURA (°C)		RADIAÇÃO	UMIDADE	PRECIPITAÇÃO
		Mínima	Máxima	MÉDIA (KJ/m <sup>2</sup> )	MÉDIA (%)	(mm)
2017	J*	7,9	27,1	1327,15	77,16	0,4
	A	6,8	31,7	633,74	74,14	0,8
	S	7,5	32,4	923,97	66,06	14
	O	13,4	35,1	838,63	66,18	47
	N	14,4	32,4	628,13	76,94	106
	D	16	34,3	858,14	79,31	389,8
2018	J	15,7	33,9	919,99	75,99	134,8
	F	13,6	31	924,58	82,64	147,8
	M	16,6	33	857,26	83,38	259
	A	11,7	30,2	707,74	84,12	94,4
	M	5,5	28,8	619,83	82,9	12,6
	J	8,8	29,1	444,16	83,91	7,2
	J	8,2	27,9	646,27	81,58	9
	A	8,7	28,2	617,27	82,16	85,4
	S	9,3	30,6	770,01	78,12	56,8
	O	13,1	33,0	604,10	79,80	96
	N	15,1	30,8	721,93	82,51	274,6
	D	12,4	33,7	916,50	80,29	187
2019	J	16,5	35,1	1025,97	74,34	30,4
	F	17,1	35,3	965,81	81,27	155,8
	M	15,9	32,9	788,10	82,32	130,8
	A	15,1	30,8	602,13	84,37	115,4
	M	11,3	29,7	626,81	85,88	52,6
	J	8,2	29,8	675,99	82,77	24
	J**	5,2	28,9	700,11	77,13	0,8

Legenda: \* 14 de julho de 2017; \*\* 14 de julho de 2019. Dados coletados pela estação meteorológica do Departamento de Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa. Disponível em [http://www.posmet.ufv.br/?page\\_id=1253](http://www.posmet.ufv.br/?page_id=1253). Acesso em 15 de julho de 2019. Autor: Fernando de Paula Cardoso.

APÊNDICE 3 - Resultados do ensaio de determinação do poder de cobertura da tinta seca (PCS) e de determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva (RAU) das 42 pinturas.

PIGMENTO	PINTURA	PCS (m <sup>2</sup> /L)	RAU (Ciclos)	pH
GMD	GMD20	1,73	19	4
	GMD20OL	2,5	17	4
	GMD40	0,91	261	4
	GMD40OL	1	150	3,91
	GMD60	0,5	500	4,05
	GMD60OL	0,35	500	3,88
AAC	AAC20	1,75	8	4,1
	AAC20OL	1,94	42	3,8
	AAC40	1,26	23	4,07
	AAC40OL	1,31	155	3,86
	AAC60	1,12	146	4,05
	AAC60OL	1,02	148	3,94
AAD	AAD20	3,89	43	4,67
	AAD20OL	4,83	37	4,67
	AAD40	3,02	246	4,49
	AAD40OL	2,91	220	4,64
	AAD60	2,45	500	5,09
	AAD60OL	2,51	346	4,28
LAD	LAD20	3,04	29	4,76
	LAD20OL	2,76	99	4,93
	LAD40	2,39	130	4,66
	LAD40OL	2,05	324	4,82
	LAD60	1,92	284	4,73
	LAD60OL	1,75	360	4,67
LVD	LVD20	5,52	89	4,52
	LVD20OL	5,27	48	4,44
	LVD40	5,05	500	4,4
	LVD40OL	5,59	332	4,23
	LVD60	5,32	500	4,19
	LVD60OL	4,17	500	4,18
LVH	LVH20	5,5	163	4,59
	LVH20OL	5,54	48	4,46
	LVH40	3,73	500	4,35
	LVH40OL	4,52	120	4,34
	LVH60	2,39	322	4,19
	LVH60OL	3,87	128	4,26
LVA	LVA20	6,77	403	5,01
	LVA20OL	6,75	4	4,97
	LVA40	5,72	500	4,75
	LVA40OL	5,67	180	4,71
	LVA60	5,91	452	4,64
	LVA60OL	5,32	281	4,57

Legenda: PCS (Poder de cobertura da tinta seca); RAU (Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva).