

**FERNANDO DE PAULA CARDOSO**

**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DO  
DESEMPENHO DE TINTAS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL  
MANUFATURADAS COM PIGMENTOS DE SOLOS**

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

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2015**

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

T

C266d  
2015

Cardoso, Fernando de Paula, 1986-

Desenvolvimento de processos de produção e avaliação do desempenho de tintas para a construção civil manufaturadas com pigmentos de solos / Fernando de Paula Cardoso. – Viçosa, MG, 2015.

xviii, 154f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndices.

Orientador: Rita de Cássia Silva Sant Anna Alvarenga.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.138-146.

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

CDD 22. ed. 667.6

FERNANDO DE PAULA CARDOSO

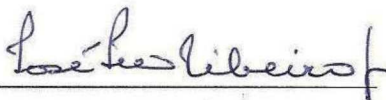
**DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DO  
DESEMPENHO DE TINTAS PARA A CONSTRUÇÃO CIVIL  
MANUFATURADAS COM PIGMENTOS DE SOLOS**

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

APROVADA: 25 de fevereiro de 2015



Charles Luís da Silva



José Ivo Ribeiro Júnior



Rita de Cássia S. S. Alvarenga  
(Orientadora)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Professora Rita de Cássia, por aceitar o desafio de orientar este trabalho.

Ao meu “pai”, amigo e professor Anôr Carvalho, pelo acompanhamento permanente da realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil (PPGEC) da UFV, pela oportunidade de cursar o mestrado e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de mestrado.

À Finep, pelo financiamento da pesquisa, à equipe do projeto Cores da Terra Pintando o Brasil – Parceria UFV e INCAPER – e à Fundagres, pelo cuidadoso gerenciamento dos recursos.

Ao Professor Maurício Fontes, pelas orientações atenciosas e pelos aprendizados sobre a mineralogia.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais de Construção do DEC/UFV, José Dias, José Carlos e Wellington, sempre prestativos.

Ao professor Paulo Sérgio e ao técnico Júlio – Geotecnia, DEC/UFV – pelo apoio à realização dos ensaios preliminares com a disponibilização de agitadores mecânicos.

À professora Angélica de Cássia e à técnica Edna – LAPEM/DEF/UFV – pela disponibilização de laboratório e equipamentos para a produção das amostras de tintas.

À professora Deusanilde Silva – DEQ/UFV, pelo suporte na área da engenharia química.

Aos técnicos Francisco, Cláudio e Pablo – DPS/UFV – pelo apoio à realização da caracterização dos solos/pigmentos.

Ao professor Charles Silva – DEP/UFV – pelo apoio à realização dos ensaios de defloculação e disponibilização de material para a realização de ensaios preliminares.

Ao professor José Ivo Ribeiro Júnior – DET/UFV – pelo grande apoio na área da estatística e pelos ótimos conselhos.

Ao professor Sukarno Ferreira – DPF/UFV – pela solicitude para a realização das difratometrias de raios-x.

Ao estagiário Reinaldo Santos, pela contribuição minuciosa com a produção das amostras de tinta e análise dos resultados.

Ao pintor Adalberto, com quem pude aprender muito sobre as tintas e a pintura com terra.

À equipe do projeto Cores da Terra, pelo apoio à realização deste trabalho.

Aos colegas da Pós-Graduação, sempre solícitos!

À Vivian, pela presença e pelas longas e inspiradoras conversas.

Aos meus pais, Belchior e Dinalva, e ao meu irmão Haroldo, pelos incentivos e ensinamentos.

## **BIOGRAFIA**

Fernando de Paula Cardoso, filho de Belchior Cardoso Neto e Dinalva Maria de Paula Cardoso, nasceu em 27 de janeiro de 1986, no município de Araújos – MG.

Ingressou no curso de Arquitetura e Urbanismo da UFV em 2006, graduando-se em 2013, ano em que ingressou no Mestrado em Engenharia Civil na mesma instituição.

É membro do projeto Cores da Terra – DPS/UFV, desde 2006 e atua na coordenação de cursos de capacitação para a produção e aplicação de tintas com pigmentos de solos em diversos estados do país e exterior. É membro das Redes PROTERRA e TERRABRASIL, que congregam acadêmicos e profissionais da área da Arquitetura e Construção com Terra, em âmbito ibero-americano e brasileiro, respectivamente.

## SUMÁRIO

|                                      |       |
|--------------------------------------|-------|
| LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....           | ix    |
| LISTA DE TABELAS .....               | xiii  |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS ..... | xvi   |
| RESUMO.....                          | xvii  |
| ABSTRACT.....                        | vxiii |

|                     |   |
|---------------------|---|
| 1. INTRODUÇÃO ..... | 1 |
|---------------------|---|

|                               |   |
|-------------------------------|---|
| 2. REVISÃO DE LITERATURA..... | 3 |
|-------------------------------|---|

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1. As tintas .....                                                    | 3  |
| 2.1.1. Breve histórico sobre tintas.....                                | 3  |
| 2.1.2. Composição das tintas.....                                       | 5  |
| 2.1.2.1. Os pigmentos.....                                              | 6  |
| 2.1.2.2. Os solventes .....                                             | 6  |
| 2.1.2.3. As resinas.....                                                | 8  |
| 2.1.3. Tintas látex.....                                                | 11 |
| 2.1.4. Princípios de formulação.....                                    | 13 |
| 2.1.4.1. Seleção das resinas .....                                      | 13 |
| 2.1.4.2. Seleção dos solventes.....                                     | 14 |
| 2.1.4.3. Seleção dos pigmentos .....                                    | 14 |
| 2.1.5. Processo de fabricação.....                                      | 17 |
| 2.1.5.1. Pré-mistura ou pré dispersão .....                             | 18 |
| 2.1.5.2. Completagem .....                                              | 22 |
| 2.1.5.3. Filtração e envasamento .....                                  | 23 |
| 2.1.5.4. Adaptações para o contexto deste trabalho .....                | 23 |
| 2.1.6. Desempenho de tintas imobiliárias .....                          | 23 |
| 2.1.6.1. Aspectos reológicos.....                                       | 27 |
| 2.1.7. Impacto ambiental das tintas imobiliárias.....                   | 28 |
| 2.1.8. Os solos como fonte de pigmentos para a produção de tintas ..... | 30 |
| 2.1.8.1. As cores dos solos.....                                        | 34 |

|             |                                                                  |           |
|-------------|------------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.1.8.2.    | Processos de obtenção de pigmentos de solos .....                | 36        |
| 2.1.8.3.    | Métodos de dispersão de partículas de argilas .....              | 39        |
| 2.1.8.4.    | Métodos utilizados em ciência do solo .....                      | 41        |
| 2.1.8.5.    | Método utilizado em tecnologia cerâmica .....                    | 45        |
| 2.1.9.      | A gênese dos solos na região de Viçosa – MG .....                | 46        |
| <b>2.2.</b> | <b>Planejamento e modelagem de estudos de misturas .....</b>     | <b>49</b> |
| <b>3.</b>   | <b>HIPÓTESES E OBJETIVOS .....</b>                               | <b>53</b> |
| 3.1.        | Hipóteses .....                                                  | 53        |
| 3.2.        | Objetivo geral .....                                             | 53        |
| 3.3.        | Objetivos específicos .....                                      | 53        |
| <b>4.</b>   | <b>MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                                  | <b>54</b> |
| 4.1.        | Descrição geral do estudo .....                                  | 54        |
| 4.2.        | Definição, preparação e caracterização dos solos/pigmentos ..... | 54        |
| 4.2.1.      | Seleção dos solos .....                                          | 55        |
| 4.2.2.      | Extração .....                                                   | 56        |
| 4.2.3.      | Dispersão mecânica .....                                         | 57        |
| 4.3.        | Caracterização .....                                             | 60        |
| 4.3.1.      | Física .....                                                     | 61        |
| 4.3.1.1.    | Separação das frações e análise granulométrica .....             | 61        |
| 4.3.1.2.    | Densidade de partículas .....                                    | 61        |
| 4.3.1.3.    | Argila dispersa em água .....                                    | 61        |
| 4.3.1.4.    | Índice de dispersão e índice de floculação .....                 | 62        |
| 4.3.1.5.    | Superfície específica .....                                      | 62        |
| 4.3.2.      | Química .....                                                    | 62        |
| 4.3.3.      | Cor .....                                                        | 64        |
| 4.4.        | Definição dos demais componentes .....                           | 65        |
| 4.5.        | Ensaio preliminares .....                                        | 65        |
| 4.5.1.      | Ensaio de defloculação .....                                     | 65        |
| 4.5.2.      | Resina .....                                                     | 68        |
| 4.1.1.      | Teor de sólidos e Viscosidade .....                              | 69        |
| 4.2.        | Intervalos e proporções dos componentes .....                    | 70        |

|                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.3. Delineamento experimental</b>                        | 71        |
| <b>4.4. Processos de produção</b>                            | 72        |
| 4.4.1. Misturas ternárias – Processo de produção             | 72        |
| 4.4.1.1. Produção da solução de NaOH 2,5 mol L <sup>-1</sup> | 72        |
| 4.4.1.2. Produção da tinta                                   | 72        |
| 4.4.2. Misturas quaternárias – Processo de produção          | 74        |
| 4.4.2.1. Produção do “PVOH”                                  | 74        |
| 4.4.2.2. Produção da tinta                                   | 74        |
| <b>4.5. Viscosidade e pH</b>                                 | 75        |
| <b>4.6. Ensaio de desempenho</b>                             | 76        |
| 4.6.1. Poder de cobertura de tinta seca                      | 77        |
| 4.6.2. Poder de cobertura de tinta úmida                     | 77        |
| 4.6.3. Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva        | 77        |
| <b>4.7. Avaliação da estabilidade das suspensões</b>         | 78        |
| <b>4.8. Análise estatística</b>                              | 78        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>                             | <b>79</b> |
| <b>5.1. Características dos solos/pigmentos</b>              | 79        |
| 5.1.1. Características físicas                               | 79        |
| 5.1.2. Características químicas                              | 80        |
| 5.1.3. Cor                                                   | 81        |
| <b>5.2. Viscosidade e pH</b>                                 | 81        |
| <b>5.3. Estabilidade das suspensões</b>                      | 81        |
| <b>5.4. Dispersão mecânica</b>                               | 83        |
| <b>5.5. Desempenho</b>                                       | 84        |
| <b>5.6. Modelos de mistura</b>                               | 85        |
| 5.1.1. Viscosidade                                           | 85        |
| 5.1.1.1. Considerações acerca da viscosidade                 | 92        |
| 5.1.2. pH                                                    | 92        |
| 5.1.2.1. Considerações acerca do pH                          | 105       |
| 5.1.3. PCS                                                   | 105       |
| 5.1.3.1. Considerações acerca do PCS                         | 112       |
| 5.1.4. PCU                                                   | 113       |

|                                                                                                                                            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.1.4.1. Considerações acerca do PCU.....                                                                                                  | 117        |
| 5.1.5. RAU .....                                                                                                                           | 118        |
| 5.1.5.1. Considerações acerca da RAU.....                                                                                                  | 122        |
| <b>5.2. Misturas em que os requisitos não foram influenciados pelos<br/>fatores estudados, mas apresentaram médias satisfatórias .....</b> | <b>123</b> |
| 5.2.1. PCS .....                                                                                                                           | 123        |
| 5.2.2. PCU .....                                                                                                                           | 126        |
| 5.2.3. RAU .....                                                                                                                           | 127        |
| <b>5.3. Níveis recomendados para os fatores de acordo com cada<br/>pigmento e requisito avaliado.....</b>                                  | <b>130</b> |
| 5.3.1. Pigmento B .....                                                                                                                    | 130        |
| 5.3.1.1. Misturas ternárias .....                                                                                                          | 130        |
| 5.3.1.2. Misturas quaternárias .....                                                                                                       | 131        |
| 5.3.2. Pigmento A .....                                                                                                                    | 132        |
| 5.3.2.1. Misturas ternárias .....                                                                                                          | 132        |
| 5.3.2.2. Misturas quaternárias .....                                                                                                       | 133        |
| 5.3.3. Pigmento V .....                                                                                                                    | 134        |
| 5.3.3.1. Misturas ternárias .....                                                                                                          | 134        |
| 5.3.3.2. Misturas quaternárias .....                                                                                                       | 135        |
| <b>6. CONCLUSÕES .....</b>                                                                                                                 | <b>136</b> |
| <b>7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>                                                                                       | <b>137</b> |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                                                                                    | <b>138</b> |
| <b>APÊNDICE A .....</b>                                                                                                                    | <b>147</b> |
| <b>APÊNDICE B .....</b>                                                                                                                    | <b>148</b> |
| <b>APÊNDICE C .....</b>                                                                                                                    | <b>151</b> |
| <b>APÊNDICE D .....</b>                                                                                                                    | <b>152</b> |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Gráfico 2.1 – Volume de tinta produzido no Brasil em 2013. ....                                                                                                                           | 7  |
| Gráfico 2.2 – Faturamento das indústrias de tintas no Brasil em 2013 .....                                                                                                                | 8  |
| Figura 2.1 – Processo de formação de filme de tinta por evaporação do solvente.....                                                                                                       | 10 |
| Figura 2.2 – Reação de formação do PVOH.....                                                                                                                                              | 13 |
| Figura 2.3 – Reação de formação do PVA/borato.....                                                                                                                                        | 14 |
| Figura 2.4 – Formas e estados das partículas de pigmentos utilizadas para produção de tintas.....                                                                                         | 19 |
| Figura 2.5 – Processo de produção de tintas à base de água .....                                                                                                                          | 20 |
| Figura 2.6 – Aglomeração, dispersão e floculação de partículas .....                                                                                                                      | 21 |
| Figura 2.7 – Disco dispersor desenvolvido por E. Cowles em 1947.....                                                                                                                      | 22 |
| Figura 2.8 – Relação entre as dimensões do disco dispersor e do recipiente .                                                                                                              | 23 |
| Figura 2.9 – A) Efeito de <i>doughnut</i> ; B) Disco Cowles adaptado.....                                                                                                                 | 24 |
| Foto 2.1 – Pintura rupestre realizada com óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de manganês e caulim. Parque Nacional da Serra da Capivara .....                                            | 33 |
| Figura 2.10 – Ocreos explorados comercialmente na Europa, como fontes de pigmentos para produção de tintas .....                                                                          | 35 |
| Figura 2.11 – Relação das principais cargas minerais para fabricação de tintas .....                                                                                                      | 36 |
| Figura 2.12 – Página da Carta de Solos de Munsell .....                                                                                                                                   | 38 |
| Figura 2.13 – Etapas da extração e manufatura de pigmentos de terra.....                                                                                                                  | 40 |
| Figura 2.14 – Processo de produção de pigmentos desenvolvido pelo engenheiro Maurício de Barros .....                                                                                     | 41 |
| Figura 2.15 – Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido ..... | 43 |
| Figura 2.16 – Esquema do funcionamento da dispersão ultrassônica .....                                                                                                                    | 47 |
| Figura 2.17 – Curvas de defloculação de massas de argilas usadas na produção cerâmica para diferentes concentrações de defloculante.....                                                  | 49 |
| Figura 2.18 – Modelo esquemático da paisagem da região de Viçosa – MG ..                                                                                                                  | 50 |
| Figura 2.19 – Representação dos modelos de misturas binário, ternário e quaternário. ....                                                                                                 | 53 |

|                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2.21 - Seis vértices extremos do espaço de uma mistura hipotética em um delineamento de mistura .....                                                                                   | 55 |
| Figura 4.1 – Pontos de coleta dos solos branco (B), amarelo (A) e vermelho (V) indicados no modelo esquemático da paisagem da região de Viçosa – MG ...                                        | 58 |
| Figura 4.2 – Vista geral e local do ponto de coleta da amostra de solo branco (B). .....                                                                                                       | 59 |
| Figura 4.3 – Vista geral e local do ponto de coleta da amostra de solo amarelo (A). .....                                                                                                      | 60 |
| Figura 4.4 – Vista geral e local do ponto de coleta da amostra de solo vermelho (V). .....                                                                                                     | 60 |
| Figura 4.6 – Processo de dispersão mecânica de solo com disco <i>Cowles</i> adaptado para obtenção de pigmentos para produção de tintas.....                                                   | 61 |
| Foto 4.5 – Tecido de nylon utilizado como peneira para separação de pigmentos para a produção de tintas a partir de amostras de solo. ....                                                     | 62 |
| Figura 4.7 – Dispersores para desagregação de solos e obtenção de pigmentos para produção de tintas.....                                                                                       | 63 |
| Figura 4.8 – Diagrama triaxial de Atterberg.....                                                                                                                                               | 64 |
| Gráfico 4.1 – Curva de defloculação do pigmento branco utilizado para a produção de tintas.....                                                                                                | 69 |
| Gráfico 4.2 – Curva de defloculação do pigmento amarelo utilizado para a produção de tintas.....                                                                                               | 69 |
| Gráfico 4.3 – Curva de defloculação do pigmento vermelho utilizado para a produção de tintas.....                                                                                              | 70 |
| Figura 4.9 – Corpos de prova antes (A) e após (B) a realização do ensaio de determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva de tintas produzidas com os pigmentos B, A e V..... | 71 |
| Figura 4.10 – Aspectos gerais das tintas produzidas com variações das proporções dos componentes água, solução de NaOH, PVA e álcool.....                                                      | 73 |
| Figura 4.11 – Etapas do processo de produção de amostras de tintas em misturas ternárias.....                                                                                                  | 76 |
| Figura 4.12 – Etapas do processo de produção de “PVOH” .....                                                                                                                                   | 78 |
| Figura 4.13 – A) Viscosímetro de <i>Brookfield</i> ; B) Spindle nº 2 em detalhe.....                                                                                                           | 79 |
| Figura 5.1 Colunas de pigmentos de três solos coletados no município de Viçosa-MG.....                                                                                                         | 86 |

|                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Gráfico 5.10 – Distribuição de frequência da viscosidade para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.....   | 89  |
| Gráfico 5.1 – Distribuição de frequência da viscosidade para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B..... | 91  |
| Gráfico 5.2 – Distribuição de frequência da viscosidade para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A..... | 93  |
| Gráfico 5.3 – Distribuição de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.....             | 96  |
| Gráfico 5.4 – Distribuição de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.....             | 98  |
| Gráfico 5.5 – Distribuição de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.....             | 100 |
| Gráfico 5.6 – Distribuição de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.....          | 102 |
| Gráfico 5.7 – Distribuição de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.....          | 104 |
| Gráfico 5.8 – Distribuição de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V.....          | 106 |
| Gráfico 5.9 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.....            | 109 |
| Gráfico 5.10 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.....           | 111 |
| Gráfico 5.11 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.....           | 113 |
| Gráfico 5.12 – Distribuição de frequência do PCU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.....           | 117 |
| Gráfico 5.13 – Distribuição de frequência do PCU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.....           | 119 |
| Gráfico 5.14 – Distribuição de frequência do RAU para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.....        | 121 |
| Gráfico 5.15 – Distribuição de frequência do RAU para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A.....        | 123 |
| Gráfico 5.16 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.....           | 126 |

|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Gráfico 5.17 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B..... | 127 |
| Gráfico 5.18 – Distribuição de frequência do PCU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.....    | 129 |
| Gráfico 5.19 – Distribuição de frequência do RAU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.....    | 130 |

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 2.1 – Classes de tintas látex e suas propriedades .....                                                                                                                                                                           | 14  |
| Tabela 2.2 – Limites mínimos dos requisitos de tintas látex .....                                                                                                                                                                        | 27  |
| Tabela 2.3 – Resultado geral da análise em tintas imobiliárias látex econômicas .....                                                                                                                                                    | 28  |
| Tabela 4.1 – Limites inferior e superior dos fatores água, solução de NaOH, PVA e álcool para as misturas ternárias e quaternárias determinados para experimento de mistura para produção de tintas a partir dos pigmentos B, A e V..... | 73  |
| Tabela 4.5 – Limites mínimos dos requisitos de desempenho para tinta látex econômica.....                                                                                                                                                | 80  |
| Tabela 5.1 – Resultados de análise granulométrica, densidade de partículas, argila dispersa em água, índices de dispersão e floculação e superfície específica de três solos coletados em Viçosa-MG .....                                | 81  |
| Tabela 5.2 – Resultados da caracterização química de três solos coletados em Viçosa-MG.....                                                                                                                                              | 82  |
| Tabela 5.3 – Equações de regressão.....                                                                                                                                                                                                  | 88  |
| Tabela 5.4 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e respectivas viscosidades.....                                                                                                                                            | 89  |
| Tabela 5.5 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e respectivas viscosidades.....                                                                                                                                         | 91  |
| Tabela 5.6 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e respectivas viscosidades.....                                                                                                                                         | 93  |
| Tabela 5.7 – Equações de regressão.....                                                                                                                                                                                                  | 95  |
| Pigmento B – Misturas ternárias .....                                                                                                                                                                                                    | 95  |
| Tabela 5.8 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento B e respectivos pHs.....                                                                                                                                                     | 96  |
| Pigmento A – Misturas ternárias .....                                                                                                                                                                                                    | 97  |
| Tabela 5.9 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento A e respectivos pHs.....                                                                                                                                                     | 98  |
| Tabela 5.10 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e respectivos pHs.....                                                                                                                                                    | 100 |

|                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 5.11 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e respectivos pHs.....           | 102 |
| Tabela 5.12 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e respectivos pHs.....           | 104 |
| Tabela 5.13 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e respectivos pHs.....           | 106 |
| Tabela 5.14 – Equações de regressão.....                                                           | 108 |
| Tabela 5.15 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento A e respectivos PCSs. ....            | 109 |
| Tabela 5.16 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e respectivos PCSs. ....            | 111 |
| Tabela 5.17 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e respectivos pHs.....           | 113 |
| Tabela 5.18 – Equações de regressão.....                                                           | 115 |
| Tabela 5.19 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e respectivos PCUs.....          | 117 |
| Tabela 5.20 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e respectivos PCUs.....          | 118 |
| Tabela 5.21 – Equações de regressão.....                                                           | 120 |
| Tabela 5.22 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e respectivas RAUs.....          | 121 |
| Tabela 5.23 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e respectivas RAUs.....          | 123 |
| Tabela 5.24 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento B e seus respectivos PCSs.....        | 126 |
| Tabela 5.25 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e seus respectivos PCSs.....     | 127 |
| Tabela 5.27 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e seus respectivos RAUs.....        | 130 |
| Tabela 5.28 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e seus respectivos RAUs.....     | 131 |
| Tabela 5.29 – Níveis ideais dos fatores das misturas ternárias correspondentes ao pigmento B. .... | 132 |

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 5.30 – Níveis ideais dos fatores das misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B..... | 133 |
| Tabela 5.31 – Níveis ideais dos fatores das misturas ternárias correspondentes ao pigmento A. ....   | 134 |
| Tabela 5.32 – Níveis ideais dos fatores das misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A..... | 135 |
| Tabela 5.33 – Níveis ideais dos fatores das misturas ternárias correspondentes ao pigmento V. ....   | 136 |
| Tabela 5.34 – Níveis ideais dos fatores das misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V..... | 137 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                |                                                          |
|----------------|----------------------------------------------------------|
| PVA .....      | Poliacetato de Vinila                                    |
| PVOH .....     | Polivinil-álcool                                         |
| ABNT .....     | Associação Brasileira de Normas Técnicas                 |
| ABRAFATI ..... | Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas          |
| NBR .....      | Norma Brasileira                                         |
| INMETRO .....  | Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia |
| FINEP .....    | Financiadora de Estudos e Projetos                       |
| COV .....      | Composto Orgânico Volátil                                |
| EMBRAPA .....  | Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária              |
| IBGE .....     | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística          |
| PCZ .....      | Ponto de Carga Zero                                      |
| PCS .....      | Poder de Cobertura da Tinta Seca                         |
| PCU .....      | Poder de Cobertura da Tinta Úmida                        |
| RAU .....      | Resistência à Abrasão Úmida                              |
| Rpm .....      | Rotação por minuto                                       |
| cP .....       | centipoise (mPa.s)                                       |

## RESUMO

CARDOSO, Fernando de Paula, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Desenvolvimento de processos de produção e avaliação do desempenho de tintas para a construção civil manufaturadas com pigmentos de solos.** Orientadora: Rita de Cássia Silva Sant'Anna Alvarenga. Coorientadores: Anôr Fiorini de Carvalho e Maurício Paulo Ferreira Fontes.

Neste trabalho foram desenvolvidos processos de produção de tintas para a construção civil que utilizam os solos como fonte de pigmentos, na perspectiva da criação de uma tecnologia social. Foram coletados três solos representativos das cores e ocorrência no município de Viçosa-MG. O disco Cowles foi aperfeiçoado e usado para dispersar as partículas dos solos e selecionar as de menores tamanhos ( $< 0,18$  mm). A estabilidade das suspensões de pigmentos foi avaliada na presença e ausência de dispersante químico. Por meio do delineamento experimental de misturas, foram produzidas misturas ternárias e quaternárias, cada qual utilizando um tipo de resina. O desempenho das misturas foi avaliado quanto aos poderes de cobertura seco e úmido e à resistência à abrasão, de acordo com os limites estabelecidos pela ABNT para tintas látex da categoria econômica. A viscosidade e o pH foram medidos e relacionados ao desempenho das misturas. Os resultados obtidos indicaram que em nenhuma das misturas foi possível obter formulações que atendessem a todos os requisitos de desempenho simultaneamente, e que as misturas quaternárias proporcionaram os melhores resultados. O pH exerceu forte influência sobre o desempenho das tintas, no que se refere à viscosidade, à resistência à abrasão e aos poderes de cobertura. As misturas quaternárias e a dispersão mecânica mostraram-se como alternativas promissoras para a adoção como tecnologia social.

## ABSTRACT

CARDOSO, Fernando de Paula, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2015. **Development of processes of production and evaluation of performance of paints for building prepared with soil pigments.** Adviser: Rita de Cássia Silva Sant'Anna Alvarenga. Co-advisers: Anôr Fiorini de Carvalho and Maurício Paulo Ferreira Fontes.

This work developed production processes of paint for building using soils as pigment source, aiming at designing a social technology. It was collected three soils with typical colours and availability within the Viçosa –MG city. The Cowles disc was improved and used to disperse soil to select particles ( $< 0,18$  mm) as soil pigment sources. The suspension stability of pigments was improved with and without chemical dispersants. It was used a mixture experimental design method to define three groups of samples, each one with pigments of the collected soils, according to two methods, both with water as a solvent. The Method 1 used poly vinyl acetate as a resin and the Method 2 used polyvinyl alcohol. The performance of the mixtures were evaluated for the dry/wet covering power as well for the abrasion resistance, according to the thresholds assumed for latex paints of economic class defined by the Brazilian normalization agency (ABNT). The viscosity and the pH of the mixtures were determined and related to the performance of the mixtures. The results indicated that none of the series fulfilled simultaneously all requirements of the ABNT norms and that Method 2 produced the best set of results. The pH was highly related to the performance of the paints, controlling viscosity, resistance to abrasion and dry/wet covering power. The Method 2 and the mechanical dispersion emerged as promising alternatives to be adopted as social technologies.

## 1. INTRODUÇÃO

O propósito deste trabalho foi contribuir com o desenvolvimento de uma tecnologia social<sup>1</sup>, iniciado pelo projeto Cores da Terra no ano de 2005. O projeto, sediado no Departamento de Solos da UFV, promove a produção de tintas com pigmentos de solos por meio de cursos de caráter profissionalizante, voltados para diversos públicos.

Duas situações motivaram a criação do projeto: observar que a maioria das edificações periurbanas não possui pintura, devido ao custo elevado dos produtos voltados para o acabamento – o que compromete a qualidade estética e a durabilidade das alvenarias – e a perda gradual do conhecimento tradicional da técnica de execução de pinturas com solos, denominada popularmente de barreado.

O ato de barrear consiste em aplicar solos argilosos, geralmente a tabatinga<sup>2</sup>, diluídos em água sobre paredes construídas com terra – pau-a-pique e adobe – com o uso de um pano. Dada a compatibilidade entre o material utilizado para a construção das paredes e aquele utilizado para a pintura, ou seja, a terra, o barreado se comporta bem, apenas requerendo manutenções periódicas como qualquer pintura (CARDOSO et al., 2014).

No entanto, o barreado não adere bem às superfícies de alvenaria, revestidas com argamassas à base de cimento e, ou, cal, devido à redução da porosidade e à incompatibilidades físico-químicas.

Portanto, duas situações promovem o desuso do barreado: a substituição das paredes de terra crua por paredes de alvenarias cerâmicas e de concreto, e a baixa aderência do barreado às argamassas à base de cimento e, ou, cal.

Conhecida a problemática da baixa aderência, o projeto Cores da Terra propôs a adição da resina poliacetato de vinila (PVA) à terra diluída em água,

---

<sup>1</sup> Segundo Dagnino (2009), tecnologia social compreende produtos, técnicas e/ou metodologias reaplicáveis, desenvolvidas na interação com a comunidade e que represente efetivas soluções de transformação social.

<sup>2</sup> A palavra tabatinga é de origem indígena, vindo do tupi (towa'tinga) e tendo seu significado designado como barro branco ou barro esbranquiçado (HOUAISS, 2001).

numa proporção em volume de 1:2:2 de PVA, terra e água, respectivamente, com o objetivo de produzir tintas látex.

Com essa medida, o projeto passou a disseminar a “nova técnica” por meio de atividades que resultaram na capacitação de pintores que, a partir de então, prestam o serviço de pintura com terra. Os relatos dos usuários sobre o desempenho das tintas de terra são, na maioria, satisfatórios. Porém, registrou-se a dificuldade de se obter suspensões estáveis com solos, ou seja, as partículas decantam rapidamente e comprometem a homogeneidade e o trabalho de pintura (FONTES et al., 2013).

Apesar da grande difusão, o conhecimento dos fatores que determinam o desempenho das tintas de terra ainda é pouco conhecido, e foi tal situação que motivou a realização deste trabalho.

Este trabalho não se propõe a avaliar o desempenho das tintas de acordo com o método inicialmente desenvolvido pelo projeto Cores da Terra, e, sim, aperfeiçoar o método a partir do conhecimento de problemas identificados. Em seguida, avaliar o comportamento dos componentes e processos testados sobre a qualidade das tintas.

Trata-se, contudo, de um trabalho de caráter exploratório, que propõe alternativas para uma problemática conhecida, submete-as a ensaios para medir o desempenho e avalia as respostas sem aprofundar o estudo dos fatores intrínsecos que as determinaram.

O propósito principal merece destaque: contribuir com o desenvolvimento de uma tecnologia social. Tal decisão conduz à realização de um trabalho que adapta todos os seus materiais e processos à realidade da autoprodução, ou seja, que utiliza materiais acessíveis e de baixo custo, utilizados em processos de fácil apreensão e replicação.

Com isso, espera-se aperfeiçoar o processo de produção de tintas com pigmentos de solos e gerar referencial teórico para a realização de outros estudos sobre o tema.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. As tintas**

#### **2.1.1. Breve histórico sobre tintas**

A tinta, na forma de partículas sólidas (pigmentos) suspensas em um fluido, existe desde os tempos pré-históricos como pintura decorativa. Naquela época, os desenhos eram feitos com minerais como a gibbsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ou limonita ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), facilmente removíveis. Posteriormente, o homem descobriu que para obter algo mais permanente era necessário fixar a cor por meio de uma camada de cola, obtida de fontes proteicas como o leite e clara de ovo. Entre os anos 3000 a 2000 a.C. os egípcios já decoravam suas paredes com têmpera, que é uma pintura constituída por cal e cola. No Egito, onde o clima é bem seco, utilizava-se giz, carvão, argilas vermelhas, amarelas e verdes para obtenção de diferentes cores, e, como cola, eram utilizados goma arábica, ovo, gelatina e cera de abelha. Durante muitos séculos as formulações de tintas eram consideradas como arte, cuidadosamente guardadas e transferidas de geração para geração (UEMOTO, 1993).

As tintas à base de óleo de linhaça puro foram muito utilizadas na idade média, mas, só começaram a se tornar populares para o uso em edificações no século XIX com o estabelecimento da indústria de tintas e vernizes. As primeiras fábricas foram estabelecidas na Inglaterra, em 1790; na França, em 1820; na Alemanha, em 1830; e na Áustria, em 1843 (FAZENDA, 2005). Tintas elaboradas à base de óxido de chumbo branco dissolvido em óleo foram muito utilizadas naquela época, tanto para aplicação em interiores como em exteriores (UEMOTO, 1993).

No século XIX houve um grande avanço científico e tecnológico nesta área, graças ao conhecimento de novos pigmentos, de óleos secativos, de resinas celulósicas e sintéticas e de uma grande variedade de agentes modificadores. Posteriormente, para aumentar a resistência à água e a durabilidade das tintas, estas foram modificadas com emulsões alquídicas, que

levaram ao desenvolvimento das tintas látex, as quais dominam até hoje o mercado de tintas à base de água (UEMOTO, 1993).

No período de 1950-55, foi introduzida no Brasil a tinta à base de caseína, com o nome de *Kentone*, fato considerado como o início da produção de tintas látex no país. As primeiras tintas à base de poliacetato de vinila (PVA) foram introduzidas em 1960, com o nome comercial de *Prema*, e, em 1970, iniciou-se a produção brasileira de tintas à base de resinas acrílicas (UEMOTO, 1993).

Atualmente, o Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais para tintas. Fabricam-se no país tintas destinadas a todas as aplicações, com tecnologia de ponta e grau de competência técnica comparável à dos mais avançados centros mundiais de produção. Há centenas de fabricantes, de grande, médio e pequeno porte, espalhados por todo o país. Os dez maiores fabricantes respondem por 75% do total das vendas. Os grandes fornecedores mundiais de matérias-primas e insumos para tintas estão presentes no país, de modo direto ou através de seus representantes, juntamente com empresas nacionais, muitas delas detentoras de alta tecnologia e com perfil exportador (ABRAFATI, 2015).

Em 2013, as tintas imobiliárias representaram cerca de 80% do volume total produzida e 64% do faturamento (Gráficos 2.1 e 2.2).

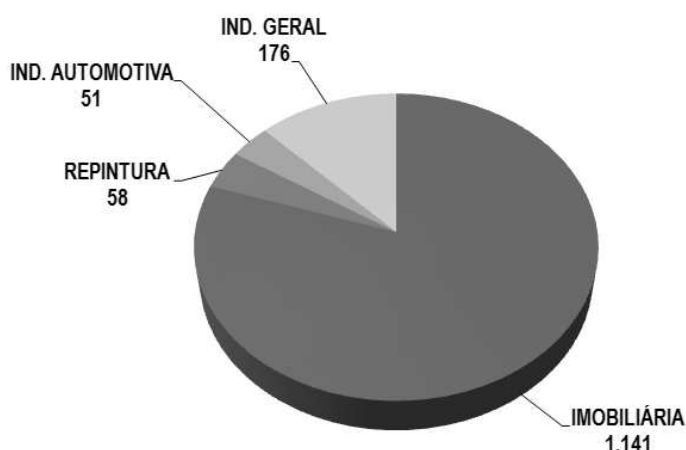


Gráfico 2.1 – Volume de tinta produzido no Brasil em 2013 (ABRAFATI, 2015).

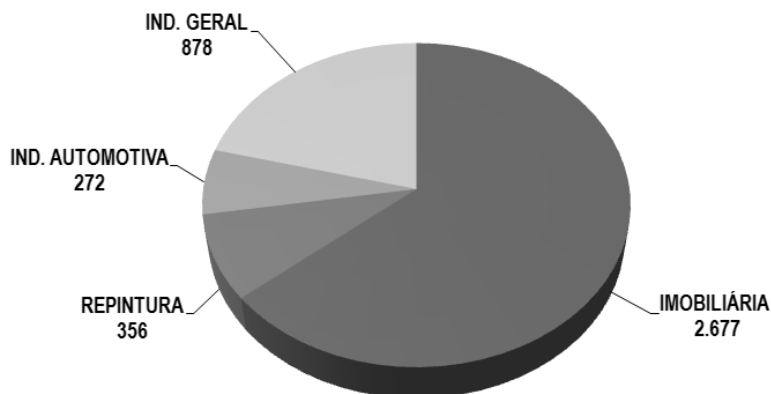


Gráfico 2.2 – Faturamento das indústrias de tintas no Brasil em 2013 (ABRAFATI, 2015).

#### 2.1.2. Composição das tintas

Tinta é, basicamente, uma composição líquida, viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente, que tem a finalidade de proteger e embelezar o substrato (FAZENDA, 2005).

Na indústria, as tintas são formuladas a partir de demandas do mercado, que condicionam a seleção das variáveis da composição. As interações entre as variáveis, resina, solvente e pigmento são testadas até se obter a formulação mais adequada.

A seleção das resinas, dos solventes e dos pigmentos deve atender a uma série de requisitos, sendo, para as resinas: dureza, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência à álcalis, adesão, se são termoplásticas ou termofixas, etc.; para os solventes: volatilidade; para os pigmentos: resistência ao intemperismo, poder de tingimento, poder de cobertura, solidez à luz, tamanho e geometria das partículas e dispersibilidade (FAZENDA, 2005).

#### 2.1.2.1. Os pigmentos

Segundo Mayer (2006), um pigmento é uma substância colorida finamente dividida, que passa seu efeito de cor a outro material, quer quando bem misturado a ele, quer quando aplicado sobre sua superfície em uma camada fina. Quando um pigmento é misturado ou moído em um veículo líquido para formar uma tinta, ele não se dissolve, mas permanece disperso ou suspenso no líquido.

Os pigmentos podem ser classificados de acordo com sua cor, seu uso, sua permanência, etc. Costuma-se, entretanto, classificá-los de acordo com sua origem, da seguinte forma: Inorgânica (mineral): terras-naturais, terras-naturais calcinadas e cores sintéticas inorgânicas; Orgânica: vegetal, animal e pigmentos orgânicos sintéticos (MAYER, 2006).

Segundo Fazenda (2008), os pigmentos podem ser divididos em ativos e inertes, sendo os ativos os responsáveis pela cor e poder de cobertura as tintas, e os inertes, também chamados de cargas, responsáveis por proporcionar lixabilidade, dureza, consistência e outras características. São exemplos de pigmentos inertes: o carbonato de cálcio, o caulim, o agalmatolito, a dolomita, etc.

#### 2.1.2.2. Os solventes

Solventes são produtos usados para solubilizar ou dissolver outros materiais. Em composições de tintas e de revestimentos são geralmente usados para dissolver a resina e manter todos os componentes em mistura homogênea. Eles proporcionam uma viscosidade adequada para que se aplique o revestimento e também possuem certas propriedades que permitirão a formação adequada da película de revestimento (FAZENDA, 2005).

A escolha da mistura adequada do solvente resultará na formação da película de revestimento com propriedades ideais. A transformação da tinta em revestimento é chamada de secagem ou cura, que depende da evaporação do solvente (Figura 2.1). As propriedades físicas da película seca são diretamente

afetadas pelos solventes, que vão proporcionar a dispersão da resina por toda a superfície, contribuir para o nivelamento, controlar a taxa de evaporação e influenciar parâmetros da aparência final (FAZENDA, 2005).

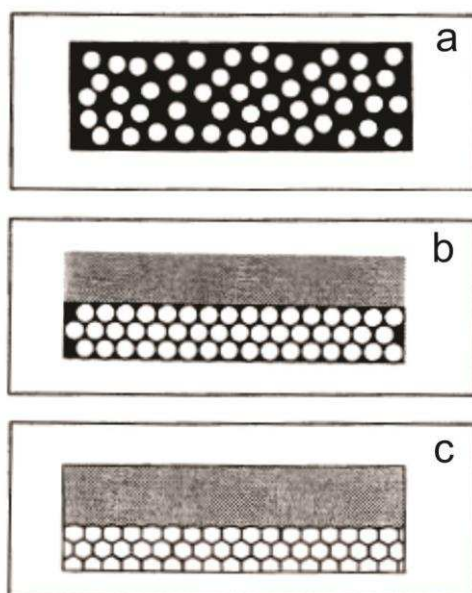


Figura 2.1 – Processo de formação de filme de tinta por evaporação do solvente (JESUS, 2000). a) Evaporação da água; b) Empacotamento e deformação das partículas de ligante; c) Difusão da água para fora do filme e coalescência das partículas de ligante.

As diferentes tecnologias de revestimento vão exigir diferentes propriedades de solventes e diferentes concentrações nas suas formulações. Nos revestimentos protetivos, especialmente aqueles usados na indústria automotiva, o solvente pode ser exigido como um agente solubilizante ativo, como um agente acoplador, ou simplesmente como diluente. Em tintas de base aquosa, o solvente é frequentemente requerido como um agente coalescente, controlando a taxa de evaporação da água e a solubilidade da resina à medida que a película seca (FAZENDA, 2005).

O conjunto de propriedades que caracterizam um bom solvente deverá incluir: poder de solvência, taxa de evaporação, ponto de fulgor, estabilidade química, tensão superficial, cor, odor, toxicidade, biodegradação e relação adequada entre custo e benefício (FAZENDA, 2005).

### 2.1.2.3. As resinas

Resina é a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Assim, por exemplo, têm-se as tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc. Todas levam o nome da resina básica que as compõe.

Antigamente, as resinas eram à base de compostos naturais, vegetais e animais. Hoje em dia são obtidas através da indústria química ou petroquímica por meio de reações complexas, originando polímeros que conferem às tintas propriedades de resistência e durabilidade muito superiores às antigas (FAZENDA, 2005).

A formação do filme de tinta está relacionada com o mecanismo de reações químicas do sistema polimérico, embora outros componentes, como solventes, pigmentos e aditivos, tenham influência no sentido de retardar, acelerar ou até inibir essas reações (FAZENDA, 2005).

As principais tintas à base de água utilizadas no Brasil são aquelas à base de emulsões produzidas com resinas acrílicas e vinílicas. As emulsões aquosas acrílicas e vinílicas constituem uma classe muito importante de veículos para tintas, pois combinam as vantagens dos monômeros acrílicos e vinílicos (baixo custo, grande variedade de espécies químicas permitindo obter polímeros para uma enorme gama de aplicações, facilidade de polimerização, etc.) com o uso da água em substituição aos solventes orgânicos. As consequências do emprego das emulsões são traduzidas em vantagens econômicas, segurança, menor capacidade poluidora e facilidade de aplicação (FAZENDA, 2005).

A vantagem destes produtos à base de água é que são muito menos nocivos à saúde do que os produtos à base de solventes orgânicos e hoje a tendência mundial é de formulá-los cada vez mais (UEMOTO et al., 2006).

As emulsões baseadas em acetato de vinila (PVA), que são as de interesse para este trabalho, resultam em tintas com propriedades de resistência inferiores às acrílicas, principalmente no que se refere à resistência

à alcalinidade, mas, mesmo assim, é possível formular tintas com excelentes propriedades baseadas nessas emulsões (FAZENDA, 2005).

Os polímeros vinílicos são obtidos através da polimerização por adição, que consiste na adição de um monômero a uma espécie química ativada, que pode ser um monômero ativado ou uma cadeia polimérica em crescimento. Tais polímeros são muito importantes na indústria de tintas, por representarem uma classe de produtos adequados a uma grande variedade de tintas que, por sua vez, atendem a uma enorme diversificação de revestimentos (FAZENDA, 2005).

A grande variedade de polímeros englobados por esta família advém do elevado número de monômeros atualmente disponíveis que permitem diversas combinações. Outro aspecto que contribui para essa variedade de polímeros é a existência de diferentes processos de preparação, o que permite, para uma mesma composição monomérica, obter veículos de propriedades totalmente diferentes (FAZENDA, 2005).

Uma consequência direta da combinação da disponibilidade de monômeros adequados com o processo de polimerização por emulsões é a obtenção de diferentes emulsões, sem as quais não existiriam as tintas ao látex (FAZENDA, 2005).

Segundo Lewin e Pearce (1998), o poliacetato de vinila é solúvel em vários solventes e, quando é dissolvido em metanol ou etanol, e, em seguida, adicionado um álcali cáustico, a precipitação do Polivinil-álcool (PVOH) ocorre em alguns minutos.

O PVOH é utilizado em diversas aplicações, como por exemplo, fibras, mantas, membranas, filmes, fabricação de adesivos, revestimento de papéis e estabilizantes para polimerizações e especialmente em aplicações em que são necessárias propriedades de proteção contra umidade (GUERRINI et al., 2006).

O PVOH foi preparado pela primeira vez por Hermann e Haehnel em 1924, por hidrólise de acetato de vinila em metanol com hidróxido de sódio (Figura 2.2). O processo de hidrólise é baseado na substituição parcial do

grupo éster em acetato de vinila com o grupo hidroxila, e é completada na presença de hidróxido de sódio aquoso (FAO, 2004).

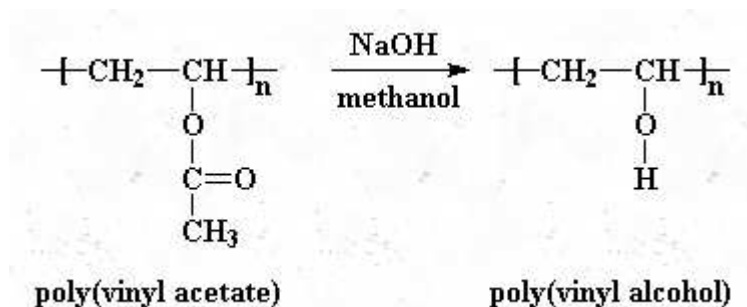


Figura 2.2 – Reação de formação do PVOH.

Neste trabalho foi realizada a tentativa de produzir o PVOH com o uso do etanol, devido à sua maior facilidade de acesso e menor toxicidade. Não foram realizados testes para comprovar se o PVOH foi efetivamente o produto da reação e, sim, ensaios que avaliaram preliminarmente o desempenho das tintas produzidas utilizando-se o método indicado pela literatura, com proporções variáveis dos componentes.

Já o PVA/borato é o produto da polimerização do monômero de acetato de vinila por meio da adição de um ligante cruzado, no caso o bórax (tetraborato de sódio decaidratado). A adição de um ligante cruzado pode incrementar a rigidez do polímero, o que poderia resultar no aumento da resistência da película de tinta.

Segundo Alfrey e Gurnee (1971), o bórax é um sal branco, inodoro, granuloso, não inflamável, não combustível, não explosivo, alcalino e cristalino com excelente propriedade de fluidez, que apresenta uma baixa toxicidade oral e dermatológica.

De acordo com Marques e Borges (2007) nessa reação de polimerização, a solução aquosa de tetraborato de sódio é utilizada como catalisador, atuando como agente ligante, pois quando dissociado em água, forma-se o ânion borato ( $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ). O ânion borato atua como ligante cruzado, agrupando as moléculas dos monômeros da solução aquosa, formando a macromolécula do PVA, que após a reação de polimerização apresentará

características flexíveis e elásticas ao mesmo tempo, pois as ligações cruzadas que se formaram estão constantemente se rompendo e se formando (Figura 2.3) (FONSECA, 2010).

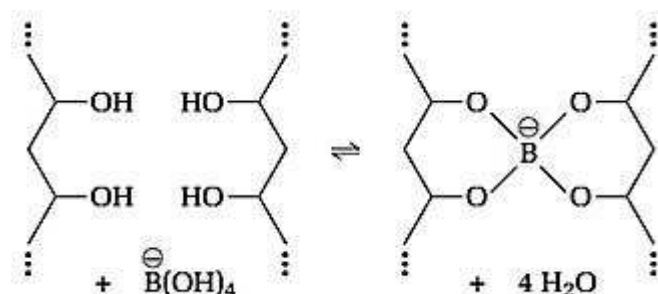


Figura 2.3 – Reação de formação do PVA/borato.

### 2.1.3. Tintas látex

As tintas látex são as mais consumidas na construção civil. A disseminação de seu uso é atribuída à facilidade de aplicação e de manuseio, bem como à possibilidade de se obter diversos tipos de acabamentos. A denominação tinta látex deriva do aspecto das emulsões utilizadas no processo de fabricação, que se assemelham ao produto da seringueira conhecido como látex (ALMEIDA, 2012).

São encontradas diversas formulações para obtenção de tinta látex, com diferentes acabamentos (fosco, acetinado, semibrilho e brilhante) com indicações de uso para área interna e externa. O aspecto de brilho obtido nas pinturas látex depende, dentre outros fatores, do tipo de resina (vinílica e acrílica) utilizada em sua composição, do peso molecular e da temperatura mínima de formação de filme destas emulsões (ALMEIDA, 2012).

No mercado, as tintas látex são classificadas de acordo com a área de aplicação indicada sendo que, o tipo de tinta destinada à aplicação em superfícies internas possui menor resistência às intempéries que o tipo destinado às superfícies externas.

As designações Látex PVA e Látex Acrílico nem sempre correspondem à composição da tinta. Essa designação é utilizada pelo fato do consumidor associar estes dois tipos de resinas ao desempenho da tinta, sendo que a tinta de base acrílica é considerada como a de maior durabilidade, menor permeabilidade e maior aderência (UEMOTO e SILVA, 2005).

Na Tabela 2.1 são apresentadas as principais características das tintas látex.

Tabela 2.1 – Classes de tintas látex e suas propriedades (UEMOTO, 2005).

| CARACTERÍSTICA<br>PROPRIEDADE                        | CLASSES DE TINTA LÁTEX |             |                |                    |                     |
|------------------------------------------------------|------------------------|-------------|----------------|--------------------|---------------------|
|                                                      | Vinil Acrílico         | Látex PVA   | Acrílico Fosca | Acrílico Acetinada | Acrílico Semibrilho |
| Teor de sólidos<br>(%, massa)                        | 37,5 a 50,2            | 35,6 a 52,0 | 37,8 a 50,2    | 33,3 a 48,4        | 27,4 a 50,1         |
| Teor de Resinas<br>(%, 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<br>(%, 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 (Unidades de brilho - UB)                     | ≤ 3,0                  |             |                | 6,0 a 17,0         | 18,0 a 38,0         |
| 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 da 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 50,0            | 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          |

As tintas látex PVA apresentam as seguintes características técnicas: são dispersões aquosas isentas de solventes orgânicos, com baixa liberação

de voláteis; de fácil aplicação e secagem rápida; permitem a aplicação da segunda demão no mesmo dia com intervalos de 4 horas, aproximadamente; menor aderência, durabilidade, resistência à água e à alcalinidade que o sistema acrílico; as películas são mais porosas (permeáveis) se comparadas às tintas à óleo, acrílicas e esmaltes, oferecendo, portanto, maior velocidade de evaporação da água absorvida pelo substrato; considerando ambientes externos de baixa agressividade, sua vida útil até a primeira repintura é de três anos (UEMOTO, 2005; CUNHA, 2011).

#### 2.1.4. Princípios de formulação

##### 2.1.4.1. Seleção das resinas

Propriedades de poder de tingimento, cobertura, dispersibilidade, dureza, flexibilidade, resistência à abrasão, resistência a álcalis e adesão são fortemente afetadas pelos diferentes tipos de resina e, no caso de se estar trabalhando com misturas de resinas, deve-se buscar selecionar aquela que garanta as melhores condições para o processo de dispersão dos pigmentos que comporão o produto. Algumas variações menores dessas propriedades podem ser conseguidas pela modificação de outros componentes de formulação, mas cabe ao sistema de resinas a maior influência (FAZENDA, 2005).

As resinas respondem ainda pelas condições de cura do sistema, sendo que modificações promovidas por misturas de solventes ou aditivos não chegarão a alterar significativamente o desempenho básico de secagem e cura previamente estabelecidas pelo conjunto de resinas (FAZENDA, 2005).

A durabilidade do sistema de resinas também funciona como fator limitante da durabilidade da tinta e merece especial atenção na seleção dos pigmentos que deverão compor a fórmula devido ao custo final do produto (FAZENDA, 2005).

#### 2.1.4.2. Seleção dos solventes

Apesar de caber às resinas o papel mais importante do desempenho do sistema, a má seleção dos solventes pode comprometê-lo significativamente. Generalizando, pode-se dizer que os solventes respondem por grande parte das propriedades de aplicabilidade das tintas, estando relacionados com o nivelamento, o escorrimento, o grau de reticulação e a dureza (FAZENDA, 2005).

A volatilidade é fator-chave para a correta seleção de um solvente, o que demanda considerar a taxa de evaporação como um dos fatores de escolha. Conhecer a taxa de evaporação durante o estágio inicial da secagem é tão importante como conhecê-la nos estágios intermediários e finais, pois o solvente contribui significativamente para a umectação dos substratos (FAZENDA, 2005).

#### 2.1.4.3. Seleção dos pigmentos

Os principais fatores de seleção dos pigmentos são: resistência ao intemperismo, poder de tingimento, poder de cobertura e dispersibilidade.

A resistência ao intemperismo é governada pelas resinas. Portanto, a seleção de um pigmento de alta resistência ao intemperismo em uma formulação que não tenha tal exigência ou compromisso, só se justificaria por razões específicas, como o custo final da cor (FAZENDA, 2005).

Segundo Mayer (2006), as exigências para um pigmento de tinta são: deve ser um pó macio e finamente dividido; deve ser insolúvel no meio no qual é utilizado; deve resistir à radiação solar sem mudar de cor; não deve exercer ação química prejudicial sobre o meio ou sobre outros pigmentos com os quais deve ser misturado; deve ser quimicamente inerte e não se alterar quando misturado com outros materiais, ou quando exposto à atmosfera; deve ter grau apropriado de opacidade ou transparência para ajustar-se ao propósito para o qual foi concebido; deve cumprir os critérios de cor e qualidade e apresentar todas as características desejáveis ao seu tipo.

Os pigmentos chamados de naturais são aqueles de origem mineral, vegetal ou animal. Estes são os mais antigos pigmentos conhecidos pelo homem, e incluem os de maior estabilidade e utilidade, como os ocre, que são pigmentos que consistem em sílica e argila, e suas cores variam em função do teor de óxido de ferro, da forma anidra à hidratada (PEREIRA et al., 2007).

Alguns deles apresentam alta qualidade, como a azurita, que é um composto de carbonato de cobre, encontrado na parte superficial de depósitos minerais de cobre oxidado (THOMPSON, 1956).

Já os pigmentos conhecidos como minerais são aqueles derivados de minerais naturais do solo e podem incluir misturas complexas e agregados, como terras e argilas. Como exemplo de pigmentos minerais pode-se citar os derivados do ouro-pigmento (ou orpiment, um sulfeto de arsênio amarelo) e o lápis-lazuli, que é obtido do mineral lápis-lazuli, uma pedra semipreciosa. Os pigmentos minerais naturais são muitas vezes caracterizados por sua aspereza e largas distribuições de tamanhos de partículas, e também, pela presença de impurezas (PEREIRA et al., 2007).

Como os pigmentos compreendem uma ampla variedade de compostos químicos, eles diferem muito nas suas respectivas propriedades. Entre os materiais colorantes inorgânicos estão os óxidos, os sulfetos, os carbonatos, os cromatos, os sulfatos, os fosfatos e os silicatos de metais. Há ainda alguns materiais que são usados em sua forma elementar, como o carbono (na forma de lampblack), o ouro e o alumínio (THOMPSON, 1956).

Alguns compostos são tão estáveis a altas temperaturas que eles servem para dar cor a cerâmicas vitrificadas, como óxidos de cobalto, cromo, estanho e ferro (GETTENS e STOUT, 1966).

Geralmente, os pigmentos de óxidos simples são considerados como os mais estáveis, particularmente à luz, ao ar e à umidade. Neste sentido, são estáveis também os sulfatos, fosfatos e carbonatos. A mais importante das propriedades físicas de um material na determinação de seu uso imediato como um pigmento é a cor. As características da cor do pigmento, o matiz, a pureza e o brilho da luz difusa, dependem da absorção da luz, do tamanho, da forma e da textura das partículas do pigmento. O índice de refração, a

densidade (ou gravidade) específica, insolubilidade do pigmento no aglutinante e a absorção de óleo são outras propriedades físicas dos pigmentos que também são estudadas (PEREIRA et al., 2007).

### Tamanho e geometria de partículas

As partículas pigmentárias unitárias podem ser esféricas, cúbicas, nodulares (irregularmente esféricas), aciculares ou lamelares (Figura 2.4). Essa variação na forma cristalina é decorrente, geralmente, da sua natureza química e do processo de obtenção (FAZENDA, 2005).

Os pigmentos empregados industrialmente são, invariavelmente, fornecidos como misturas, contendo, portanto, aglomerados e agregados.

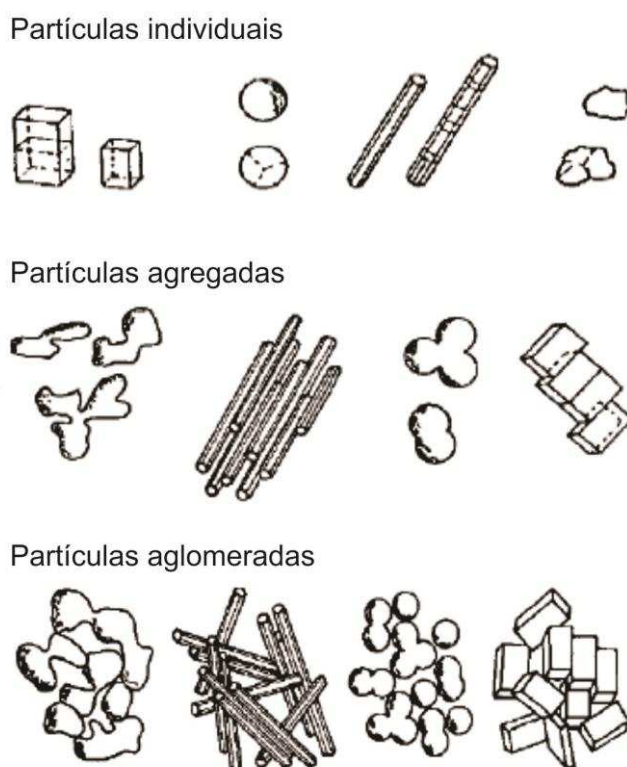


Figura 2.4 – Formas e estados das partículas de pigmentos utilizadas para produção de tintas (CASTRO, 2009).

As partículas agregadas são difíceis de separar devido à alta coesão entre elas, por vezes resultado da sintetização durante o processo de manufatura do pigmento ou do processo de secagem. Os agregados são agrupamentos de partículas primárias e o estado de agregação do pigmento é fator-chave na sua dispersibilidade.

Segundo Fazenda (2005), outro fator que merece consideração é a relação entre o tamanho médio das partículas pigmentárias e a espessura seca do filme de tinta. Uma situação caracterizada pela suspensão ou dispersão do sólido no meio líquido deve considerar a distribuição dos tamanhos de partículas no sistema e, se essas partículas estiverem na faixa de 1nm e 1 µm, trata-se de um sistema coloidal. Na manufatura de tintas, são empregados diversos pigmentos e cargas, cujos tamanhos de partículas se enquadram nessa faixa. Sendo assim, para a produção de tintas em geral se trabalha com sistemas coloidais ao invés de dispersões (FAZENDA, 2005).

#### 2.1.5. Processo de fabricação

O fluxograma a seguir (Figura 2.5) apresenta as fases do processo de produção de tintas à base de água.

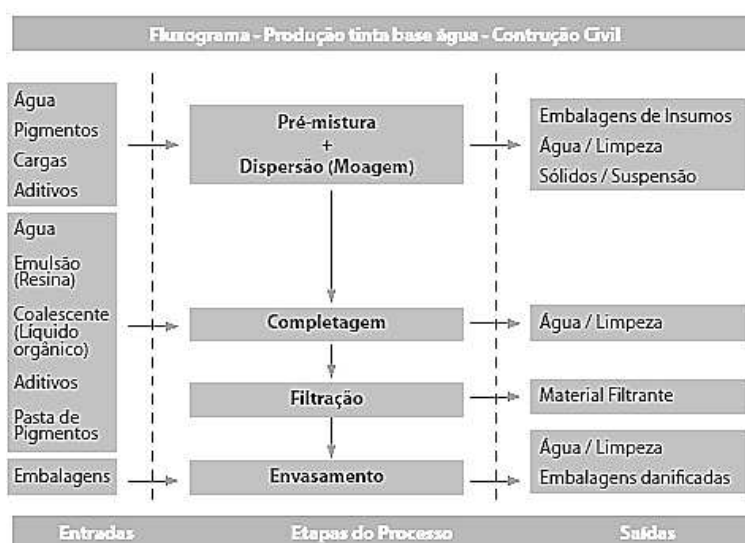


Figura 2.5 – Processo de produção de tintas à base de água (CETESB, 2008).

### 2.1.5.1. Pré-mistura ou pré dispersão

As partículas dos pigmentos entregues nas indústrias de tintas geralmente se apresentam na forma de agregados, que podem desenvolver-se por diversas razões: depósitos intersticiais remanescentes da evaporação das águas de cristalização do pigmento; por sinterização de partículas durante o método de preparação; e pressão de forças de compactação desenvolvidas quando os sacos de pigmentos são empilhados uns sobre os outros (FAZENDA, 2005).

Tais situações levam o usuário à necessidade de desagregar e dispersar os pigmentos a fim de utilizá-los com condições de homogeneidade e estabilidade. Dispersão e homogeneização não são sinônimas, pois condições de processo adequadas para uma mistura podem não ser adequadas para a dispersão e vice-versa. Mistura implica em agitação conjunta ou homogeneização, que pode resultar mais grosseira; dispersão implica em dissipar, separar as partículas até a última distribuição de partículas primárias cujas dimensões são relativamente pequenas (FAZENDA, 2005), conforme ilustração da Figura 2.6.

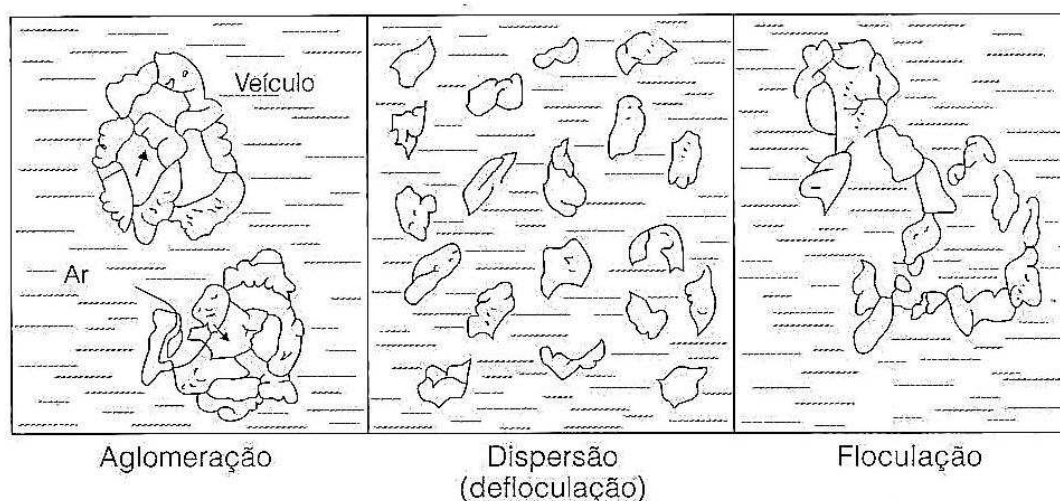


Figura 2.6 – Aglomeração, dispersão e floculação de partículas (FAZENDA, 2005).

Assim, o propósito da dispersão é quebrar os aglomerados e agregados mecanicamente, permitindo a mais completa umectação da superfície externa/interna de cada partícula. Uma vez obtida a umectação, o próximo estágio consiste em cercar cada partícula com veículo, prevenindo o contato de partícula contra partícula. Quando estas partículas tendem a se aglomerar, novamente o efeito é chamado de floculação (Figura 2.6).

Para tanto, pode-se utilizar um equipamento denominado *Cowles* (Figura 2.7), que consiste de um disco serrado com as bordas alternadas montado em um eixo de alta rotação verticalmente colocado em um tanque cilíndrico (FAZENDA, 2005).

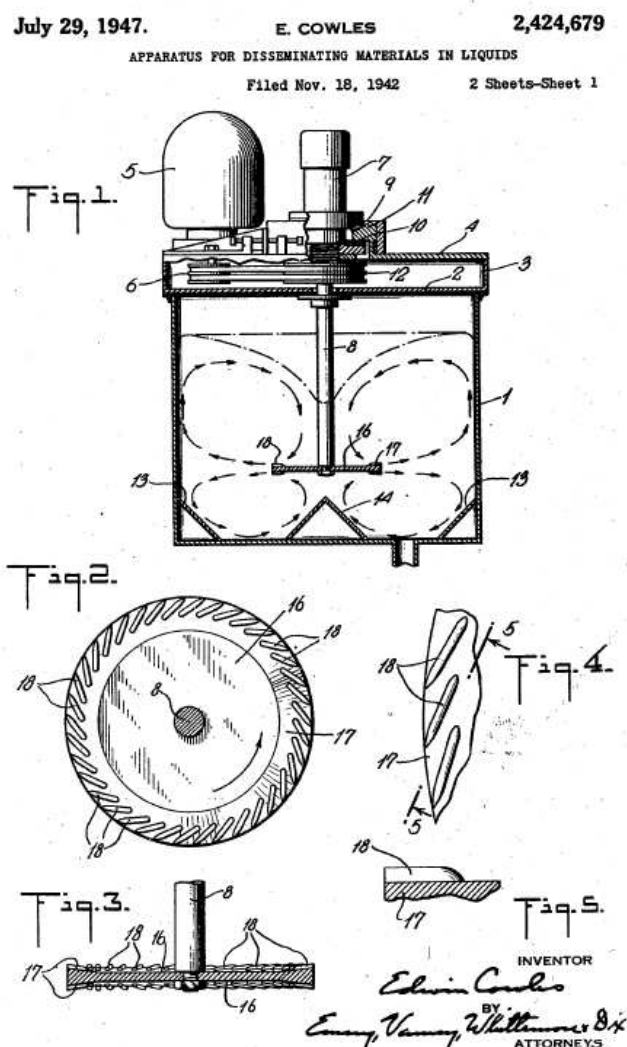


Figura 2.7 – Disco dispersor desenvolvido por E. Cowles em 1947.

Os princípios da dispersão diferem consideravelmente dos da agitação e dos da mistura, dado a sua diferente função na concepção da tinta. Após a fabricação das matérias primas, o processo de dispersão é a etapa mais cara da produção de tintas, daí a necessidade de se trabalhar com dispersores de alta eficiência.

A utilização de dispersores de alta velocidade tem como objetivo a incorporação 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 das partículas mais finas produzidas durante a dispersão para impedir a sua reagregação (JESUS, 2000).

Os melhores resultados de dispersão são obtidos mediante o respeito a uma determinada relação entre as dimensões do recipiente, o diâmetro do disco, as velocidades periféricas e a profundidade de imersão do disco (Figura 2.8).

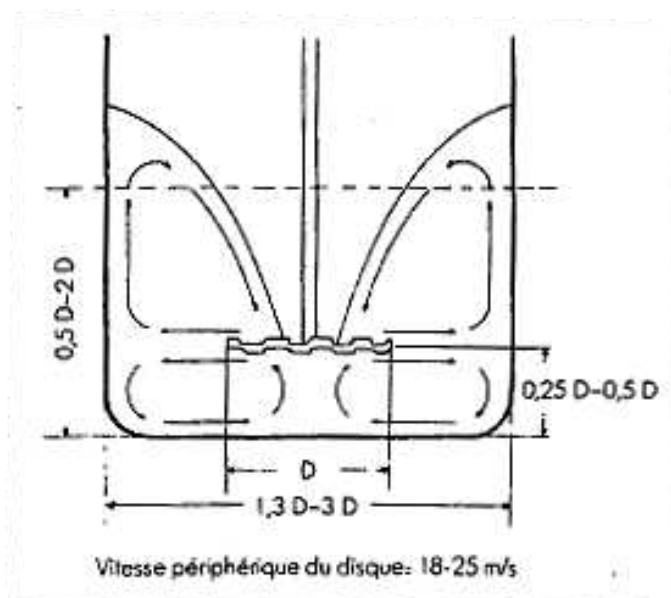


Figura 2.8 – Relação entre as dimensões do disco dispersor e do recipiente (JESUS, 2000).

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 uma cratera no fundo, da qual se distingue o centro do disco, fenômeno que é denominado de efeito de *doughnut* (Figura 2.9 A) (JESUS, 2000).

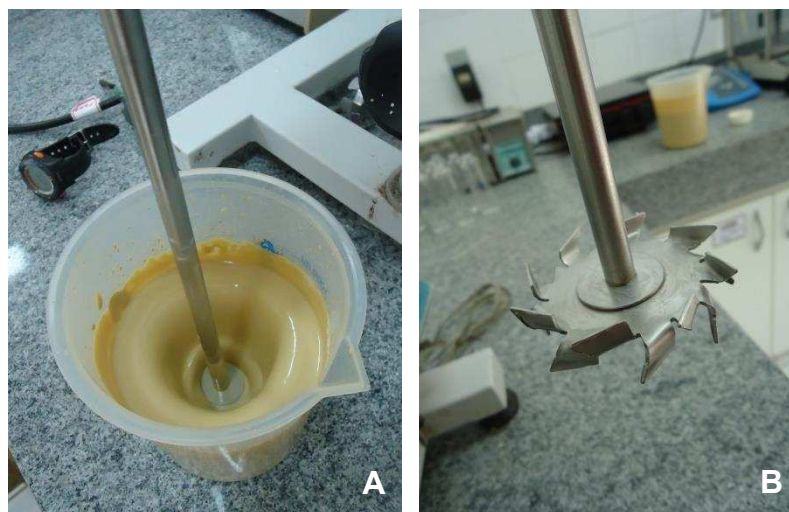


Figura 2.9 – A) Efeito de *doughnut*; B) Disco Cowles adaptado.

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 (JESUS, 2000).

Na Figura 2.9 B é apresentado o disco dispersor adaptado, baseado no projeto de E. Cowles. 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 (JESUS, 2000).

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 ou um de vários dispositivos desenvolvidos para medição de tamanho de partículas finas (DUPONT, 2002).

Após a pré-dispersão é realizada a dispersão ou moagem, etapa considerada a mais crítica do processo de produção de tintas. Nesta operação, os aglomerados remanescentes de pigmentos devem ser separados, mediante forças de cisalhamento, de modo que cada partícula seja umectada pelo veículo, e assim forme uma dispersão estável. Os moinhos são equipamentos de maior eficiência que o *Cowles*, e permitem a obtenção de produtos com elevado grau de dispersão (partículas menores que 1 $\mu$ m) (CETESB, 2008).

Normalmente são utilizados moinhos horizontais ou verticais, dotados de diferentes meios de moagem: areia, zirconita, etc. Esta operação é contínua, o que significa que há transferência do produto de um tanque de pré-mistura para o tanque de completagem. A dispersão maximizada e estabilizada permite a otimização do poder de cobertura e da tonalidade da tinta durante um período de tempo correspondente a validade da mesma (CETESB, 2008).

Neste trabalho a pré-dispersão e a dispersão dos pigmentos foram realizadas apenas com o *Cowles*, devido ao seu baixo custo, quando comparado ao dos moinhos.

#### 2.1.5.2. Completagem

O objetivo maior na preparação das tintas é alcançar uma uniformidade na mistura. Isso implica não somente um bom sistema de dispersão do pigmento, mas também uma boa homogeneização. Portanto, o estágio da completagem implica na redução da base, com solventes e resinas, para dar à tinta as condições satisfatórias de aplicação (FAZENDA, 2005). Nessa fase são misturados o produto de dispersão e os restantes componentes da tinta em um tanque provido de agitação mecânica e são feitos os acertos finais para que a tinta apresente parâmetros e propriedades desejados. Assim é feito o acerto da cor e da viscosidade, a correção do teor de sólidos, etc. (CETESB, 2008).

#### 2.1.5.3. Filtração e envasamento

O objetivo da filtração é separar as partículas estranhas, respeitando-se as partículas menores de pigmento. O método mais versátil é o uso de cartuchos ou sacos filtrantes. Normalmente, as operações de filtração e envasamento ocorrem simultaneamente. O produto só é filtrado após terem sido ajustadas suas características, e é introduzido diretamente na embalagem final, a fim de se evitar possíveis contaminações (ADAMI, 2002).

#### 2.1.5.4. Adaptações para o contexto deste trabalho

As fases de Pré-mistura/Pré-dispersão e Moagem/Dispersão foram adaptadas para a realidade da autoprodução, ou seja, simplificadas. Sendo que a fase da Moagem/Dispersão demanda moinhos de alta eficiência, inacessíveis à população, a sua função foi atribuída ao *Cowles*, que passou por adaptações (APÊNDICE A) com o objetivo de dispersar as partículas com maior eficiência.

A fase da completagem também foi suprimida, pois, o objetivo foi compreender as influências de proporções definidas dos componentes sobre os requisitos de desempenho, ou seja, a completagem alteraria tais proporções e impossibilitaria o estudo das influências dos componentes sobre os resultados.

Já a fase da Filtração foi realizada com o uso de uma trama de nylon de fácil acesso à população e suas especificações estão indicadas em Material e Métodos.

#### 2.1.6. Desempenho de tintas imobiliárias

As tintas devem apresentar características fundamentais, que determinam a sua qualidade. A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) dispõe de uma série de normas que fixam condições exigíveis de

desempenho para tintas utilizadas na construção civil, sendo as características fundamentais a serem verificadas:

- a) Estabilidade: é a capacidade que o produto possui de manter-se inalterado durante seu prazo de validade;
- b) Cobertura: é a capacidade que o produto tem de ocultar a cor da superfície em que for aplicado (ABNT NBR 14942:2012. Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação do poder de cobertura de tinta seca);
- c) Rendimento: é a área que se consegue pintar com um determinado volume de tinta;
- d) Aplicabilidade: é a característica que se traduz na facilidade de aplicação;
- e) Alastramento: é a propriedade que a tinta possui de formar uma película uniforme, sem deixar marcas de aplicação;
- f) Secagem: é o processo pelo qual uma tinta em seu estado líquido se converte em uma película sólida (ABNT NBR 15311:2010. Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Determinação do tempo de secagem de tintas e vernizes por medida instrumental);
- g) Lavabilidade: é a qualidade que a tinta tem de resistir à limpeza com produtos de uso doméstico, tais como sabão, detergente e outros;
- h) Durabilidade: é a resistência que a tinta dever ter sob a ação das intempéries (ABNT NBR 15380:2006. Tintas para construção civil - Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais - Resistência à radiação UV/condensação de água por ensaio acelerado).

Para o caso das tintas látex, a ABNT NBR 15079:2011 estabelece os requisitos de desempenho para três categorias de tintas, denominadas econômica, standard e premium. Os requisitos avaliados são o Poder de Cobertura da Tinta Seca (ABNT NBR 14942:2012), Poder de Cobertura da Tinta Úmida (ABNT NBR 14943:2003), Resistência à Abrasão Úmida sem

Pasta Abrasiva (ABNT NBR 15078:2004) e Resistência à Abrasão Úmida com Pasta Abrasiva (ABNT NBR 14940:2010).

As tintas são enquadradas nas referidas categorias de acordo com o nível de desempenho apresentado quando submetidas aos métodos de ensaio indicados pelas normas (ABNT NBR 15079: 2011). Na Tabela 2.2 são apresentados os requisitos e os respectivos limites para cada categoria de tinta.

A categoria na qual se propõe adequar as formulações de tintas produzidas por este trabalho é a Látex Econômica. A resina PVA é o componente mais caro utilizado nos processos de produção propostos e, portanto, a adequação à categoria Látex econômica significa estudar formulações que resultem no mínimo consumo de resina e, logo, no mínimo custo final.

Tabela 2.2 – Limites mínimos dos requisitos de tintas látex (ABNT NBR 15079: 2011).

| Requisitos                                     | Método de ensaio | Unidade           | Categorias de tintas látex e limites mínimos dos requisitos de desempenho |                            |                           |
|------------------------------------------------|------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
|                                                |                  |                   | Tinta látex Econômica                                                     | Tinta látex Standard fosca | Tinta látex Premium fosca |
| Poder de Cobertura de Tinta Seca               | NBR 14942        | m <sup>2</sup> /L | 4,0                                                                       | 5,0                        | 6,0                       |
| Poder de Cobertura de Tinta Úmida              | NBR 14943        | %                 | 55,0                                                                      | 85,0                       | 90,0                      |
| Resistência à Abrasão Úmida sem Pasta Abrasiva | NBR 15078        | Ciclos            | 100,0                                                                     | -                          | -                         |
| Resistência à Abrasão Úmida com Pasta Abrasiva | NBR 14940        | Ciclos            | -                                                                         | 40,0                       | 100,0                     |

De acordo com relatório elaborado pelo Inmetro em 2008, 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, conforme Tabela 2.3 (INMETRO, 2008).

Tabela 2.3 – Resultado geral da análise em tintas imobiliárias látex econômicas (INMETRO, 2008).

| <b>Marcas</b> | <b>PCS<sup>1</sup></b> | <b>PCU<sup>2</sup></b> | <b>RAU<sup>3</sup></b> | <b>Resultado Geral</b> |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| A             | Conforme               | Conforme               | Conforme               | <b>Conforme</b>        |
| B             | Conforme               | Conforme               | Conforme               | <b>Conforme</b>        |
| C             | Não conforme           | Não conforme           | Não conforme           | <b>Não conforme</b>    |
| D             | Não conforme           | Não conforme           | Não conforme           | <b>Não conforme</b>    |
| E             | Conforme               | Não conforme           | Não conforme           | <b>Não conforme</b>    |
| F             | Conforme               | Conforme               | Conforme               | <b>Conforme</b>        |
| G             | Conforme               | Conforme               | Conforme               | <b>Conforme</b>        |
| H             | Conforme               | Conforme               | Conforme               | <b>Conforme</b>        |
| I             | Conforme               | Conforme               | Não conforme           | <b>Não conforme</b>    |
| J             | Não conforme           | Não conforme           | Não conforme           | <b>Não conforme</b>    |
| K             | Conforme               | Conforme               | Conforme               | <b>Conforme</b>        |
| L             | Não conforme           | Conforme               | Não conforme           | <b>Não conforme</b>    |
| M             | Não conforme           | Não conforme           | Não conforme           | <b>Não conforme</b>    |
| N             | Conforme               | Conforme               | Conforme               | <b>Conforme</b>        |
| O             | Conforme               | Conforme               | Não conforme           | <b>Não conforme</b>    |

<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.

As não conformidades referentes ao poder de cobertura (seca ou úmida) representam prejuízo econômico para o consumidor, que gastará mais tinta e horas de trabalho para conseguir a mesma cobertura que proporciona uma tinta que atende à norma. Nestes itens, seis marcas (40%) tiveram amostras consideradas não conformes.

O maior problema da falta de resistência à abrasão úmida é a pouca durabilidade da tinta, 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. Neste item, 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.

#### 2.1.6.1. Aspectos reológicos

O conhecimento das propriedades reológicas, ou seja, das deformações e dos fluxos produzidos na matéria, é importante para entender o comportamento das formulações utilizadas. Existem duas maneiras de estudar os aspectos reológicos: a primeira consiste em desenvolver expressões matemáticas que possam descrever os fenômenos reológicos sem maiores referências às suas causas; a segunda correlaciona o comportamento mecânico observado com a composição detalhada do material em questão, avaliado por meio de viscosímetros (JESUS, 2000).

O comportamento reológico de sistemas coloidais é geralmente muito complicado, refletindo não só características individuais das partículas, mas interações partícula-partícula e partícula-solvente. As moléculas ou partículas isoladas podem unir-se por ligações covalentes e/ou associar-se por ação das forças de Van Der Waals, ou associar-se simplesmente por emaranhamento mecânico (FAZENDA, 2005).

Pretende-se com a adequada formulação de uma tinta, que esta tenha características que permitam uma boa aplicação sobre a superfície a ser protegida ou decorada (JESUS, 2000). A principal característica que garante tal condição é a viscosidade.

A viscosidade é a resistência de um fluido ao escoamento, definida como a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. No caso de líquidos ideais, também chamados de Newtonianos, esta razão é constante, isto é, a viscosidade é independente da taxa ou tensão de cisalhamento. É o caso de líquidos compostos por moléculas pequenas miscíveis, soluções de resinas em solventes verdadeiros e dispersões de

partículas rígidas em fluido Newtoniano, desde que não haja interações partícula-partícula (WICKS et al., 1992).

Outros fluidos apresentam comportamentos distintos, dependentes da taxa ou da tensão de cisalhamento. São os chamados fluidos não-Newtonianos, que podem ser pseudoplásticos, quando a viscosidade diminui com o aumento do cisalhamento, ou dilatantes, quando a viscosidade aumenta. Há ainda um terceiro tipo de comportamento, o plástico, quando só acontece a fluidez a partir de um valor mínimo de tensão aplicada. (WICKS et al., 1992).

Exemplos de fluidos pseudoplásticos são emulsões e fluidos com interação partícula-partícula, e de dilatantes, algumas dispersões de resinas e pigmentos. Há outro tipo de sistema, dentro dos fluidos pseudoplásticos, chamado tixotrópico, onde o escoamento é dependente do tempo e do histórico anterior de cisalhamento (SCHOFF, 1975; WICKS et al., 1992).

A tixotropia é o fenômeno da diminuição da viscosidade aparente com o tempo de cisalhamento a uma taxa de cisalhamento constante. Quando uma tinta látex é agitada com uma espátula, inicialmente apresenta alta viscosidade, mas com o tempo torna-se mais fluida. Soluções de polímeros de massa molar elevada e suspensões coloidais de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , de alumina e de argilas que formam sistemas gelificados apresentam tal comportamento (OLIVEIRA, 2008).

A viscosidade de aplicação das tintas tem um grande impacto na qualidade dos produtos. Se a viscosidade for muito alta, podem ocorrer defeitos no filme, tais como fervura (bolhas) e textura irregular. Se, por outro lado, a viscosidade for muito baixa, a tinta pode escorrer, não sendo possível a obtenção de uma espessura de filme uniforme. Assim, para aplicações com alta exigência de qualidade, é muito importante o controle da viscosidade das tintas (ADAMI, 2002).

#### 2.1.7. Impacto ambiental das tintas imobiliárias

A transformação da tinta em revestimento é chamada de secagem ou cura, e ocorre depois da aplicação. A cura total da película de tinta ocorre num prazo de aproximadamente sete dias após a aplicação. O mecanismo dessa

transformação depende da natureza da tinta, conforme processos como evaporação do solvente e secagem oxidativa, para o caso de tintas a óleo, esmaltes sintéticos e complementos, ou coalescência das partículas poliméricas, para o caso dos produtos látex (FAZENDA, 2008).

Durante o processo de secagem ou cura, as tintas emitem Compostos Orgânicos Voláteis (COVs). Estudos demonstram que produtos usados na pintura de edifícios, como as tintas látex, vernizes, esmaltes sintéticos e solventes, contêm em sua composição uma mistura de solventes (COV) 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 formação da camada de ozônio na troposfera (UEMOTO et al., 2006).

A emissão dos COVs, no caso das tintas, se inicia durante as operações de pintura e persistem durante a ocupação. As substâncias emitidas, principalmente por solventes, podem afetar a saúde do trabalhador, resultando em problemas de saúde ocupacional e também, para o caso da edificação, levar à ocorrência de problemas característicos de SED (Síndrome do Edifício Doente).

Sabe-se que muitas vezes não é apenas um composto que gera riscos à saúde (como danos no DNA) e ao meio ambiente, mas sim a combinação complexa de diversos compostos que fazem parte da produção de tintas. Consequentemente, 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. A agência internacional de pesquisa sobre o câncer (IARC), na monografia volume 47, declara que a exposição ocupacional do pintor foi classificada dentro do grupo 1: cancerígeno (GUÍO, 2013).

Portanto, hoje, no desenvolvimento de novos produtos de construção, já estão sendo considerados os possíveis impactos a serem causados pela emissão de COVs na saúde e no conforto dos ocupantes dos edifícios, objetivando sempre a obtenção de produtos mais saudáveis.

No mundo inteiro, a obtenção de tintas ambientalmente amigáveis tem sido uma das principais linhas de pesquisa. 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 (UEMOTO et al., 2006).

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

#### 2.1.8. Os solos como fonte de pigmentos para a produção de tintas

Segundo Hradil et al. (2003), a terra branca, rica em caulinita, é desde os tempos antigos utilizada como um revestimento de parede. E os ocre naturais (variando do amarelo ao marrom-vermelho), provenientes de oxihidróxidos e óxidos de ferro, são encontrados em pinturas rupestres de cada região e período histórico e, portanto, seu uso não se refere apenas a casos particulares. Estes merecem destaque, pela abundância na crosta terrestre e pela variedade e quantidade das tintas produzidas desde a Pré-história (Foto 2.1) (DELAMARE, 1999; EAUSTAUGHT et al, 2004).

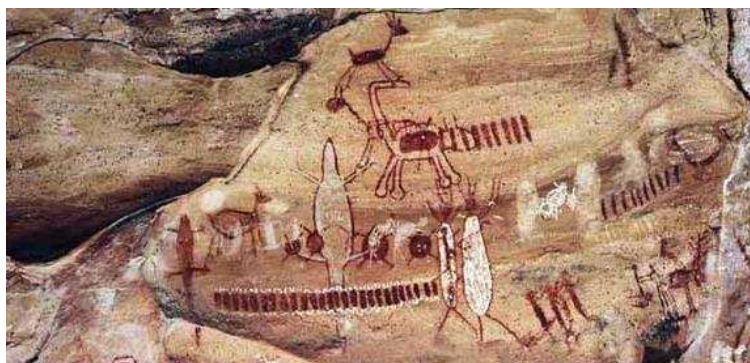


Foto 2.1 – Pintura rupestre realizada com óxidos e hidróxidos de ferro, óxido de manganês e caulim. Parque Nacional da Serra da Capivara (FUMDHAM, 2015).

Dentro da arte pictórica, o uso histórico de pigmentos “branco terra”, em geral caulins, localiza-se predominantemente na Ásia: no Japão, eram comumente utilizados até os séculos 15 ou 16, até serem substituídos por carbonato de cálcio produzido com conchas de ostras pulverizadas (WINTER, 1981). Os caulins foram usados para pintura de paredes no Japão, China e Índia, e também para pintura de esculturas budistas de madeira (HRADIL et al., 2003).

Em pinturas e esculturas européias do século 14, as argilas brancas começaram a substituir o giz e o gesso, e predominaram até o século 18 em todos os países europeus (HRADIL et al., 2003), quando começaram a surgir as primeiras fábricas de tintas.

Segundo Casal (2009), até o aparecimento das primeiras fábricas de tintas na Europa, no final do século XVIII, a técnica de elaboração de uma tinta exigia conhecimentos específicos e um longo trabalho prévio de preparação. Esta tarefa era desempenhada pelos aprendizes sob a orientação do pintor, ao qual cabia a escolha das matérias a usar de acordo com o gênero de pintura e o estudo das misturas passíveis de serem realizadas. Dentre os vários materiais disponíveis comercialmente para as pinturas da construção civil, a paleta do pintor frescante (pintor de paredes ou tetos) era, majoritariamente, constituída por óxidos de ferro puros, por ocres ou outros pigmentos de terra que podiam ser adquiridos no comércio sob a designação de “tintas” ou “cores em pó” (CASAL, 2009).

Do conjunto de pigmentos naturais com importância na história da pintura, merecem destaque o azul ultramarino, o cinábrio, a azurita e a malaquita a terra verde e os ocres. O azul ultramarino (obtido do lápis-lazúli) e o cinábrio (sulfureto de mercúrio, de cor vermelha) foram considerados materiais de luxo e de prestígio, respectivamente, na Idade Média e na época romana, mas hoje são pouco utilizados, tendo sido substituídos por outros pigmentos mais econômicos. A azurita (carbonato básico de cobre, de cor azul), a malaquita (composição semelhante, com cor verde) e a terra verde (argilas) foram usadas com alguma frequência na pintura mural. E os ocres (óxidos de ferro), têm sido uma constante da paleta dos artistas e tiveram particular importância nos séculos XVII e XVIII (CRUZ, 2007).

Como pigmentos, os óxidos de ferro possuem atributos desejáveis: exibem uma gama de cores com tons puros, com alto poder pigmentante e são extremamente estáveis – não apresentam variações de volume, são altamente resistente aos ácidos e álcalis (CORNELL e SCHWERTMANN, 1996).

Na Figura 2.10 é apresentada a constituição mineral de 25 ocre explorados comercialmente na Europa.

|    | DÉNOMINATION COMMERCIALE          | Pourcentage élément colorant | Élément colorant                                       | Élément accompagnateur |                         | Origine  |    |
|----|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------|-------------------------|----------|----|
|    |                                   |                              |                                                        | principal %            | second %                |          |    |
| 1  | Rouge vénitien                    | 5                            | fer amorphe                                            | anhydrite 70           | kaolinite 25            | Italie   | R  |
| 2  | Noir de Rome                      | 10                           | maghémite ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ )            | calcite 50             | argile 40               | Italie   | BF |
| 3  | Ocre icles                        | 10                           | goethite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ ) | anhydrite - gypse 80   | calcite 10              | Italie   | J  |
| 4  | Ocre jaune                        | 20                           | goethite                                               | kaolinite 40           | quartz 40               | Vaucluse | J  |
| 5  | Ocre jaune                        | 20                           | goethite                                               | kaolinite 40           | quartz 40               | Nièvre   | J  |
| 6  | Rouge ercolano                    | 20                           | fer amorphe                                            | anhydrite 80           |                         | Italie   | R  |
| 7  | Ocre havane                       | 20                           | goethite                                               | anhydrite 40           | calcite 30<br>argile 10 | Italie   | BM |
| 8  | Ocre dunkel                       | 20                           | fer amorphe                                            | anhydrite 50           | kaolinite 30            | Italie   | BM |
| 9  | Ombre naturelle cpr               | 20                           | fer amorphe                                            | argile 50              | calcite 30              | Italie   | BF |
| 10 | Terre jaune                       | 25                           | fer amorphe                                            | anhydrite 65           | argile 10               | Italie   | J  |
| 11 | Rouge pozzuoli                    | 25                           | fer amorphe                                            | argile 40              | anhydrite 35            | Italie   | R  |
| 12 | Ocre rouge                        | 30                           | hématite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ )             | argile 40              | quartz 30               | Nièvre   | R  |
| 13 | Ocre rouge                        | 35                           | fer amorphe                                            | kaolinite 40           | quartz 25               | Vaucluse | R  |
| 14 | Sienna naturelle                  | 40                           | goethite                                               | orthoclase 40          | quartz 20               | Italie   | BM |
| 15 | Sienna brûlée                     | 40                           | hématite                                               | orthoclase 40          | quartz 20               | Italie   | BM |
| 16 | Ombre brûlée aek                  | 40                           | fer amorphe                                            | argile 30              | gypse 30                | Italie   | BF |
| 17 | Terre rouge de Sardaigne          | 40                           | hématite                                               | kaolinite 60           |                         | Italie   | BF |
| 18 | Hématite                          | 50                           | hématite                                               | argile 25              | quartz 25               | Nièvre   | BF |
| 19 | Ombre brûlée ccen                 | 50                           | fer amorphe                                            | argile 25              | anhydrite 25            | Italie   | BF |
| 20 | Terre de Sienna naturelle         | 60                           | goethite                                               | argile 25              | quartz 15               | Ardennes | BM |
| 21 | Terre de Sienna calcinée          | 60                           | hématite                                               | argile 25              | quartz 15               | Ardennes | BF |
| 22 | Terre d'ombre naturelle fl. or.   | 60                           | goethite                                               | argile 20              | quartz 20               | Chypre   | BF |
| 23 | Terre d'ombre brûlée b. or.       | 60                           | hématite                                               | quartz 40              |                         | Chypre   | BF |
| 24 | Terre d'ombre naturelle hg. or.   | 70                           | goethite                                               | quartz 20              | calcite 10              | Chypre   | BF |
| 25 | Terre d'ombre naturelle b. c. or. | 80                           | hématite                                               | quartz 15              | argile 5                | Chypre   | BF |

• Ogres vives: Rouge / Jaune • Ogres sombres: Brun Moyen / Brun Foncé

Figura 2.10 – Ogres explorados comercialmente na Europa, como fontes de pigmentos para produção de tintas (TRIAT, 2010).

As terras-naturais utilizadas como pigmentos existem em todo o mundo, mas há sempre alguma localidade especial onde cada uma é encontrada em sua forma superlativa ou onde as condições locais permitiram que fosse purificada em grau mais uniforme (MAYER, 2006). Triat (2010) apresenta uma compilação de levantamentos realizados por diversos pesquisadores dos principais depósitos de ocre explorados até meados do século XX: ao todo, são indicados 24 países em cinco continentes, cada qual apresentando um número de depósitos que variou de 1 a 12, sendo a maioria europeia.

Atualmente, o uso de minerais para a produção de tintas está mais relacionado com a função de carga (enchimento), sem a função de colorir, e com aplicações mais relacionadas ao desempenho das tintas, como porosidade, resistência química e mecânica, lavabilidade, flexibilidade, brilho e poder de cobertura.

| Mineral                                                    | Fórmula Química                                                           |
|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| Carbonato de Cálcio Natural e Precipitado                  | $\text{CaCO}_3$                                                           |
| Talco (substituto no Brasil: Agalmatolito)                 | $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$                      |
| Alumina Hidratada (Gibbsita)                               | $\text{Al}(\text{OH})_3$                                                  |
| Amianto (Crisolita)                                        | $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$                      |
| Diatomita                                                  | $\text{SiO}_2$                                                            |
| Feldspato e Nefelina-Sienito                               | $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}(\text{Si}_{3-x}\text{Al})\text{O}_8$ |
| Dolomita                                                   | $(\text{Ca},\text{Mg})(\text{CO}_3)$                                      |
| Mica – Moscovita                                           | $\text{KAl}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$                   |
| Silicato de Alumínio - Caulim                              | $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$                      |
| Caulim Calcinado                                           |                                                                           |
| Sílicas – Amorfas, gel, cristalinas, Naturais e sintéticas | $\text{SiO}_2$                                                            |
| Silicatos Sintéticos                                       |                                                                           |
| Sulfato de Bário – Barita Natural e Sintética              | $\text{BaSO}_4$                                                           |
| Wollastonita                                               | $\text{CaSiO}_3$                                                          |
| Bentonita – Argilas Especiais                              |                                                                           |

Figura 2.11 – Relação das principais cargas minerais para fabricação de tintas (LUZ e LINS, 2005).

Segundo Luz e Lins (2005), a tendência mundial é uma crescente sofisticação na produção e aplicação das cargas minerais, acompanhando o ritmo do desenvolvimento tecnológico e da diversificação de produtos na indústria de tintas. Algumas empresas chegam a ter mais de 150 tipos de cargas minerais em sua relação de compras.

As tintas industrializadas atuais utilizam pigmentos coloridos inorgânicos sintéticos elaborados em alta temperatura, que são geralmente de permanência mais longa para todos os usos. Os equivalentes sintéticos das terras vermelhas e amarelas são mais brilhantes e, se bem preparados, superiores em todos os aspectos aos produtos naturais (MAYER, 2006).

Segundo Mayer (2006), as impurezas naturais em algumas terras vermelhas e ocre são prejudiciais e, portanto, os sintéticos são preferidos a elas. E também, como as terras apresentam variações de tonalidades na natureza, elas devem ser tratadas para padronizar as cores, o que torna o seu custo muito alto quando comparado ao da produção de cores sintéticas.

#### 2.1.8.1. As cores dos solos

A cor é um dos mais úteis atributos para caracterizar solos e sua determinação constitui importante fonte de informação para a pedologia.

Rotineiramente, a cor é determinada no campo pela sua comparação visual com padrões existentes em cartas de cor, como a Carta de Solos de Munsell (Figura 2.12).

Segundo Pomiès (1997), o Fe é responsável pela cor de vários minerais, sendo a sua cor originada de uma combinação de fenômenos: absorção pelos íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , transferência de cargas entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , ou ainda entre  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$ . A transferência de cargas corresponde à absorção de um fóton luminoso por transferência de um elétron em um orbital molecular situado em um cátion metálico. A cor dos óxidos de ferro não depende somente da estrutura cristalina, mas também do tamanho das partículas: Assim, uma goethita acicular com partículas da ordem de 1  $\mu\text{m}$  será amarela, enquanto uma goethita cujos cristais são da ordem de 10 nm será marrom. Da mesma forma,

a hematita cujo tamanho dos cristais está entre 10 e 100 nm apresenta a cor vermelha viva, enquanto aquelas com cristais da ordem de 1  $\mu\text{m}$  apresentam a cor violeta.

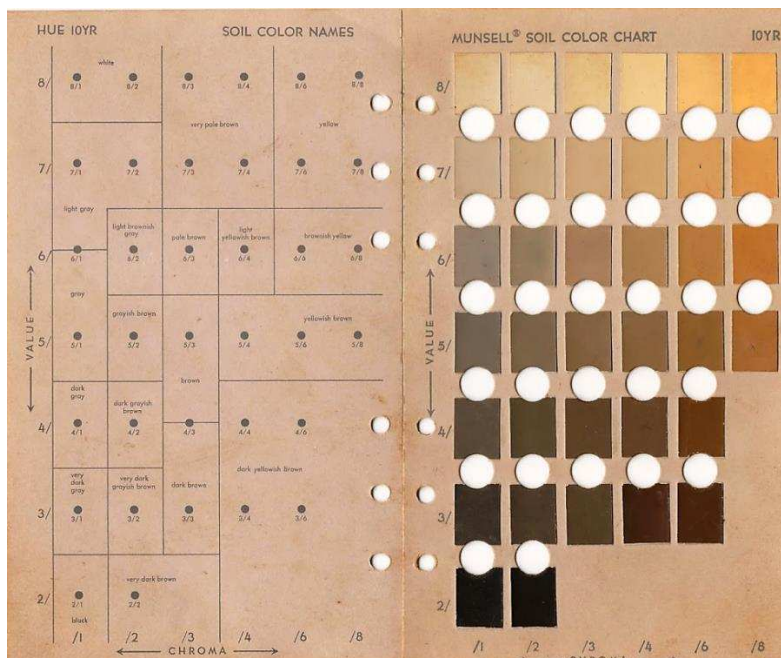


Figura 2.12 – Página da Carta de Solos de Munsell (1975).

O sistema solo pode ser considerado uma mistura de partículas minerais e orgânicas que interagem com a luz incidente, não sendo completamente transparentes nem completamente opacas. Portanto, as partículas parcialmente absorvem e parcialmente dispersam a luz incidente (CAMPOS & DEMATTÊ, 2004).

Torrent e Barrón (1993), basearam-se nesse princípio para proporem a determinação em laboratório da cor de amostras de solos pela Espectroscopia de Reflectância Difusa, utilizando os mesmos aparelhos espectrofotométricos comuns em laboratórios, com pequenas adaptações. A luz que incide sobre uma amostra de solo, refletida de maneira difusa, é adquirida e, em seguida, é analisada a curva de reflectância gerada dentro do intervalo de comprimento de onda variando de 400 a 700 nm.

#### 2.1.8.2. Processos de obtenção de pigmentos de solos

Existem dúvidas sobre a antiguidade da prática de refino de pigmentos de terra natural. Teofasto, no século IV a.C., descreveu o processo de purificação de óxido de ferro vermelho-natural, advertindo que se tratava de uma inovação recente, de noventa anos atrás. A partir da época romana, todos os tratados indicam que métodos de calcinação e levigação de terras naturais para a produção de pigmentos e tintas eram prática comum (MAYER, 2006).

A pesquisadora Milene Gil (Casal, 2009) registrou o processo de produção (Figura 2.13) de uma empresa que ainda manufatura pigmentos de terra ao modo tradicional em Portugal. Através da sua proprietária, foi possível reconstituir as fases de transformação da matéria-prima que era extraída em vários pontos do país, nomeadamente no Ribatejo (terras amarelas), nas Beiras (terras pretas) e na Beira Litoral (terras vermelhas).

Segundo Casal (2009), a empresa só pontualmente comprava a matéria prima, tendo chegado a adquirir pirite na Mina do Cercal do Alentejo (Distrito de Setúbal) para a fabricação de roxo-rei e óxidos de ferro vermelhos.

Estes fabricantes, com base no conhecimento empírico dos terrenos, extraíam as terras em propriedades particulares, nas quais “compravam por tempo determinado” a parcela de terreno de interesse. O local era escolhido pela cor do solo e depois, por meio de um corte preliminar, era feita a confirmação da sua adequabilidade. No caso positivo, eram então abertas valas até alcançar as camadas de cor mais pura que se situavam normalmente entre 3 e 4 metros de profundidade.

Após a extração, as valas eram novamente cobertas com a porção de terra não aproveitada. A parcela recolhida era então transportada em caminhões até à oficina, onde era descarregada e posta para secar. A secagem das terras é feita ao sol durante o tempo necessário para perder a humidade. Esta é a primeira etapa da manufatura, a que se seguem, a peneiração e a moagem por via seca com moinhos de martelos.

A afinação das cores é feita por ensaios sucessivos preliminares, sendo depois a mistura final efetuada com recurso a misturadores acionados por meio

de motor elétrico. A última fase do processo consiste na divisão por lotes de acordo com sua cor.



Figura 2.13 – Etapas da extração e manufatura de pigmentos de terra (CASAL, 2009). A: Extração no terreno; B e C: Secagem; D,E,F,G: Equipamento de processamento: tapete rolante para transporte das terras (D); moinho de galgas (E); torre composta por 4 moinhos de martelos e várias peneiras (F); mesa de afinação de cores (H) e produto final (I).

Outro processo de obtenção de pigmentos de solos, este em meio líquido, foi desenvolvido pelo Engenheiro Maurício de Barros, e consiste em um classificador mecânico de minérios, destinado à lavagem primária de solos, o que possibilita obter pigmentos estabilizados. A mistura dos pigmentos estabilizados com colas biológicas especiais resulta em tintas econômicas a base de água, cujas características de aplicabilidade foram testadas de conformidade com as Normas ABNT (BARROS, 2011).

Os pigmentos utilizados pela fábrica de tintas minerais *Solocores*, localizada no município de Ouro Preto – MG, de propriedade do Engenheiro Maurício de Barros, são produzidos de acordo com o fluxo de tratamento apresentado na Figura 2.14.

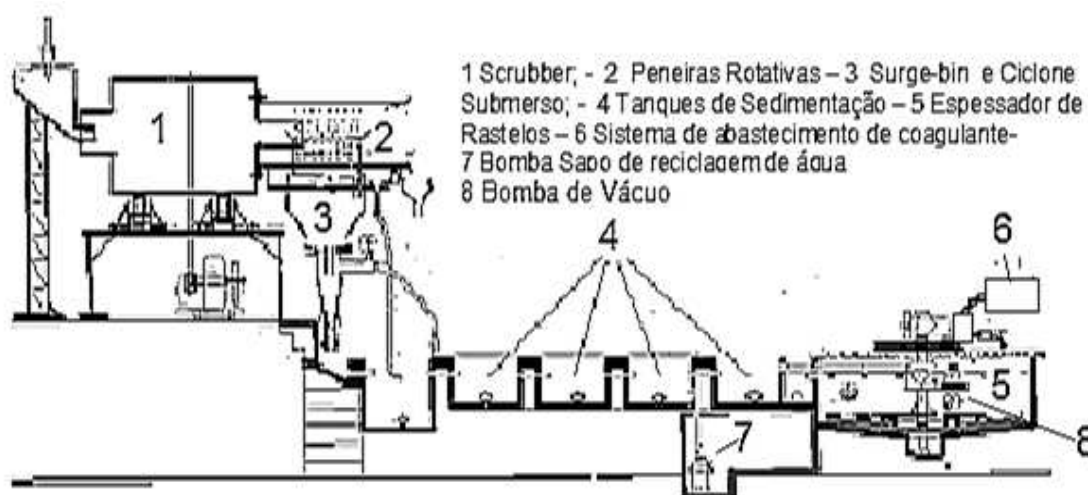


Figura 2.14 – Processo de produção de pigmentos desenvolvido por Barros (2011).

O minério já parcialmente desagregado é introduzido no Scrubber (1), usando-se água de circulação média de 2,33 litros para cada kg de minério. Processada a dispersão mecânica final pelo movimento de rotação do tambor com barras o minério é então vertido na peneira (2). O material retido pela peneira é um rejeito grosseiro ( $\phi > 4$  mm). O material com  $\phi < 4$  mm vai diretamente para o Surge-bin (3), onde é separado pelo Ciclone Submerso, obtendo-se areia fina e minerais pesados ( $> 2 \mu\text{m}$ ) no under-flow e a fração  $< 2 \mu\text{m}$  vai para o over-flow, de onde lentamente transborda para uma calha na parte superior do Surge-bin. As partículas finas de argila flutuam e são vertidas nos tanques de decantação (4), cujo fluxo segue em zig-zag até alcançar o espessador de rastelos (5). Algumas partículas de argila ainda são levadas pela água de circulação até o espessador e são floculadas usando-se o extrato do vegetal "*moringa oleífera*" ( $5 \text{ cm}^3$  do extrato para cada  $\text{m}^3$  de água), o que possibilita obter uma água residual que é recirculada pela Bomba (7) e é usada novamente no circuito de beneficiamento. Usando-se a bomba de vácuo/pistão (8), retiram-se da planta de beneficiamento as argilas, que serão submetidas à

secagem e em seguida utilizadas para a fabricação das tintas (BARROS, 2011).

#### 2.1.8.3. Métodos de dispersão de partículas de argilas

Segundo Santos (1975), a agregação é o fenômeno de formação de um conjunto de  $n + m$  partículas a partir de dois conjuntos constituídos por  $n$  e  $m$  partículas cada um, sendo  $n \geq 1$  e  $m \geq 1$ . Se o conjunto resultante tiver um diâmetro equivalente na faixa de 0,1 a 0,001  $\mu\text{m}$ , permanecerá em suspensão em um sol estável, mas, se estiver acima dessa faixa, sedimentará formando um precipitado.

Se os agregados precipitados forem submetidos às forças de cisalhamento suficientes para expor conjuntos de partículas da faixa de diâmetro indicada, ocorre a sua dispersão e com isso obtém-se suspensões estáveis. No entanto, tais conjuntos de partículas estão sujeitas à reagregação devido à existência de forças de atração, que alteram gradualmente a estabilidade da suspensão. Com isso, torna-se necessário criar condições para a repulsão das partículas por meio da formação de um potencial zeta adequado à repulsão (SANTOS, 1975). Em geral, utiliza-se o cátion trocável  $\text{Na}^+$  para tal fim.

Os termos floculação e defloculação estão diretamente relacionados com o fenômeno da repulsão das partículas: flocular significa possuir um potencial zeta inferior ao crítico e deflocular significa possuir um potencial zeta superior ao crítico (SANTOS, 1975).

Os fenômenos eletrocinéticos estão associados ao movimento de partículas carregadas através de um meio contínuo ou do movimento do meio contínuo sobre uma superfície carregada. Este efeito causado pela formação de cargas elétricas nas interfaces é chamado de Potencial Zeta. Portanto, Potencial Zeta é nome dado para a diferença de tensão elétrica entre a superfície de cada coloide e sua suspensão líquida, ou seja, no plano de cisalhamento (JUNIOR & VARANDA, 1999).

A camada de líquido em torno da partícula divide-se em duas regiões, sendo uma interior, denominada camada de Stern, e uma exterior, denominada camada difusa. O potencial elétrico no limite dessas camadas é denominado potencial zeta. A magnitude do potencial zeta dá uma indicação do potencial estabilidade do sistema coloidal. Se todas as partículas em suspensão têm um potencial zeta negativo ou positivo com valores altos, elas tendem a se repelir e não haverá tendência à floculação. No entanto, se as partículas têm valores de potencial zeta baixos, não haverá força para evitar que floculem (JUNIOR & VARANDA, 1999).

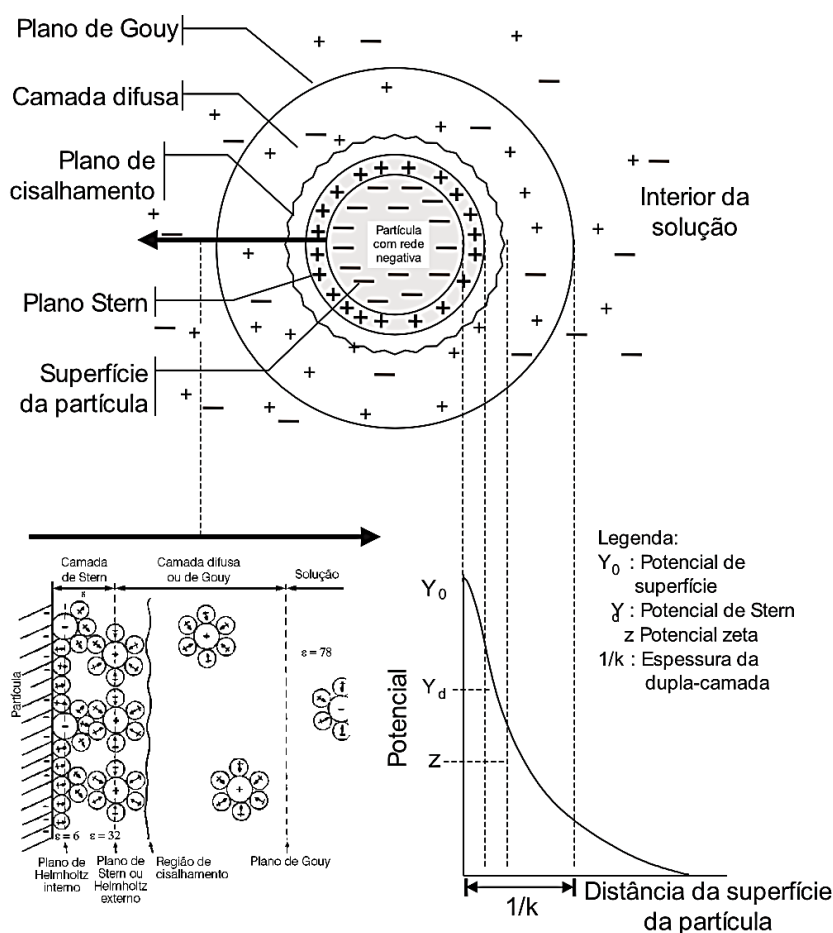


Figura 2.15 – Esquema da distribuição de cargas na vizinhança de uma partícula carregada e os respectivos potenciais associados à dupla camada elétrica na interface sólido-líquido (JUNIOR e VARANDA, 1999).

Em resumo, a dispersão de conjuntos de partículas se dá mecanicamente, mas, a manutenção da estabilidade da suspensão, com as partículas dispersas no meio, é promovida por forças de repulsão geradas quimicamente, com o uso de dispersantes.

A qualidade das tintas produzidas com solos depende, dentre outros fatores, da obtenção de suspensões e da manutenção da estabilidade da fase dispersa após a separação das frações do solo.

A dispersão dos pigmentos dos solos tem relação direta com a viscosidade final das tintas. Tintas com viscosidade adequada mantêm os pigmentos em suspensão e aderem tanto aos instrumentos de pintura quanto sobre as superfícies com maior eficiência. Tintas com baixa viscosidade apresentam escorrimento excessivo, um defeito grave para o processo de aplicação. Os pintores sugerem que o tipo de solo empregado é o principal fator determinante do comportamento das tintas (FONTES et al., 2013).

#### 2.1.8.4. Métodos utilizados em ciência do solo

##### Dispersão química

Em laboratórios de física e mineralogia dos solos são utilizados procedimentos que objetivam a dispersão e suspensão das partículas no meio. A dispersão completa do solo para análise textural é conseguida com a integração de métodos físico e químicos. Gee e Bauder (1986) apontam os métodos de agitação rápida ou lenta e o ultrassom como formas eficientes em promover a dispersão física do solo.

A dispersão química baseia-se no incremento da repulsão entre partículas. De acordo com Ruiz (2005), tal situação se dá pelo aumento da dupla camada difusa mediante a saturação do complexo de troca catiônica com  $\text{Na}^+$ . O cátion trocável  $\text{Na}^+$  tende a dispersar os aglomerados das partículas de argila no meio aquoso por formar um potencial zeta adequado à repulsão, o

que provoca um aumento da superfície das partículas, acessível à água (SANTOS, 1975).

A elevação do potencial eletrocinético do sistema usando hidróxido de sódio consiste em substituir os cátions divalentes (íons flocculantes) por íons  $\text{Na}^+$ . Kirkham e Powers (1972) afirmam que a espessura da dupla camada é governada pelo tamanho do raio hidratado e valência do cátion adsorvido. Sendo assim, quando o complexo de troca estiver saturado com sódio, que possui um pequeno raio iônico e grande raio de hidratação, a condição será de dispersão, isso porque, quando os cátions são substituídos pelo sódio, a espessura da dupla camada é aumentada e os colóides são dispersos. Além disso, há um aumento do potencial negativo da superfície da partícula que favorece a dispersão (RODRIGUES, 2008).

Para o caso das tintas, a dispersão dos pigmentos promove o acesso do solvente e da resina à superfície das partículas, o que garante uma maior homogeneidade do produto.

### Dispersão mecânica

A dispersão mecânica usando agitadores do tipo coqueteleira é o método mais utilizado em rotina da maioria dos laboratórios de física do solo, pela facilidade e rapidez no processo. Os agitadores do tipo coqueteleira possuem alta rotação (10.000 a 12.000 rpm), numa operação com tempo variável entre 5 e 20 minutos (EMBRAPA, 1997).

Outro método muito utilizado é a dispersão mecânica com a agitação lenta de amostras de solos (26-60 rpm) em garrafas de Stholmann, com adição de abrasivos (RODRIGUES, 2008).

Alguns solos, especialmente os mais argilosos e oxídicos, podem apresentar dificuldade na dispersão, sobretudo devido à presença de microagregados de alta estabilidade, formados na presença de agentes cimentantes como matéria orgânica e óxidos de Fe e Al (FERREIRA et al., 1999).

Em geral, esses microagregados resistem aos procedimentos realizados durante a fase de dispersão das partículas, podendo, após a dispersão, se constituírem em partículas com diâmetro equivalente ao das frações silte ou areia. A incompleta dispersão das partículas dos solos, associada à ineficiência dos procedimentos utilizados, reduz as estimativas da fração argila e, por consequência, superestima as frações silte e areia (CORÁ et al., 2009).

Donagemma et al. (2003) observaram que mais de 50 % da fração silte dos Latossolos, especialmente os oxidícos, constituíram-se de pseudossilte, ou seja, microagregados que, por resistirem à dispersão, apresentaram tamanho equivalente ao da fração silte. A presença de pseudoareia também foi observada nos Latossolos estudados por esses autores. Esses erros experimentais, dependendo da magnitude, podem trazer sérias consequências em relação à modelagem de processos físicos, químicos e mecânicos do solo.

Ashford et al. (1972) observaram que o conteúdo de argila dispersa em água foi fortemente influenciado pela quantidade e pelo tamanho da fração areia dos solos. Areia média (0,5– 0,25 mm) e areia grossa (1,0–0,5 mm) apresentaram maior influência no resultado da argila dispersa em água. Para os solos que apresentaram 50 % de areia e 20 % de argila, a remoção da fração areia, antes do processo de dispersão mecânica, reduziu a argila dispersa em água de 15 para 9 %. Esses autores relataram que a ação abrasiva da areia durante a agitação em água promoveu a quebra dos agregados.

Grohmann e Raij (1977) avaliaram dois pré-tratamentos (ácido clorídrico e água oxigenada), dois dispersantes químicos (hidróxido de sódio e hexametáfosfato de sódio) e dois processos de dispersão mecânica – agitação com alta rotação (12.000 rpm) por curto período de tempo (15 min) e agitação com baixa rotação (26 rpm) por longo período de tempo (24 h) com adição de 20 g de areia – na determinação dos teores de argila de três Latossolos argilosos.

Esses autores observaram que, independentemente dos pré-tratamentos e dispersantes químicos, os teores de argila foram sempre mais elevados e uniformes quando a dispersão foi realizada pelo método da agitação com baixa rotação e por longo período de tempo com adição de areia. Portanto, os

autores concluíram que, no caso dos Latossolos estudados, a dispersão mecânica é a etapa mais importante da análise granulométrica.

Segundo Corá et al. (2009), a adição de 25 g de areia com diâmetro entre 1,0 e 0,5 mm, na fase de dispersão da análise granulométrica de solos argilosos, com altos teores de óxidos de Fe e com dificuldade de dispersão, é eficiente para promover uma efetiva dispersão das partículas primárias do solo.

A dispersão ultrassônica é um método potente para reduzir os agregados do solo em agregados menores e partículas individuais sem o uso de agentes químicos. As revisões de literatura sobre dispersão ultrassônica indicam que não há um método padrão em uso. Numerosos fatores, como potência liberada pelo aparelho, tempo de sonificação, relação solo-água, especificações do equipamento, temperatura da suspensão, gás dissolvido e profundidade de inserção da haste do aparelho na suspensão, podem influir na eficiência da dispersão (Figura 2.16). Entretanto, é bastante promissor o uso de ultra-som em estudos de agregação do solo, uma vez que a mensuração da energia aplicada a uma suspensão constitui uma base conveniente para comparação entre trabalhos que relacionam a quebra de agregados de solos sob diferentes condições (SÁ et al., 1999).

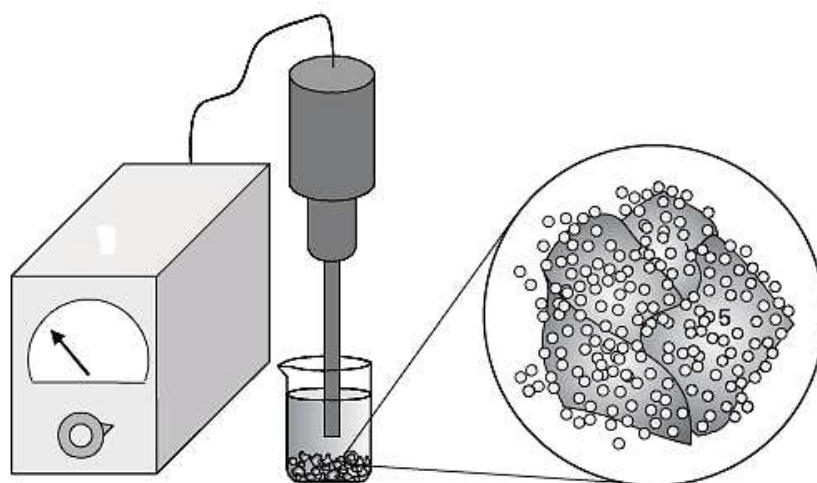


Figura 2.16 – Esquema do funcionamento da dispersão ultrassônica (SÁ et al., 2005).

Para a sonificação, uma quantidade de solo é colocada em um recipiente com água e submetida a determinado nível de energia. A quebra dos agregados é causada pela cavitação, ou seja, a formação de bolhas de ar na água pelas ondas de energia ultrassônica. A cavitação ocorre principalmente na superfície dos agregados e em suas linhas de fraqueza. O colapso das bolhas de ar na superfície e nas linhas de fraqueza dos agregados causa a desagregação e a dispersão das partículas. A energia aplicada no solo produz a desagregação e culmina na dispersão total do solo, de acordo com o tempo de sonificação (SÁ et al., 2005).

#### 2.1.8.5. Método utilizado em tecnologia cerâmica

Em tecnologia cerâmica realiza-se a defloculação de argilas para obter maior homogeneidade das massas e assim reduzir os defeitos no produto acabado (GOMES et al., 2005). Os dispersantes usados são geralmente: hexametáfosfato de sódio, hidróxido de sódio, carbonato de sódio, pirofosfato de sódio, silicato de sódio, etc. (SANTOS, 1975). Dentre os dispersantes mais utilizados, os sais à base de sódio tem importante destaque, por seu baixo custo e considerável efeito dispersante (GOMES et al., 2005).

O ensaio de defloculação é feito medindo-se a viscosidade em viscosímetros a cada adição de dispersante à massa. Com os dados obtidos, constrói-se a curva de defloculação (Figura 2.17), que relaciona a viscosidade com a massa de dispersante. O ponto mínimo de viscosidade é o que corresponde à máxima dispersão dos agregados de partículas, ou seja, individualização das unidades cinéticas da argila (SANTOS, 1975).

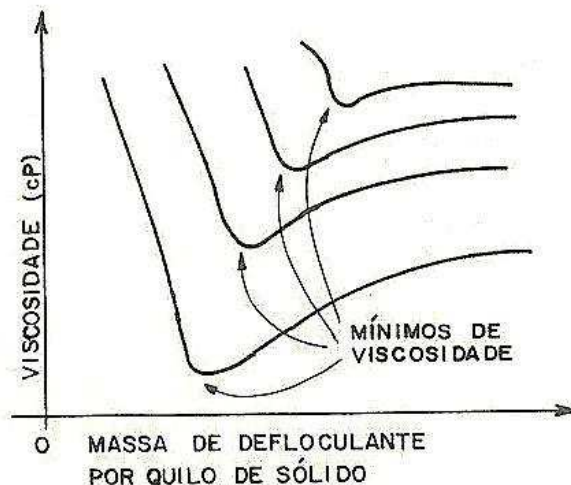


Figura 2.17 – Curvas de defloculação de massas de argilas usadas na produção cerâmica para diferentes concentrações de defloculante (SANTOS, 1975).

#### 2.1.9. A gênese dos solos na região de Viçosa – MG

A maioria dos solos brasileiros tem uma mineralogia da fração argila relativamente simples, apresentando os minerais caulinita, hematita, goethita e gibbsita (FONTES e WEED, 1991). Destes minerais, a hematita e a goethita, chamados de óxidos de Fe, são os mais importantes na definição das cores dos solos, pois apresentam alto poder pigmentante e imprimem as cores vermelha e amarela, respectivamente, aos solos (FONTES e CARVALHO JR., 2005). A caulinita, argilomineral silicatado, e a gibbsita, óxido de Al, apresentam colorações claras, mas nos solos recebem a carga pigmentante da hematita e da goethita, podendo apresentar, então, as cores resultantes avermelhadas ou amareladas.

A região da Zona da Mata de Minas Gerais abrange uma área rebaixada entre o Planalto do Alto Rio Grande e o Caparaó, formada por uma sucessão de planaltos rebaixados, com superfícies de erosão regulares e bem expressas pela coincidência dos topos das elevações (CORRÊA, 1984).

Viçosa está localizada no domínio dos Mares de Morros (AB'SABER, 1970), área tipicamente gnáissico-granítica com relevo bastante acidentado

(RESENDE, 1982). Das partes altas, pode-se observar que a paisagem geral apresenta dois aspectos: o fundo e as elevações, sendo o primeiro formado pelo terraço e o leito maior (Figura 2.18, regiões B e C). Já as elevações (Figura 2.17, região A) apresentam, em geral, concordância de topos e pedoformas de dois tipos principais: de curvatura convexa e perfil convexo (convexo-convexa) e de curvatura côncava e perfil côncavo (côncavo-côncava) (MUGGLER et al., 2005).

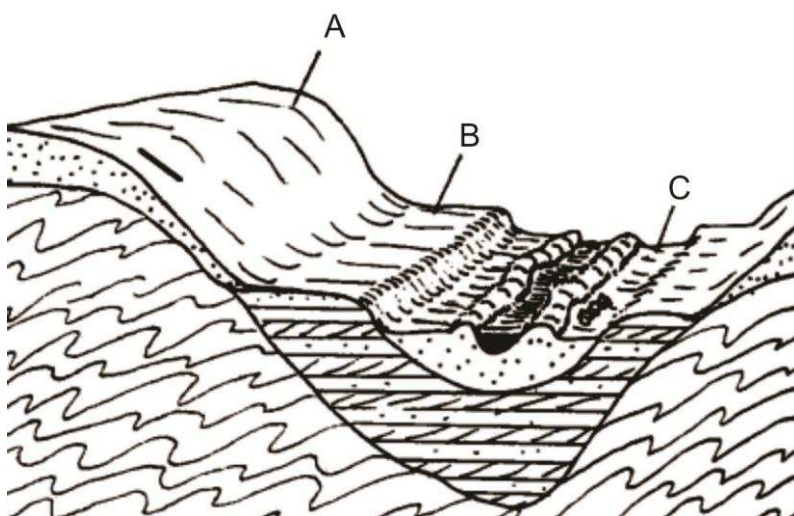


Figura 2.18 – Modelo esquemático da paisagem da região de Viçosa – MG. Adaptado de Muggler et al. (2005), ressaltando a ocorrência dos estratos pedogeomorfológicos: A) Elevações; B) Terraço fluvial; C) Área rebaixada após o dique aluvial (leito maior).

As elevações e os fundos de vale formam dois conjuntos pedológicos distintos no Planalto de Viçosa: nas elevações dominam os latossolos e cambissolos-latossólicos, ao passo que os fundos de vale apresentam, nos terraços, argissolos de textura muito argilosa, sendo os leitos maiores constituídos por neossolos de origem aluvial de textura geralmente fina, algumas vezes em associação com hidromórficos. Os latossolos são, em geral, cauliniticos e goethíticos, com alta substituição isomórfica de Fe por Al. (CORRÊA, 1984).

O manto de intemperismo apresenta, tipicamente, uma variação de espessura entre o *solum* (horizontes A e B) e o horizonte C. O horizonte B, em

geral pouco espesso, tem coloração amarelada, é homogêneo, e passa bruscamente para o horizonte C (MUGGLER et al., 2005).

O horizonte C, com exceção de alguns locais onde a rocha se apresenta maciça, corresponde a um profundo manto de intemperismo, em que a foliação gnáissica é preservada. A coloração rósea é característica, mas verifica-se com a exposição do horizonte Cr sob a ação da chuva, a formação de ressaltos que evidenciam lâminas de coloração avermelhada (CORRÊA, 1984).

O horizonte B diferencia-se do C pela efetiva redistribuição dos óxidos de ferro e consequente desaparecimento das evidências restantes da feição estrutural do gnaiss. No horizonte B, a variação de cor está intimamente relacionada com a variação da pedoforma: nas mais suaves o solo tende a ser mais amarelado, enquanto em relevo mais energético o mesmo solo se apresenta avermelhado (CORRÊA, 1984).

Nos leitos maiores predominam os solos aluviais e hidromórficos, que são sujeitos ao encharcamento permanente ou temporário e por isso apresentam o fenômeno da redução do ferro.

A inundação periódica causa decréscimo no potencial eletroquímico do solo, propiciando a alternância nas condições de redução e oxidação dos óxidos de ferro e manganês e alterando a sua solubilidade. Este fenômeno influencia as características morfológicas dos solos, levando à segregação do ferro e à formação de zonas enriquecidas em ferro, produzindo uma coloração característica nos perfis com mosqueados marrom, cinza, azul, preto e amarelo, freqüentemente observados em solos hidromórficos (FANNING e FANNING, 1989).

O material popularmente conhecido como “tabatinga” é obtido nessas condições para a produção do barreado. O barreado, apesar da falta de referencial teórico relativo às suas origens, parece ter sido o mais empregado para a pintura de paredes pela população rural brasileira até meados do século XX, quando foram implantadas as primeiras indústrias de tintas no Brasil. A técnica consiste em aplicar a “tabatinga” nas paredes com o uso de um pano úmido (CARDOSO et al., 2014).

Tais solos apresentam textura predominantemente argilosa e são muito duros quando secos, o que reflete o arranjo das partículas de argila face a face. Isso se deve tanto aos ciclos de umedecimento e secagem, que promovem o arranjo das partículas, quanto ao fato do solo ser muito argiloso, considerando que os solos das baixadas são produtos de solos de elevações intemperizados (CAMPOS, 1999).

## **2.2. Planejamento e modelagem de estudos de misturas**

Tintas, alimentos, produtos químicos, etc. são misturas de vários componentes. Para tais produtos, o interesse é determinar qual é a proporção dos componentes que conduz a um resultado desejado em termos de uma variável que caracteriza a qualidade do produto. Quando não se sabe de antemão qual é a proporção ideal de cada componente, são realizados experimentos. Nesses experimentos são arbitradas várias combinações de proporções dos componentes e os valores correspondentes da característica de qualidade. Estes valores são denominados respostas do experimento (VIEIRA e DAL BELLO, 2006).

A partir de um delineamento de misturas, a resposta ou propriedade muda somente quando são feitas alterações nas proporções dos componentes que fazem parte dessa mistura. Portanto, a finalidade principal de se utilizar essa metodologia é verificar como as respostas ou propriedades de interesse são afetadas pela variação das proporções dos componentes da mistura (GOMES et al., 2005) e, além disso, diminuir o número de experimentos necessários para determinar as propriedades ótimas do sistema em estudo, sejam essas propriedades físicas ou reológicas.

Em experimentos envolvendo misturas, a soma das proporções dos componentes é sempre igual a um. Ao modificar a formulação no sentido de alterar as propriedades de uma determinada mistura em estudo, as novas proporções devem continuar obedecendo a essa restrição. Com base nos resultados do experimento, procura-se estabelecer a relação entre a variável

resposta e as variáveis que representam as proporções de cada componente. Para tanto são utilizados modelos polinomiais (VIEIRA e DAL BELLO, 2006).

A proporção  $x_i$  do componente  $i$  ( $i = 1, 2 \dots q$ ) em uma mistura com  $q$  componentes deve satisfazer às seguintes restrições:  $\sum_{i=1}^q x_i = 1$  e  $0 \leq x_i \leq 1$ . Devido a isso, a alteração na proporção de um componente causa a alteração de pelo menos outro componente (CORNELL, 1990).

A região factível da mistura de dois componentes é representada por um segmento de reta (a), para três um triângulo (b) e para quatro um tetraedro (c) (Figura 2.19).

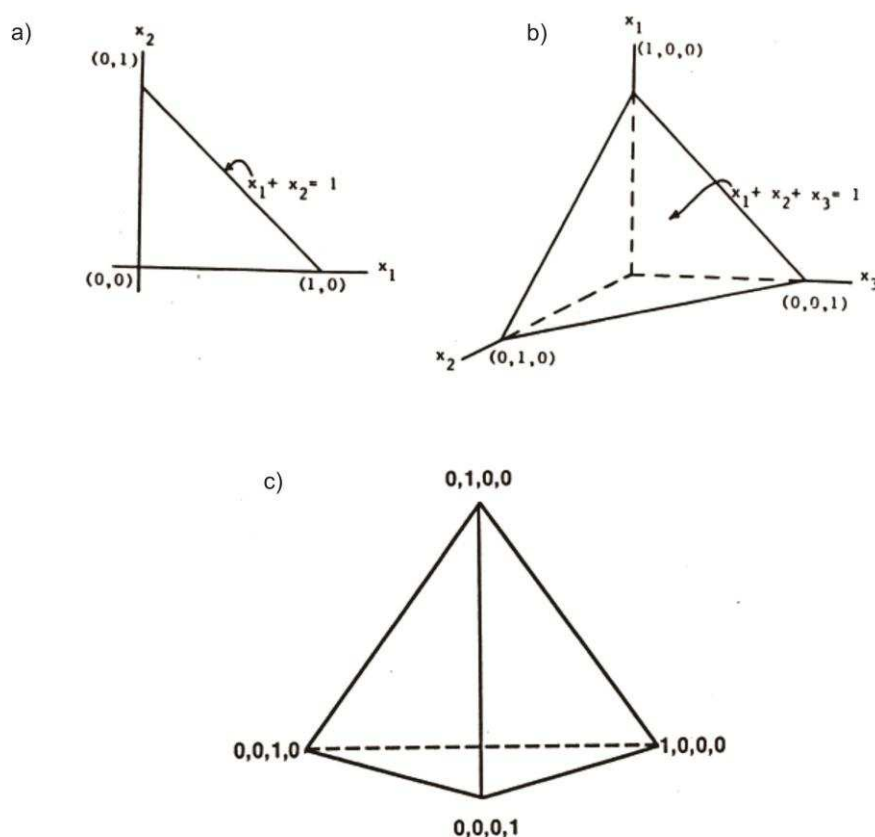


Figura 2.19 – Representação dos modelos de misturas binário a), ternário b) e quaternário c) (CORNELL, 1990).

Cada lado corresponde a uma mistura binária e os vértices correspondem às formulações de componentes puros. No meio do segmento de reta e no interior do triângulo ou do tetraedro estão situadas as possíveis misturas binárias, ternárias ou quaternárias (VIEIRA e DAL BELLO, 2006).

Para o caso da mistura ternária, como cada componente é representado por um vértice, uma figura geométrica com três vértices e duas dimensões representa o espaço fatorial restrito da mistura, denominado *simplex* (Figura 2.20).

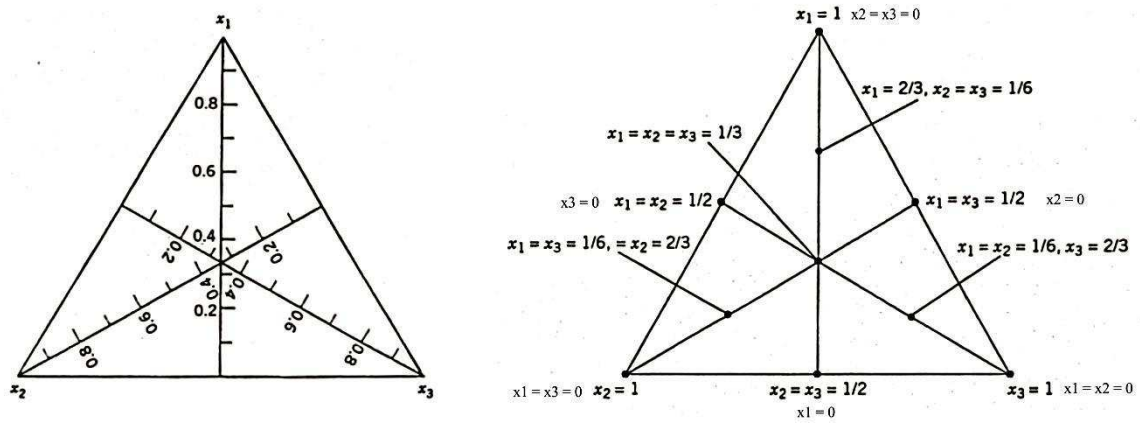


Figura 2.20 – Diagrama simplex (CORNELL, 1990).

Os modelos recomendados para experimentos com misturas são os polinômios canônicos de Scheffé (Cornell, 1990). Considerando que a resposta é dada por  $y$ , em geral, estes polinômios tomam as formas definidas pelas expressões 2.1 a 2.4 (VIEIRA e DAL BELLO, 2006):

Modelo linear:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (2.1)$$

Modelo quadrático:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (2.2)$$

Modelo cúbico especial:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum \sum \sum_{i < j < k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.3)$$

Modelo cúbico completo:

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum \sum_{i < j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum \sum \sum_{i < j < k}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \sum \sum_{i < j}^q \beta_{i-j} x_i x_j (x_i - x_j) \quad (2.4)$$

Em certos experimentos com misturas, pode haver a necessidade de restringir a proporção de um ou mais componentes que, por motivos técnicos ou práticos, não podem varrer todas as proporções possíveis. Com isso, o novo espaço experimental passa a ser uma sub-região da região das proporções matematicamente possíveis (VIEIRA e DAL BELLO, 2006).

O delineamento em vértices extremos é um procedimento para conduzir experimentos quando os componentes das misturas impõem restrições quanto às suas proporções, ou seja, limites inferior e, ou, superior. Tais limites podem produzir regiões do delineamento com formas diferenciadas para as quais é impossível utilizar alguns delineamentos. Portanto, foi proposta por MacLean e Anderson (1966) uma solução para este problema através da realização dos experimentos em pontos extremos e vários centroides na região de restrição do delineamento (Figura 2.21).

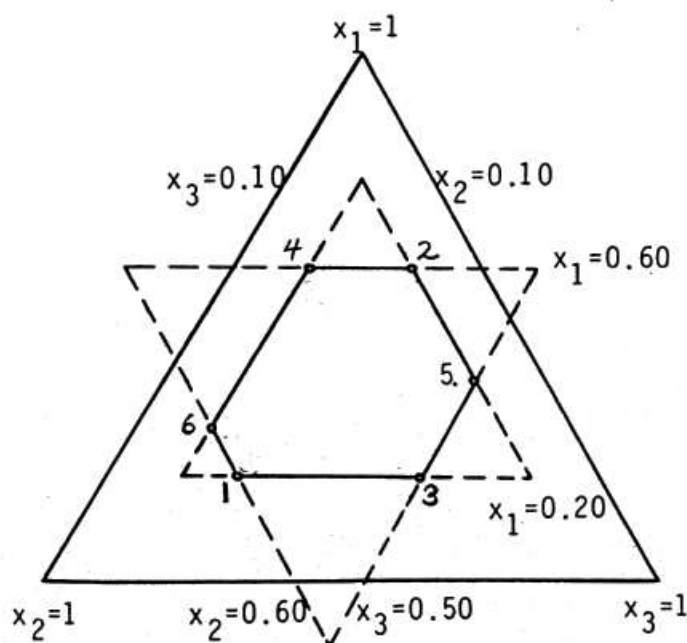


Figura 2.21 - Seis vértices extremos do espaço de uma mistura hipotética em um delineamento de mistura (MACLEAN e ANDERSON, 1966).

### **3. HIPÓTESES E OBJETIVOS**

#### **3.1. Hipóteses**

- A dispersão mecânica aumenta a estabilidade das suspensões de pigmentos de solos;
- A ação combinada de NaOH e PVA resulta em suspensões estáveis e em altas resistências à abrasão e poderes de cobertura;
- A ação do “PVOH” resulta em suspensões estáveis e em altas resistências à abrasão e poderes de cobertura.

#### **3.2. Objetivo geral**

Desenvolver processos de produção e avaliar o desempenho de tintas manufaturadas com pigmentos de solos provenientes da região de Viçosa – MG e resinas à base de PVA, de acordo com os requisitos mínimos determinados pela ABNT NBR 15079:2011 para tintas da categoria látex econômica.

#### **3.3. Objetivos específicos**

- Desenvolver um método de dispersão mecânica de solos para a obtenção de pigmentos e avaliar os seus efeitos;
- Promover a dispersão química das partículas com concentrações adequadas de dispersante;
- Obter proporções adequadas dos componentes para obter misturas com viscosidade e pH desejáveis;
- Produzir séries de amostras e submetê-las aos ensaios determinados pela ABNT NBR 15079:2011 para tintas da categoria látex econômica;
- Analisar os resultados e obter as formulações que atendam aos requisitos mínimos de desempenho determinados pela ABNT NBR 15079:2011.

## **4. MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Descrição geral do estudo**

Conforme apresentado na Revisão de Literatura, a produção de tintas obedece a uma série de processos que envolvem a definição, o tratamento e a mistura de seus componentes de acordo com requisitos determinados por normas, demandas do mercado, etc.

Para realizar este trabalho, todos os processos foram desenvolvidos para um contexto de autoprodução, ou seja, em que possam ser apropriados com facilidade. As referências iniciais foram as experiências desenvolvidas pelo projeto Cores da Terra – UFV, somadas aos processos desenvolvidos pela indústria de tintas e aos processos usuais em tecnologia cerâmica e ciência dos solos para a caracterização e tratamento dos solos/pigmentos.

Tais conhecimentos foram integrados, adaptados e experimentados em diversos ensaios preliminares, que tiveram como objetivo compreender as interações dos componentes e suas influências sobre o aspecto e o desempenho das tintas, para, com isso, poder indicar os limites de consumo de cada componente das misturas.

Os ensaios preliminares criaram condições para elaborar os delineamentos experimentais e gerar as séries de misturas que foram testadas. Com os resultados dos testes, foi possível compreender como cada componente influencia o desempenho das misturas e, com isso, indicar as proporções e processos mais adequados para produzir tintas que atendam às determinações das normas brasileiras.

### **4.2. Definição, preparação e caracterização dos solos/pigmentos**

Todos os componentes indicados foram definidos em função de sua eficiência, facilidade de acesso e baixo custo.

#### 4.2.1. Seleção dos solos

Os pigmentos utilizados para a produção das tintas foram extraídos de solos e serão referidos como dois tipos principais, doravante denominados como SOLOS e PIGMENTOS. O material denominado SOLO (S) refere-se ao solo em seu estado natural sem nenhum tratamento prévio. O material denominado PIGMENTO (P) refere-se ao solo tratado com dispersão mecânica e posterior peneiramento.

Foram coletados três solos ocorrentes na paisagem de Viçosa-MG, representativos das cores disponíveis e adotadas para produzir tintas pela população local. As colorações e os respectivos pontos de coleta estão diretamente relacionados, do ponto de vista da gênese dos solos. Cada solo coletado apresenta características físicas, químicas e mineralógicas distintas, determinadas pelo seu processo de formação e, por isso, com o objetivo de avaliar a influência de diferentes solos no comportamento das tintas produzidas.

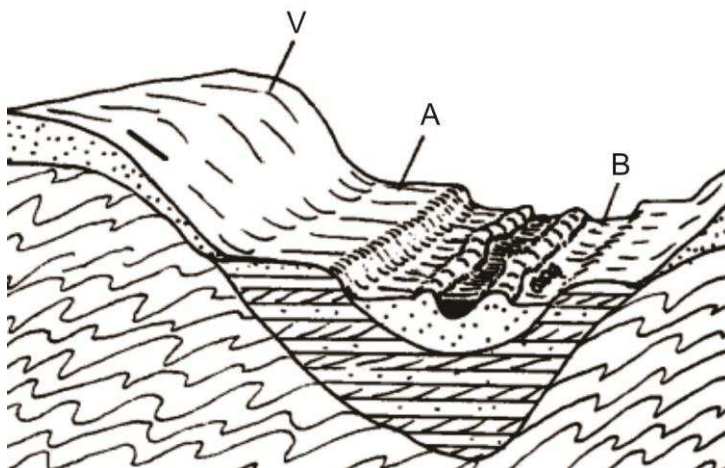


Figura 4.1 – Pontos de coleta dos solos branco (B), amarelo (A) e vermelho (V) indicados no modelo esquemático da paisagem da região de Viçosa – MG, adaptado de Muggler et al. (2005)

As amostras de solos coletadas foram denominadas: B (branca), A (amarela) e V (vermelha). Na Figura 4.1 estão indicados os respectivos pontos (B, A e V) de coleta das amostras na paisagem da região de Viçosa. A mesma

denominação (B, A e V) será dada às séries de amostras de tintas produzidas com os pigmentos extraídos dos respectivos solos.

#### 4.2.2. Extração

A amostra B foi obtida na Comunidade Córrego dos Barros em horizonte subsuperficial de gleissolos ocorrentes nos leitos maiores dos cursos d'água da paisagem do município de Viçosa (CAMPOS, 1999), em jazida tradicionalmente explorada pelos habitantes da região para a extração da “tabatinga”, utilizada para produzir o barreado. A Figura 4.2 indica a região e o ponto onde foi realizada a coleta. Coordenadas geográficas: 20° 52' 26" Sul; 42° 58' 48" O.



Figura 4.2 – Vista geral e local do ponto de coleta da amostra de solo branco (B).

A amostra A foi obtida no Bairro Violeira, em horizonte subsuperficial de argissolos ocorrentes nos terraços fluviais antigos da paisagem do município de Viçosa (CORRÊA, 1984; NAIME, 1988). A Figura 4.3 indica a região e o ponto onde foi realizada a coleta. Coordenadas geográficas: 20° 43' 75" Sul; 42° 50' 96" O.



Figura 4.3 – Vista geral e local do ponto de coleta da amostra de solo amarelo (A).

A amostra V foi obtida nas proximidades do portão de acesso à UFV pela rodovia BR 120 em horizonte subsuperficial de latossolos vermelhos ocorrentes nas elevações convexas da paisagem do município de Viçosa (CORRÊA, 1984). A Figura 4.4 indica a região e o ponto onde foi realizada a coleta. Coordenadas geográficas: 20° 44' 62" Sul; 42° 51' 07" O.



Figura 4.4 – Vista geral e local do ponto de coleta da amostra de solo vermelho (V).

#### 4.2.3. Dispersão mecânica

Os solos extraídos foram submetidos à dispersão mecânica em meio líquido com disco *Cowles* adaptado (APÊNDICE A), acoplado em furadeira com motor de 900 W de potência, a 1.500 rpm.

A dispersão mecânica teve por objetivo destruir os aglomerados e os agregados naturais para expor as partículas das argilas. O tempo de dispersão foi de 30 minutos para cada solo.

O material produzido foi armazenado em tonéis para a posterior produção das amostras de tintas. A Figura 4.6 apresenta o processo de dispersão mecânica.



Figura 4.6 – Processo de dispersão mecânica de solo com disco *Cowles* adaptado para obtenção de pigmentos para produção de tintas. a) e b) Adição de solo e água em recipiente; c) e d) Dispersão com disco *Cowles* adaptado; e) Peneiramento; f) Aspecto final do material peneirado.

O material foi peneirado em tecido de nylon, utilizado para *silk screen*, com trama de fios soldados entre si, não permitindo abertura maior que a distância entre os fios e orifício quadrado com lado medindo 0,18 mm, equivalente a uma peneira de 80 mesh (Foto 4.5).

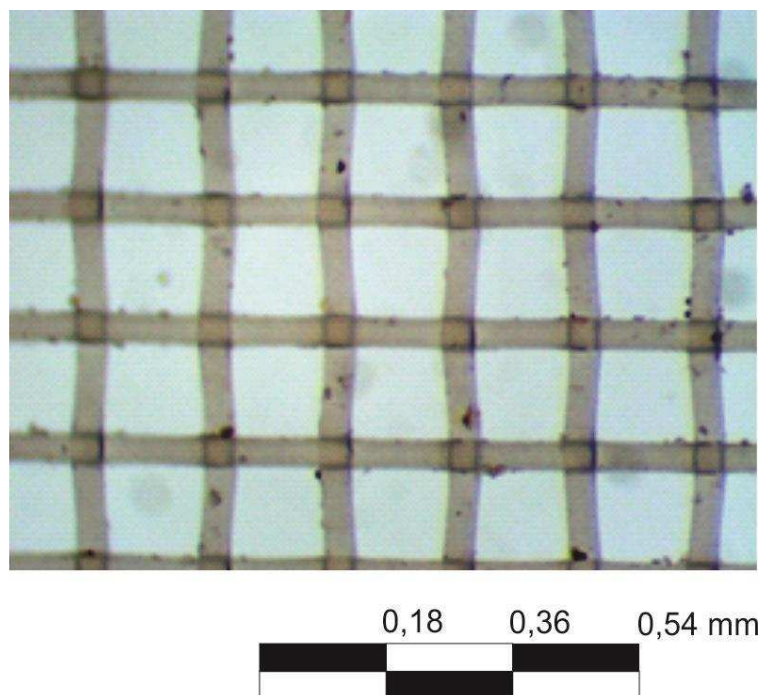


Foto 4.5 – Tecido de nylon utilizado como peneira para separação de pigmentos para a produção de tintas a partir de amostras de solo.

Com o objetivo de avaliar comparativamente o desempenho do *Cow/les* adaptado, a dispersão mecânica também foi realizada com uma Haste helicoidal (Figura 4.7 A), utilizada pelo projeto Cores da Terra. Para tanto, foram separadas massas secas de 300 g dos três solos (B, A e V), adicionados volumes de 800 ml de água e realizadas as dispersões com o *Cow/les* adaptado (Figura 4.7 B) e a Haste helicoidal acoplados em furadeira com motor de 900 W de potência, a 1500 rpm, pelo tempo de 30 min.

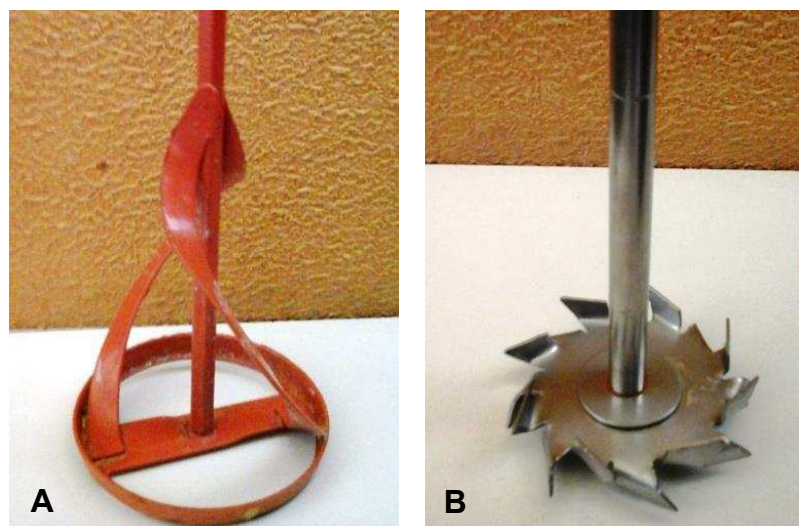


Figura 4.7 – Dispersores para desagregação de solos e obtenção de pigmentos para produção de tintas: A) Haste helicoidal; B) Disco Cowles adaptado.

Em seguida, os solos dispersos foram transferidos para provetas com volume de 1L, que foram imediatamente fotografadas. Após 30 dias de repouso, as provetas foram novamente fotografadas, com o objetivo de avaliar visualmente a estabilidade das dispersões por meio da comparação das alturas das colunas de material disperso.

### **4.3. Caracterização**

As análises subsequentes têm por finalidade descrever as características dos solos a serem utilizados, o que trará referências sobre os seus efeitos em contato com os outros componentes das tintas. As análises físicas e químicas foram realizadas antes e após a dispersão mecânica e peneiramento, com o objetivo de avaliar comparativamente os efeitos da dispersão mecânica sobre as características do material.

Todas as análises para caracterização dos pigmentos foram realizadas no Departamento de Solos da UFV.

#### 4.3.1. Física

##### 4.3.1.1. Separação das frações e análise granulométrica

As frações argila, silte e areia dos solos foram quantificadas. Para a quantificação (textura), o método empregado foi o da pipeta, conforme Embrapa (1997), que se baseia na velocidade de queda das partículas que compõem o solo. Com as proporções das frações, os solos foram classificados quanto à sua classe textural, com o uso do diagrama de Atterberg (Figura 4.8).

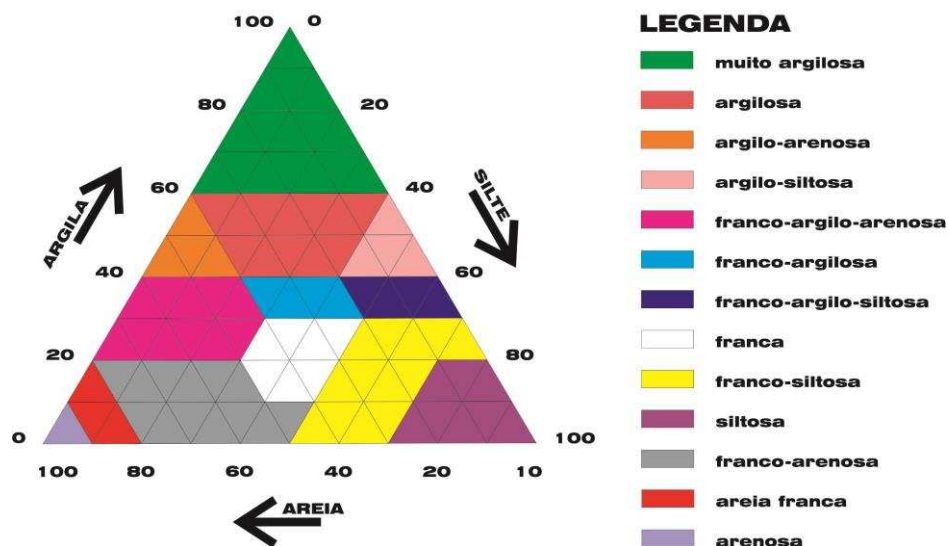


Figura 4.8 – Diagrama triaxial de Atterberg. Adaptado de NEVES et al. (2009).

##### 4.3.1.2. Densidade de partículas

Apresenta a relação entre a massa de solo seco em estufa e o seu respectivo volume de partículas, conforme Embrapa (1997).

##### 4.3.1.3. Argila dispersa em água

É a quantificação da argila dispersa utilizando-se apenas a água como dispersante, de acordo com Embrapa (1997).

#### 4.3.1.4. Índice de dispersão e índice de floculação

O índice de dispersão (ID) é a proporção da argila dispersa em água em relação à argila total. O índice de floculação (IF), seu complemento, representa a proporção de argila naturalmente floculada em relação à argila total (RUIZ, 2004).

#### 4.3.1.5. Superfície específica

A superfície específica foi determinada pelo método de adsorção de BET, por equipamento da marca *Quantachrome*, modelo *Nova 2200* e.

A determinação da superfície específica foi feita por meio da teoria Brunauer, Emmett e Teller (1938), que se baseia no fenómeno de adsorção física de gases no exterior e superfícies internas de um material poroso (FAGERLUND, 1973).

Nesse método, o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77 K), sob pressões de até 2 atm. e pressões relativas ( $P/P_0$ ) inferiores a 0,3. O  $N_2$  adsorvido fisicamente em cada pressão produz uma alteração na composição de saída, registrada por um detector de condutividade térmica, ligado a um registrador potenciométrico. Ao aquecer a amostra, pela perda de contato do  $N_2$  líquido com a célula de amostragem, o  $N_2$  é dessorvido. A área dos picos é proporcional à massa de  $N_2$  dessorvida. A partir do volume de  $N_2$  obtido no ensaio e utilizando a equação de BET, determina-se o volume de nitrogênio necessário para recobrir a superfície adsorvente com uma monocamada.

#### 4.3.2. Química

Foram analisadas as principais características químicas para classificação de solos (Embrapa, 1999) de acordo com os respectivos métodos de análise (Embrapa, 1997):

- pH em  $\text{H}_2\text{O}$  e em  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , medidos por eletrodo de vidro em suspensão de solo -  $\text{H}_2\text{O}$ , ou solo -  $\text{KCl}$ , na proporção solo-solução de 1:2,5 (m/v);
- P disponível: extração com  $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ , determinado por colorimetria;
- Bases trocáveis:  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  extraídos com  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  e titulação por EDTA;  $\text{K}^+$  e  $\text{Na}^+$  extraídos com  $\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$  e determinados por fotometria de chama;
- Soma de bases (valor SB): cálculo do somatório dos resultados das bases trocáveis;
- Acidez: extraída com  $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$  e titulada por  $\text{NaOH } 0,025 \text{ mol L}^{-1}$  com azul bromotimol como indicador, sendo expressa com  $\text{Al}^{3+}$  trocável; H + Al extraídos com  $\text{Ca}(\text{OAc})_2 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , a pH 7,0, e acidez titulada por  $\text{NaOH } 0,0606 \text{ mol L}^{-1}$ , com fenolftaleína como indicador; H calculado por diferença;
- Capacidade de troca catiônica (CTC): cálculo do somatório dos resultados de bases trocáveis e acidez das determinações anteriores. A CTC efetiva ou CTC a pH do solo (t) foi obtida pela expressão:  $\text{SB} + \text{Al}^{3+}$  e a CTC total ou CTC a pH 7,0 (T), somando-se ao valor SB o valor da acidez potencial (H + Al);
- Percentagem de saturação por bases (valor V): obtida pelo cálculo da proporção de bases trocáveis abrangida a CTC total, segundo determinações anteriores;
- Percentagem de saturação por  $\text{Al}^{3+}$  (valor m): obtida pelo cálculo da proporção de Al trocável abrangido na CTC efetiva, segundo determinações anteriores;
- Matéria orgânica (MO): foi avaliada por colorimetria, após oxidação da matéria orgânica por dicromato de Na e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Como o método determina o teor de C orgânico, a conversão para matéria orgânica é feita pelo fator de 1,724, considerando que a matéria orgânica do solo tenha  $580 \text{ g kg}^{-1}$  de C orgânico;

- Fósforo remanescente (P-Rem): extraído com resina de troca de ânions e determinação por espectrofotometria, em espectrofotômetro ou fotocolorímetro.

#### 4.3.3. Cor

Os pigmentos foram classificados quanto à cor com base na Carta de Solos de Munsell (1975).

As notações de matiz em número de sete, são representadas pelos símbolos 10R, 2,5YR, 5YR, 7,5YR, 10YR, 2,5Y e 5Y, que são formados pelas iniciais em inglês das cores que entram em sua composição (R de *red* - vermelho; Y de *yellow* - amarelo e YR de *yellow-red* - vermelho-amarelo), precedidos de algarismos arábicos de 0 a 10, organizados a intervalos de 2,5 unidades.

Dentro de cada composição de matiz (R, YR ou Y), os algarismos crescem da esquerda para a direita da caderneta, representando o aumento da participação do amarelo em detrimento da participação do vermelho. O ponto 0 de cada composição de matiz, coincide com o ponto de máxima participação da composição anterior e não é representado. Assim os símbolos de matiz variam sempre de 2,5 a 10 para cada composição, sendo 5 a posição central.

As notações de valores indicam a maior ou menor participação do branco ou do preto (claridade ou escurecimento) em relação a uma escala neutra (acromática) e variam de 0 a 10, posicionadas em escala vertical no lado esquerdo das páginas das cartas, aumentando a intervalos regulares da base para o topo. A notação 0 corresponde ao preto absoluto e a 10 ao branco absoluto.

As notações de cromas indicam o grau de saturação pela cor espectral. São representadas horizontalmente no fundo das páginas das cartas, aumentando de 0 a 8 (no caso das cartas de solos). O croma zero corresponde a cores absolutamente acromáticas (branco, preto e cinzento) e na sua representação a notação de matiz é substituída pela letra N de neutra (IBGE, 2007).

#### **4.4. Definição dos demais componentes**

Três tipos de solos foram utilizados como fonte de pigmentos para a produção das amostras, conforme indicado nos itens 4.2 e 4.3. Os demais componentes das misturas foram a água (solvente); a solução de NaOH 2,5 mol L<sup>-1</sup> (produzida com o NaOH da marca *Escorpião* em escamas, com 98% de pureza e utilizada como dispersante e ingrediente para a produção do PVOH); o PVA (da marca *Cascorez*, categoria Universal, utilizada em estado puro e também como ingrediente para a produção do PVOH); e o álcool etílico 45% GL (utilizado como solvente e como ingrediente para a produção do PVOH).

Os intervalos e proporções dos componentes foram definidos por meio de ensaios preliminares e referências encontradas na literatura.

#### **4.5. Ensaios preliminares**

##### **4.5.1. Ensaio de defloculação**

Neste trabalho, o objetivo de se realizar o ensaio de defloculação foi determinar a quantidade de dispersante (NaOH), necessária para realizar a máxima dispersão das partículas das argilas, para assim evitar a decantação dos pigmentos e manter homogeneidade das tintas.

Com as viscosidades medidas a cada adição de dispersante foram produzidas as curvas de defloculação para os três pigmentos (Gráficos 4.1, 4.2 e 4.3). A massa de pigmento defloculado foi de 200 g. O dispersante utilizado foi o NaOH em escamas da marca *Escorpião*, com 98% de pureza.

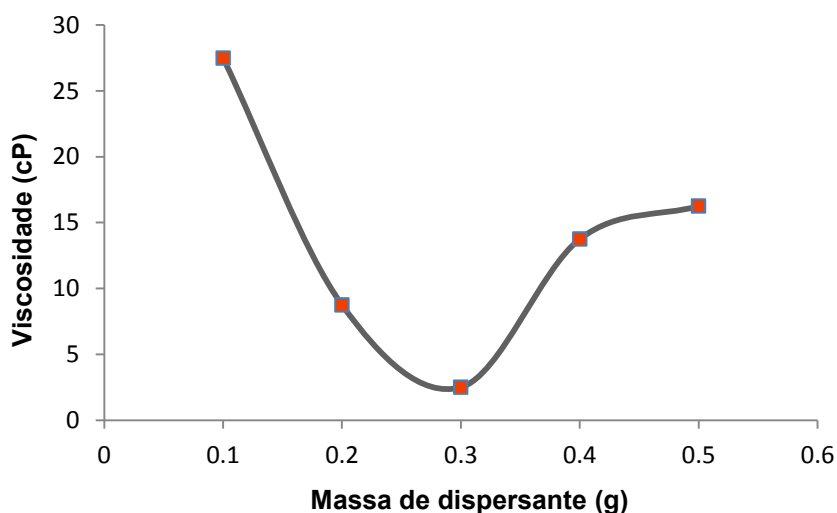


Gráfico 4.1 – Curva de defloculação do pigmento branco utilizado para a produção de tintas.

A curva correspondente ao pigmento B indica que são necessários 0,3 g de NaOH (3 ml de solução 2,5 mol L<sup>-1</sup>) para alcançar a viscosidade mínima e desta forma realizar a dispersão.

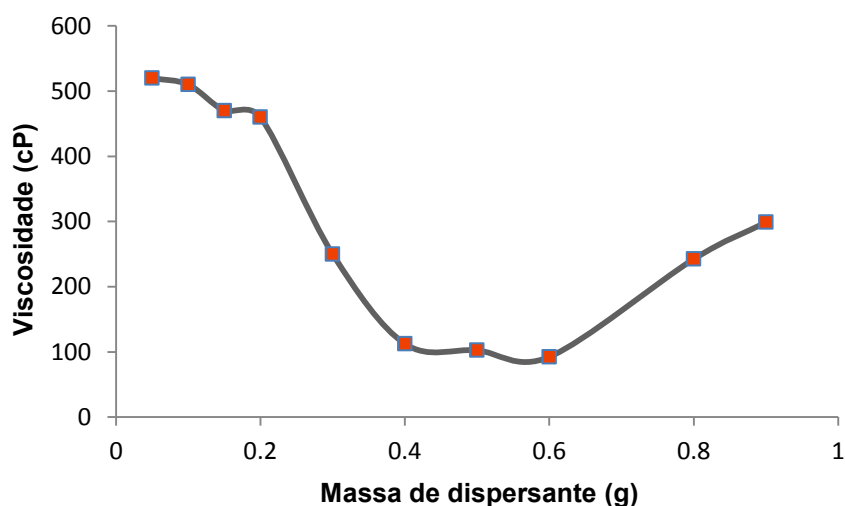


Gráfico 4.2 – Curva de defloculação do pigmento amarelo utilizado para a produção de tintas.

A curva correspondente ao pigmento A indica que são necessários 0,6 g de NaOH (6 ml de solução 2,5 mol L<sup>-1</sup>) para alcançar a viscosidade mínima e desta forma realizar a dispersão.

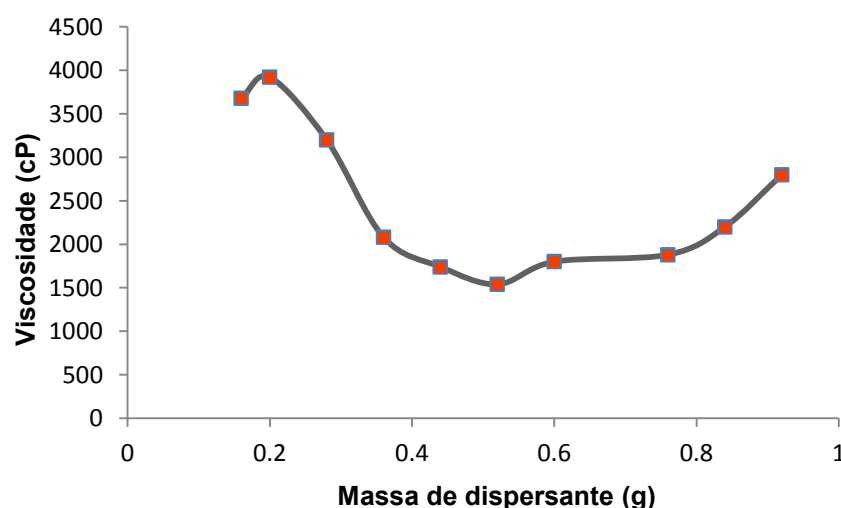


Gráfico 4.3 – Curva de defloculação do pigmento vermelho utilizado para a produção de tintas.

A curva correspondente ao pigmento V indica que são necessários 0,5 g de NaOH (5 ml de solução 2,5 mol L<sup>-1</sup>) para alcançar a viscosidade mínima e desta forma realizar a dispersão.

O comportamento diferenciado das curvas de defloculação se deve à natureza dos pigmentos. A atração eletrostática entre as cargas elétricas negativas das diferentes partículas e íons ligantes é a maior responsável pela união entre partículas (BRADY, 1989) e varia de acordo com a composição do material.

Os óxidos de ferro (hematita e goethita) apresentam Ponto de Carga Zero (PCZ) entre 7,0 e 9,0 (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989), enquanto a caulinita apresenta PCZ entre 4,0 e 5,0 (FONTES, 2006). Este ponto é caracterizado pelo valor de pH do meio para o qual a carga superficial se anula: para um valor de pH menor que o PCZ a carga é positiva, e para um valor de pH maior que o PCZ, é negativa. Para ocorrer a defloculação das partículas, a condição é um pH superior ao PCZ, enquanto a condição para a flocculação é um pH inferior ao PCZ (SANTOS, 1975).

Para o caso das curvas de defloculação obtidas, aquelas referentes aos pigmentos A e V correspondem ao comportamento dos óxidos de ferro, goethita e hematita, respectivamente, que demandam uma quantidade maior

de dispersante (NaOH) para atingir valores de pH superiores ao PCZ. Para o caso do pigmento B, rico em caulinita, a demanda de dispersante é menor.

A caulinita apresenta cargas superficiais predominantemente negativas, enquanto nos óxidos de ferro há quantidades equivalentes de cargas positivas e negativas. Por isso, para promover a repulsão entre partículas de caulinitas demandam-se quantidades menores de NaOH que os óxidos de ferro, que apresentam uma tendência natural à floculação. Quando comparadas as viscosidades alcançadas com os três ensaios de defloculação, percebe-se valores mais elevados para A e V e menores para B.

#### 4.5.2. Resina

A quantidade de resina foi definida de acordo com Uemoto (2005) que indica que a faixa usual de consumo para tintas látex é de 4,3% a 13,0% em massa. Para ajustar a faixa foram produzidas amostras de tinta com variações nos consumo de resina e, em seguida, realizados ensaios para a determinação da resistência à abrasão em equipamento adaptado, baseando-se no método determinado pela ABNT NBR 15078: 2004.

Na Figura 4.9 são apresentados os corpos de prova antes e após a realização dos ensaios preliminares para determinação da resistência à abrasão.

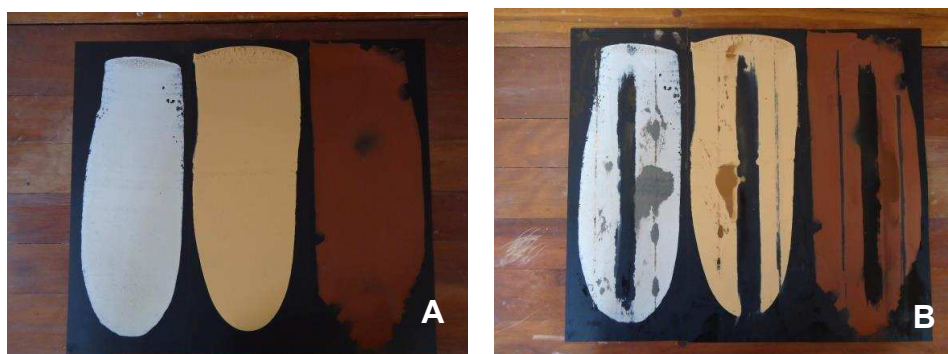


Figura 4.9 – Corpos de prova antes (A) e após (B) a realização do ensaio de determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva de tintas produzidas com os pigmentos B, A e V.

Como o propósito deste trabalho é desenvolver uma tecnologia de baixo custo, e considerando que a resina é o componente mais caro, foram realizados testes com o objetivo de alterar o PVA, em busca de melhores resultados. O uso do PVA se deve a duas razões: ser solúvel em água e facilmente encontrado no mercado. Para realizar as alterações, também se considerou a facilidade de acesso aos demais componentes, além do processo de produção, que deve ser simples e não acarretar riscos à saúde do usuário.

Em todos os testes, a quantidade de PVA utilizada variou entre 4,30 e 13,0%, conforme Uemoto (2005). Preliminarmente, foram realizados testes com o PVA puro e alterado de duas formas: para produzir o PVOH (Polivinil-álcool) e PVA/borato.

Os resultados dos ensaios preliminares apresentaram resultados favoráveis apenas para o PVA e o “PVOH”. Portanto, estas foram as resinas aplicadas nesse estudo.

#### 4.1.1. Teor de sólidos e Viscosidade

A definição do teor de sólidos foi baseada em Uemoto (2005), que indica as faixas usuais para tintas látex, sendo: Teor de sólidos total: 35,6 a 52,0% em massa; Teor de pigmentos: 30,0 a 45,9% em massa.

Para determinar as faixas ideais de viscosidade, foram produzidas amostras de tinta com cada solo definido, variando-se as proporções dos componentes. Em seguida, foram escolhidas as amostras que apresentavam viscosidade aparente similar à de tintas convencionais e, por fim, as viscosidades foram medidas no viscosímetro de *Brookfield*. Das medidas, definiu-se o limite máximo aceitável para a viscosidade.

A Figura 4.10 apresenta diversos aspectos das amostras das tintas produzidas com variações nas proporções dos componentes.

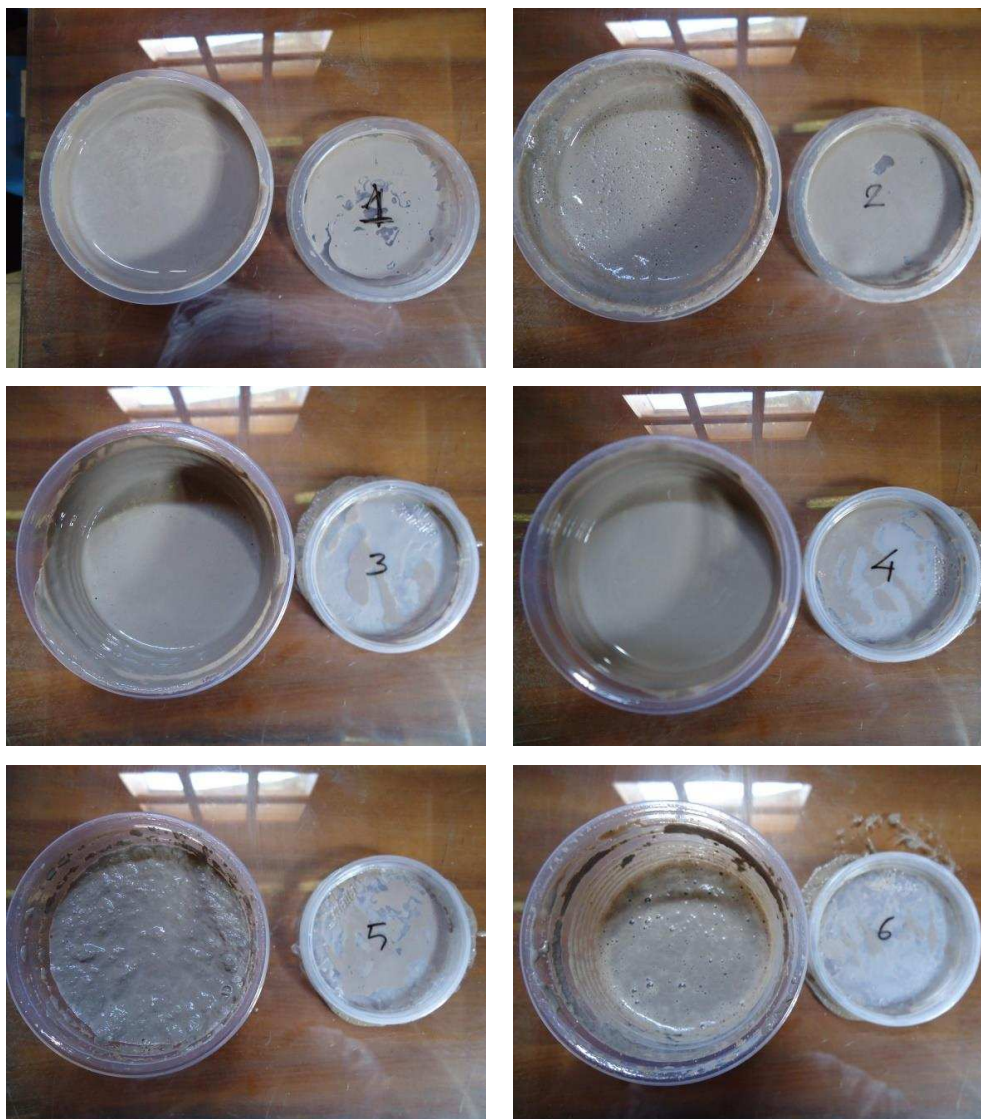


Figura 4.10 – Aspectos gerais das tintas produzidas com variações das proporções dos componentes água, solução de NaOH, PVA e álcool. 1, 3 e 4: Aspecto ideal; 3, 5 e 6: Material floculado (inadequado).

#### 4.2. Intervalos e proporções dos componentes

As restrições experimentais que culminaram na definição dos limites do intervalo de cada componente no delineamento foram baseadas em aspectos técnicos, testados nos ensaios preliminares. Estão listados a seguir os fatores que culminaram na escolha dos intervalos apresentados na Tabela 4.1.

- Restrições experimentais: Teor de sólidos total: aproximadamente 35% em massa; teor de pigmentos: aproximadamente 30% (proporções dos

pigmentos fixas); consumo de resina: entre 7% e 14% em massa, aproximadamente; consumo de solvente: entre 55% e 65%, aproximadamente (para o caso das misturas quaternárias, foi considerado o somatório de água e álcool); Consumo de dispersante: limite mínimo 0% e o máximo aquele definido pelo ensaio de defloculação para cada pigmento.

Tabela 4.1 – Limites inferior e superior dos fatores água, solução de NaOH, PVA e álcool para as misturas ternárias e quaternárias determinados para experimento de mistura para produção de tintas a partir dos pigmentos B, A e V.

| Mistura e Fatores |          | Limite inferior (%) |       |       | Limite superior (%) |       |       |
|-------------------|----------|---------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|
|                   |          | B                   | A     | V     | B                   | A     | V     |
| Ternária          | X        | 56,69               | 56,24 | 56,39 | 64,29               |       |       |
|                   | Pigmento | 28,57               |       |       | 28,57               |       |       |
|                   | Y        | 0,00                |       |       | 0,45                | 0,90  | 0,75  |
|                   | Z        | 7,14                |       |       | 14,29               |       |       |
| Quaternária       | X        | 23,48               | 23,37 | 23,41 | 42,27               | 42,13 | 46,46 |
|                   | Pigmento | 26,56               | 26,46 | 26,49 | 26,56               | 26,46 | 26,49 |
|                   | Y        | 0,00                |       |       | 0,42                | 0,84  | 0,70  |
|                   | Z        | 6,64                | 6,61  | 6,62  | 13,28               | 13,23 | 13,25 |
|                   | W        | 18,13               | 18,70 | 18,08 | 36,25               | 36,11 | 36,16 |

Fatores: X: Água; Y: Solução de NaOH; Z: PVA; W: Álcool

### 4.3. Delineamento experimental

Para definir as misturas a serem testadas, foi elaborado um delineamento em vértices extremos de grau um, aumentado com pontos central e axiais, com o uso do software *Minitab 16*. O delineamento em vértices extremos é um procedimento para conduzir experimentos quando os componentes das misturas impõem restrições quanto às suas proporções, ou

seja, com limites inferior e superior diferentes de zero e um, respectivamente (MACLEAN e ANDERSON, 1966).

#### **4.4. Processos de produção**

Foram produzidas misturas ternárias e quaternárias com cada pigmento, sendo os componentes das ternárias a água (A), a solução de NaOH (B) e o PVA (C); e os das quaternárias a água (A), a solução de NaOH (B), o PVA (C) e o álcool etílico (D);

Para cada pigmento, foram produzidas 31 amostras de tinta, sendo 14 misturas ternárias e 17 quaternárias. O volume final de cada amostra produzida foi de 600 ml. A seguir, a marcha de produção das misturas.

##### **4.4.1. Misturas ternárias – Processo de produção**

###### **4.4.1.1. Produção da solução de NaOH 2,5 mol L<sup>-1</sup>**

- Foram pesados 10 g de NaOH dentro de um béquer com capacidade de 25 ml; em seguida, transferiu-se o NaOH para balão volumétrico de 250 ml com o auxílio de um funil, adicionou-se 100 ml de água e, por fim, agitou-se até solubilizar completamente o NaOH;

###### **4.4.1.2. Produção da tinta**

- Verteu-se o pigmento diluído em béquer plástico com capacidade de 1 L, corrigiu-se o teor de sólidos com a adição de água ou pigmento em pó e agitou-se por 5 min com disco *Cowles* a 3.000 rpm;
- Foi adicionada a solução de NaOH ao pigmento diluído e agitou-se por 2 min com disco *Cowles* a 3.000 rpm;
- Adicionou-se o PVA e agitou-se por 5 minutos com disco *Cowles* a 3.000 rpm;

- Por fim, as amostras foram transferidas para um recipiente e em seguida foram realizadas as medidas de viscosidade e pH;
- Os recipientes foram lacrados, identificados e embalados para envio ao laboratório para submissão aos ensaios de desempenho.

A Figura 4.11 demonstra o processo de produção das amostras das misturas ternárias.

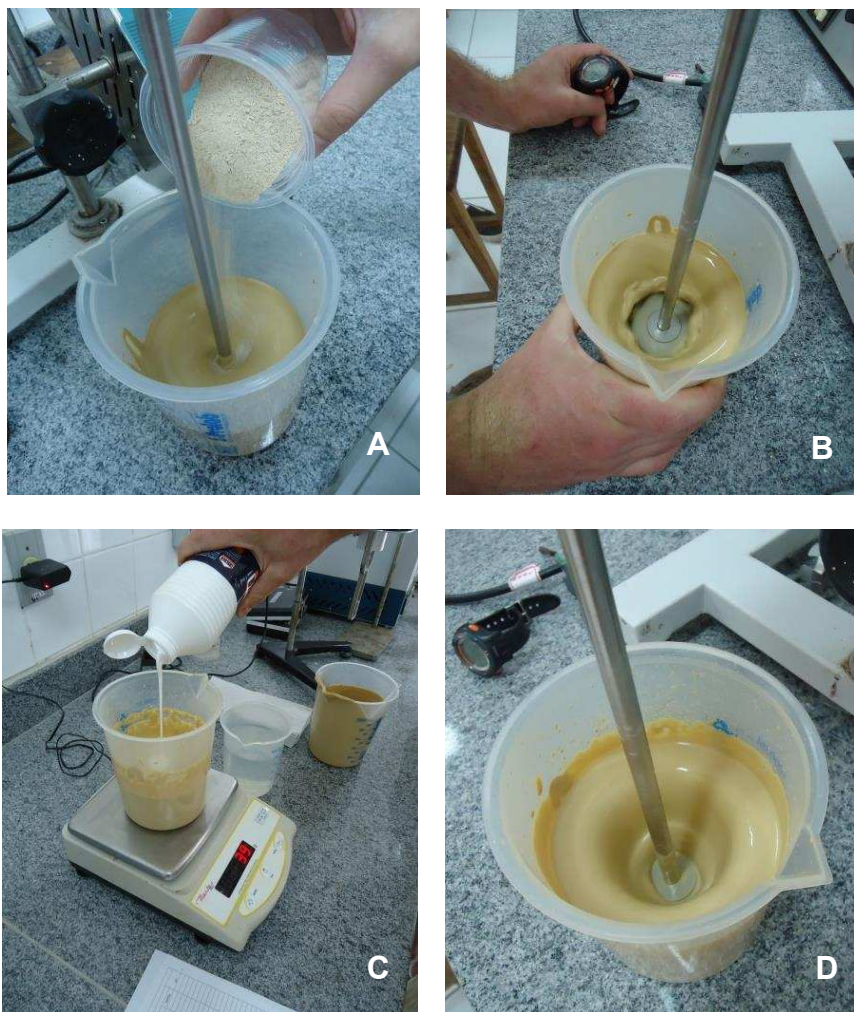


Figura 4.11 – Etapas do processo de produção de amostras de tintas em misturas ternárias: A) Correção do teor de sólidos; B) Adição da solução de NaOH e agitação; C) Adição de PVA; D) Agitação.

#### 4.4.2. Misturas quaternárias – Processo de produção

##### 4.4.2.1. Produção do “PVOH”

O “PVOH” foi preparado de acordo com o método sugerido por Lewin e Pearce (1998).

- Foi preparada a solução de NaOH 2,5 mol L<sup>-1</sup> de acordo com o método indicado em 4.4.1;
- Em seguida, adicionou-se a solução de NaOH com o uso de pipeta ao volume de álcool etílico separado em béquer plástico com capacidade de 1 L e misturou-se por 2 min com disco *Cowles* a 3.000 rpm;
- Por fim, foi adicionado o PVA à mistura de álcool etílico e solução de NaOH e, novamente, misturou-se com disco *Cowles* a 3.000 rpm, por 2 min.

##### 4.4.2.2. Produção da tinta

- Em um béquer plástico com capacidade de 1 L, verteu-se o pigmento diluído, corrigiu-se o teor de sólidos com a adição de água ou pigmento em pó e agitou-se por 5 minutos com disco *Cowles* a 3.000 rpm;
- Em seguida, foi adicionado o “PVOH” e agitou-se por 5 minutos com disco *Cowles* a 3.000 rpm;
- Ao final, as amostras foram transferidas para um recipiente e, em seguida, foram realizadas as medidas de viscosidade e pH;
- Os recipientes foram lacrados, identificados e embalados para envio ao laboratório para submissão aos ensaios de desempenho.

A Figura 4.12 demonstra o processo de produção do “PVOH” e das amostras das misturas quaternárias.

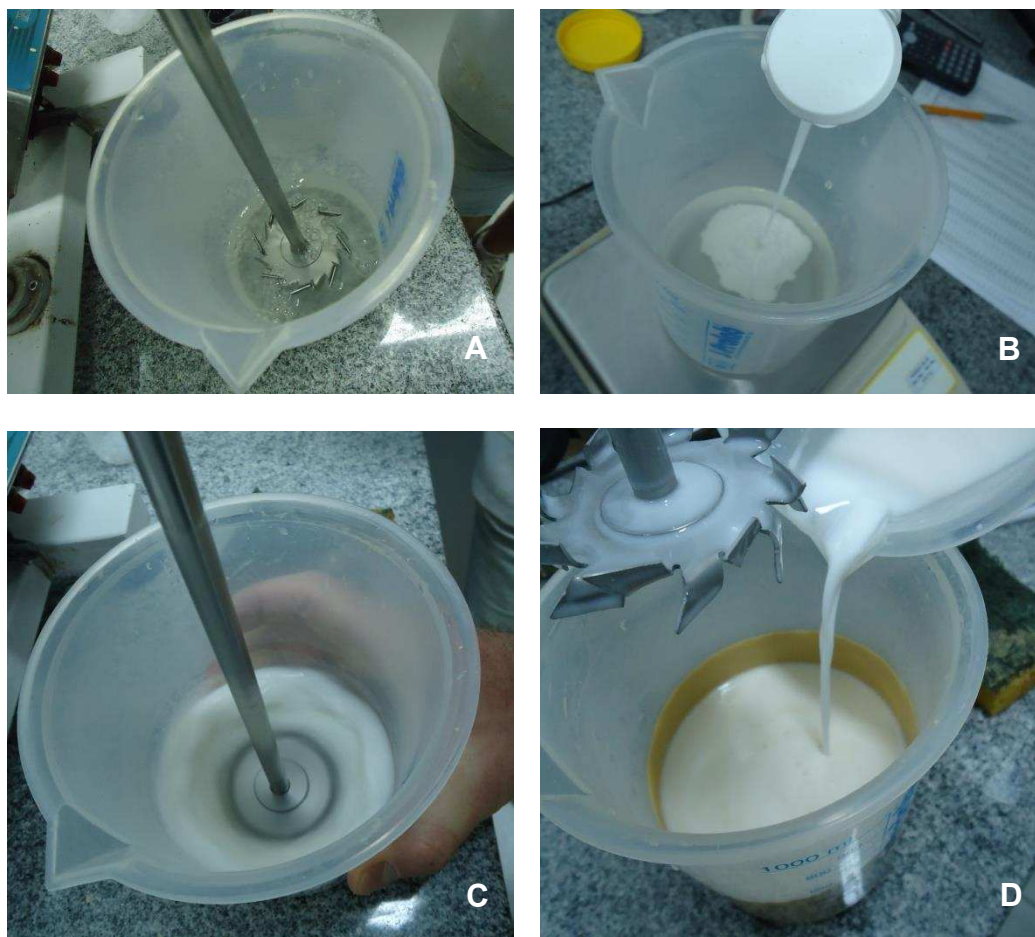


Figura 4.12 – Etapas do processo de produção de “PVOH”: A) Mistura da solução de NaOH com Álcool etílico e agitação; B) Adição de PVA; C) Agitação; D) Mistura com pigmento diluído e agitação.

#### 4.5. Viscosidade e pH

A viscosidade foi medida ao final da produção de cada amostra, com viscosímetro de *Brookfield* (Figura 4.13).

Foram realizadas três medições de viscosidade por amostra de tinta em intervalos de tempo definidos (5, 15 e 30 min), sendo adotado o resultado obtido na terceira medição. Os demais resultados serviram de comparativo para avaliar a estabilidade das suspensões.

O pH final de cada amostra foi medido com pHmetro com eletrodo de vidro, após a medição da viscosidade.

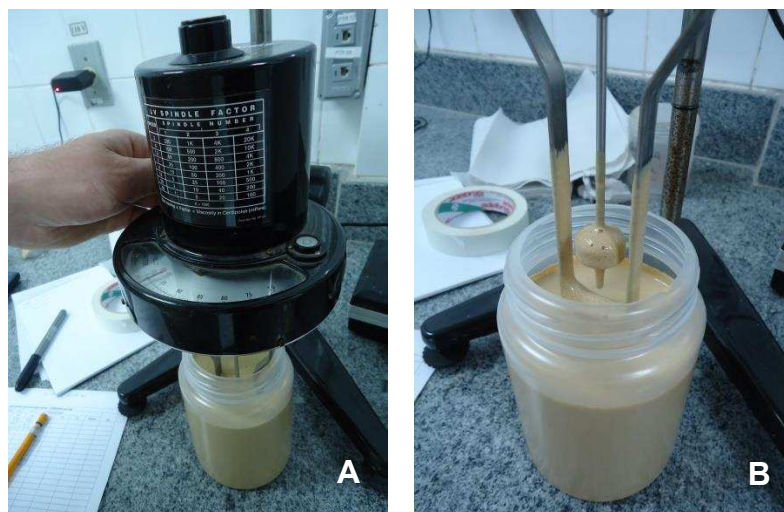


Figura 4.13 – A) Viscosímetro de *Brookfield*; B) Spindle nº 2 em detalhe.

O limite máximo definido para a viscosidade, de acordo com os ensaios preliminares, foi de 400 cP, valor que permitiu boas condições de aplicação das tintas.

Para o caso do pH, segundo Yamak (2013), o valor ótimo para as emulsões de Acetato de Vinila está compreendido entre 4,5 e 5,5. Portanto, o limite máximo de 5,5 foi adotado como referência neste trabalho.

#### **4.6. Ensaios de desempenho**

A ABNT NBR 15079: 2011 estabelece os requisitos e critérios mínimos para os três níveis de desempenho das tintas látex, quando utilizadas como acabamento em paredes, muros ou fachadas de edificações não industriais, bem como os requisitos mínimos para o menor nível de desempenho de uma tinta látex econômica e uma tinta látex Standard ou Premium.

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de acordo com os limites estabelecidos para tintas da categoria Látex Econômica. Por isso, serão avaliados os seguintes requisitos: Poder de cobertura de tinta seca (PCS),

Poder de cobertura de tinta úmida (PCU) e Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva (RAU).

Os ensaios foram realizados por laboratório credenciado pelo INMETRO, com recursos do projeto “Cores da Terra Pintando o Brasil”, financiado pela FINEP.

#### 4.6.1. Poder de cobertura de tinta seca

O método, determinado pela ABNT NBR 14942:2012 consiste na avaliação da área máxima, em metros quadrados por unidade de volume em litros ( $\text{m}^2/\text{L}$ ), para a qual a película de tinta seca apresente razão de contraste de 98,5%.

A razão de contraste, medida pelo espectrofotômetro, é o quociente entre as respectivas intensidades da luz refletidas pelas películas de tinta aplicadas sobre cartelas de cores preta e branca, levando-se em conta sempre o menor valor sobre o maior valor das intensidades.

#### 4.6.2. Poder de cobertura de tinta úmida

O método, determinado pela ABNT NBR 14943:2003, consiste na avaliação da razão de contraste determinada numa extensão de tinta imediatamente após a sua aplicação, em percentual.

#### 4.6.3. Resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva

O método, determinado pela ABNT NBR 15078:2004 consiste na avaliação da capacidade que uma película de tinta possui de resistir ao desgaste mecânico provocado por escovação.

Na Tabela 4.5 são apresentados os requisitos e os seus limites mínimos.

Tabela 4.5 – Limites mínimos dos requisitos de desempenho para tinta látex econômica. Adaptada ABNT NBR 15079:2011.

| Requisitos | Método de ensaio | Unidade           | Limites mínimos |
|------------|------------------|-------------------|-----------------|
| PCS        | NBR 14942        | m <sup>2</sup> /L | 4               |
| PCU        | NBR 14943        | %                 | 55              |
| RAU        | NBR 15078        | Ciclos            | 100             |

#### 4.7. Avaliação da estabilidade das suspensões

Este ensaio consistiu em medir a viscosidade das tintas em intervalos de tempo definidos, com o objetivo de verificar a ocorrência de variações, conforme Jesus (2000). A viscosidade foi medida 5, 15 e 30 min após a produção das tintas e foram consideradas como estáveis aquelas que apresentaram variações de até  $\pm 25$  cP entre a primeira e a terceira medida.

#### 4.8. Análise estatística

Após obtenção das respostas para os pontos dos delineamentos experimentais indicados nas Tabelas 4.2, 4.3 e 4.4, foram ajustados modelos polinomiais de mistura aos dados experimentais.

Primeiro, ajustou-se aos dados experimentais o modelo cúbico completo e em sequência os modelos de menor grau (modelo cúbico especial, quadrático e linear).

Os termos não significativos ( $p$ -valor  $> 0,05$ ), partindo dos de maior grau para os de menor grau, foram retirados, um a um, sendo realizada nova análise a cada termo retirado. E também recorreu-se ao coeficiente de determinação ( $R^2$ ), para verificar o ajustamento do modelo.

Todas as análises foram feitas no *software* estatístico *Minitab 16*, bem como os gráficos de frequência das respostas estimadas pelo modelo de mistura.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Características dos solos/pigmentos

#### 5.1.1. Características físicas

Os resultados da caracterização física realizada antes (S) e após (P) a dispersão mecânica estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resultados de análise granulométrica, densidade de partículas, argila dispersa em água, índices de dispersão e floculação e superfície específica de três solos coletados em Viçosa-MG: branco (B), amarelo (A) e vermelho (V) e de seus pigmentos obtidos a partir de dispersão mecânica e peneiramento.

| CARACTERIZAÇÃO FÍSICA                         |                |                |                |                |                |                |
|-----------------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Parâmetro                                     | B              |                | A              |                | V              |                |
|                                               | S              | P              | S              | P              | S              | P              |
| Areia grossa (dag/kg)                         | 1              | 0              | 1              | 0              | 13             | 0              |
| Areia fina (dag/kg)                           | 1              | 0              | 1              | 1              | 11             | 1              |
| Silte (dag/kg)                                | 26             | 27             | 40             | 45             | 6              | 15             |
| Argila (dag/kg)                               | 72             | 73             | 58             | 54             | 70             | 84             |
| Classe textural                               | Muito argilosa | Muito argilosa | Argila siltosa | Argila siltosa | Muito argilosa | Muito argilosa |
| Densidade de partículas (kg/dm <sup>3</sup> ) | 2,52           | 2,47           | 2,55           | 2,53           | 2,6            | 2,5            |
| Argila dispersa em água (%)                   | 20             | 28             | 1              | 1              | 1              | 2              |
| Índice de dispersão (%)                       | 20             | 38             | 1,72           | 1,85           | 1,19           | 2,85           |
| Índice de floculação (%)                      | 62             | 80             | 98,28          | 98,15          | 97,15          | 98,81          |
| Superfície específica (m <sup>2</sup> /g)     | 23,98          | 24,19          | 30,47          | 30,83          | 31,74          | 44,66          |

S: Solo; P: Pigmento

### 5.1.2. Características químicas

Os resultados da caracterização química realizada antes (S) e após (P) a dispersão mecânica estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados da caracterização química de três solos coletados em Viçosa-MG: branco (B), amarelo (A) e vermelho (V) e de seus pigmentos obtidos a partir de dispersão mecânica e peneiramento dos solos e dos pigmentos B, A e V.

| CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA                                 |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Parâmetro                                              | B    |      | A    |      | V    |      |
|                                                        | S    | P    | S    | P    | S    | P    |
| pH H <sub>2</sub> O                                    | 5,06 | 4,81 | 5,74 | 5,93 | 5,39 | 5,96 |
| pH KCl                                                 | 4,64 | 4,61 | 5,33 | 6,16 | 6,08 | 6,22 |
| P (mg/dm <sup>3</sup> )                                | 0,3  | 0,9  | 3,3  | 2,2  | 1,1  | 1,1  |
| K (mg/dm <sup>3</sup> )                                | 2    | 7    | 7    | 25   | 9    | 15   |
| Ca <sup>2+</sup> (mg/dm <sup>3</sup> )                 | 0    | 0,38 | 0    | 1,27 | 0    | 1    |
| Mg <sup>2+</sup> (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> ) | 0,01 | 0,08 | 0,22 | 0,21 | 0,05 | 0,2  |
| Al <sup>3+</sup> (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> ) | 1,3  | 0,88 | 0,1  | 0    | 0    | 0    |
| H + Al (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )           | 3,3  | 2,7  | 3,5  | 1,3  | 2,5  | 1,3  |
| SB (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )               | 0,02 | 0,48 | 0,24 | 1,54 | 0,5  | 1,24 |
| t (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )                | 1,32 | 1,36 | 0,34 | 1,54 | 0,5  | 1,24 |
| T (cmol <sub>c</sub> /dm <sup>3</sup> )                | 3,32 | 3,18 | 3,74 | 2,84 | 3    | 2,54 |
| V (%)                                                  | 0,6  | 15,1 | 6,4  | 54,2 | 16,7 | 48,8 |
| m (%)                                                  | 98,5 | 64,7 | 29,4 | 0    | 0    | 0    |
| MO (dag/kg)                                            | 1,15 | 1,01 | 0,38 | 0,38 | 0,13 | 0,38 |
| P-Rem (mg/L)                                           | 27,9 | 38,2 | 4,6  | 13,6 | 3,4  | 2,2  |

P: Fósforo disponível; K<sup>+</sup> Ca<sup>2+</sup> Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>: Bases trocáveis; H + Al: Acidez; SB: Soma das bases; t: CTC efetiva; T: CTC a pH 7,0; v: Percentagem de saturação por bases; m: Percentagem de saturação por Al<sup>3+</sup>; MO: Matéria orgânica; P-Rem: Fósforo remanescente. S: Solo; P: Pigmento.

O objetivo principal de realizar as caracterizações física e química foi comparar os efeitos da dispersão mecânica sobre as propriedades dos

materiais. Portanto, a discussão referente aos resultados das caracterizações está apresentada no item 5.4 – Dispersão mecânica.

### 5.1.3. Cor

De acordo com a Carta de Solos de Munsell (1975), o pigmento B apresentou matiz 10YR, valor 8 e croma 2; o pigmento A apresentou matiz 10YR, valor 7 e croma 8; e o pigmento V apresentou matiz 2,5YR, valor 5 e croma 8.

## 5.2. Viscosidade e pH

Os resultados das medidas de viscosidade e pH estão apresentados no APÊNDICE B e os resultados desejáveis para os dois requisitos estão indicados em negrito.

Os melhores resultados de viscosidade foram apresentados pelas misturas correspondentes ao pigmento A, com 58% das misturas dentro do limite máximo de 400 cP. As misturas correspondentes ao pigmento V apresentaram 38,7% e, as correspondentes ao pigmento B, 6,45%.

As misturas correspondentes ao pigmento B foram aquelas que mais apresentaram pHs dentro da faixa ideal (93,55%). As correspondentes aos pigmentos A e V apresentaram, respectivamente, 19,35% e 22,6%.

## 5.3. Estabilidade das suspensões

Os resultados das três medidas de viscosidade realizadas estão apresentados no APÊNDICE C. Os resultados correspondentes à terceira medida estão indicados em negrito.

Uma avaliação geral dos resultados indica que em nenhuma das misturas a viscosidade manteve-se estável entre as medidas, e que houve uma tendência geral de aumento da viscosidade para as três Séries.

Tal comportamento é típico dos fluidos não-newtonianos ou pseudoplásticos, que diminuem a sua viscosidade quando submetidos a esforços de cisalhamento (SANTOS, 1975). No caso em questão, a viscosidade apresentou-se baixa quando medida imediatamente após a produção das tintas – submissão à esforços de cisalhamento – e, logo em seguida, apresentou valores mais elevados (tixotropia).

As misturas correspondentes ao pigmento A foram aquelas que se mantiveram mais estáveis, com 48,4% das misturas com variações das viscosidades de até  $\pm 25$  cP, seguidas de B e V com, respectivamente, 30% e 36,65%.

Segundo Santos (1975), as suspensões caulíníticas apresentam maior tendência para a tixotropia – fenômeno no qual um coloide muda a sua viscosidade, seu estado de sol para gel ou vice-versa – quanto maior for o grau de anisotropia das partículas constituintes. E, partículas de cargas opostas às das caulinitas, que possam formar pontes de ligação entre elas, como os óxidos e hidróxidos de alumínio e ferro, aumentam a tendência à maior tixotropia.

A variabilidade nas medições de viscosidade de tintas está em geral associada a deficiências no controle de temperatura, possíveis perdas de solvente, e principalmente comparação de amostras com diferentes histórias de cisalhamento (ADAMI, 2002).

Para o caso das tintas produzidas com pigmentos de solos, dada a não padronização de tamanho e forma de partículas, a taxa e a tensão de cisalhamento são variáveis, o que promove a instabilidade da viscosidade.

No entanto, pode-se afirmar que as resinas PVA e “PVOH” incrementaram a estabilidade das suspensões de pigmentos, agindo como emulsificantes. Ao elevar a viscosidade das misturas, as resinas diminuíram as colisões entre partículas e retardaram a floculação e a sedimentação, o que é desejável para o caso das tintas.

#### 5.4. Dispersão mecânica

A Figura 5.1 apresenta o comportamento dos solos submetidos à dispersão com haste helicoidal e com o disco *Cowles* adaptado.

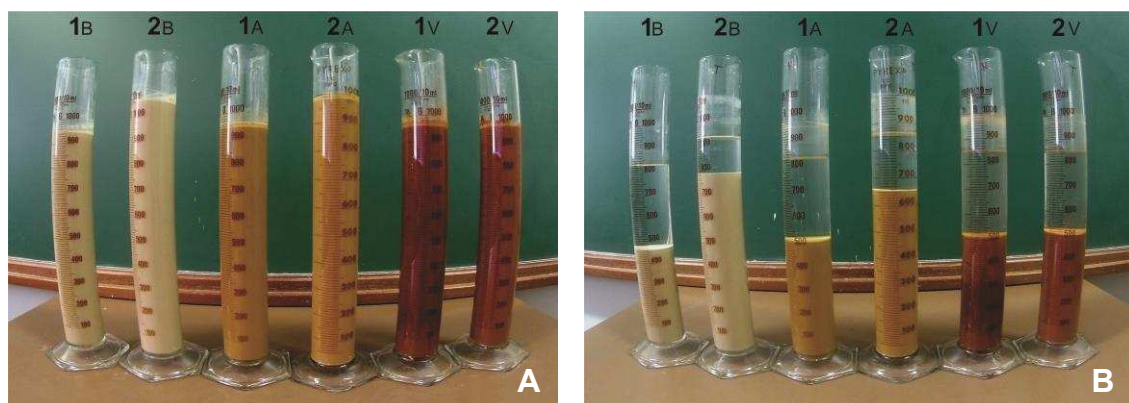


Figura 5.1 Colunas de pigmentos de três solos coletados no município de Viçosa-MG: branco(B), amarelo (A) e vermelho (V), dispersos em água utilizando dois métodos mecânicos: 1- dispersor helicoidal; 2- disco *Cowles* aperfeiçoado, nos tempos: I – imediatamente após a dispersão e II – 30 dias após a dispersão.

O número 1 corresponde ao Método 1 – dispersão com haste helicoidal e o número 2 corresponde ao Método 2 – dispersão com disco *Cowles* adaptado; e as letras B, A e V aos respectivos solos estudados.

Imediatamente após a dispersão mecânica, perceberam-se as diferenças de altura das colunas de material disperso. Aquelas correspondentes ao Método 2 (2B e 2A) apresentaram alturas maiores que das demais, com exceção do 2V. Após 30 dias houve a decantação do material, mas foi mantida a situação inicial, de colunas mais altas para 2B e 2A e mesmas alturas para os demais. Também se percebeu que, para 2B, a altura da coluna foi maior que para 2A e 2V.

Os resultados das caracterizações física e química indicam que, após o processo de dispersão mecânica com disco *Cowles* e peneiramento com tecido de nylon com abertura de 80 mesh, ocorreram incrementos da Capacidade de

Troca Catiônica (CTC) e da superfície específica, eliminação total da fração areia grossa e quase total da fração areia fina, incremento da fração silte e incremento da fração argila para B e V.

Os resultados indicaram que, com o disco Cow/es, foi possível promover a dispersão do material, o que é desejável para a produção de tintas. No entanto, apenas com a dispersão mecânica não se obteve a estabilidade desejada, devido à tendência do material à floculação, que diminui gradualmente de V para B.

### **5.5. Desempenho**

Nos APÊNDICES D1, D2 e D3 estão apresentados os resultados de PCS, PCU e RAU obtidos. Os resultados favoráveis estão indicados em negrito.

Uma avaliação geral dos resultados obtidos indicou que o limite estabelecido para o PCS foi alcançado pela maioria das misturas; o limite mínimo para o PCU foi alcançado apenas pela mistura ternária correspondente ao pigmento V; e o limite mínimo para a RAU foi alcançado em todas as misturas, mas em um número reduzido de amostras.

As dificuldades encontradas para atender aos limites dos requisitos de desempenho estabelecidos pela ABNT se devem ao caráter restritivo do experimento, ou seja, para pequenas variações de consumo dos componentes, as respostas se alteram significativamente. Dado o caráter exploratório deste trabalho, tal situação é desejável, pois o que se busca é compreender a influência de cada componente sobre o desempenho e assim poder indicar as formulações mais adequadas.

Porém, as próprias normas apresentam lacunas e impõem restrições a este estudo:

- As normas apresentam métodos de ensaio indicados para tintas látex nas cores claras, mas não existem normas indicadas para cores escuras;
- A razão prática de se realizar o ensaio do Poder de Cobertura da Tinta Úmida não é mencionada pela norma referente, o que limita a compreensão das respostas obtidas;
- Os pigmentos utilizados neste estudo não apresentam padrão de tamanho, forma e composição, o que difere daqueles utilizados pela indústria.

## **5.6. Modelos de mistura**

A seguir estão apresentados os modelos de mistura referentes aos requisitos Viscosidade, pH, Poder de Cobertura da Tinta Seca (PCS), Poder de Cobertura da Tinta Úmida (PCU) e Resistência à Abrasão Úmida sem Pasta Abrasiva (RAU).

Os fatores estudados foram a água (X), a solução de NaOH (Y), o PVA (Z) e o álcool (W). O fator pigmento foi fixado para a realização deste estudo, ou seja, não apresenta variações, conforme a Tabela 4.1. Portanto, ao se apresentar as equações de regressão referentes às misturas nas quais os requisitos foram influenciados pelos fatores, o fator pigmento não aparece, pois não é uma fonte de variações.

### **5.1.1. Viscosidade**

A Tabela 5.3 a seguir apresenta as equações de regressão correspondentes às misturas em que a viscosidade foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos fatores estudados.

Tabela 5.3 – Equações de regressão

| Mistura     | Pigmento | Equação de regressão                                                        | R <sup>2</sup> |
|-------------|----------|-----------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Ternária    | V        | $\hat{y} = 193x - 16455976y + 1356z + 16638990xy + 16672841yz$              | 0,7            |
| Quaternária | B        | $\hat{y} = -3747x - 108833y + 57128z + 4043w - 2405879yz - 77968zw$         | 0,97           |
|             | A        | $\hat{y} = 3305x + 7357y - 101830z + 7057w + 135977xz - 28976xw + 120546zw$ | 0,87           |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

### Pigmento V – Misturas ternárias

A mistura ternária correspondente ao pigmento V foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos três fatores estudados, apresentando média de 546,07 cP e limites inferior e superior iguais a 207,5 cP e 860 cP, respectivamente.

O Gráfico 5.10 a seguir apresenta as distribuições de frequência da viscosidade para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

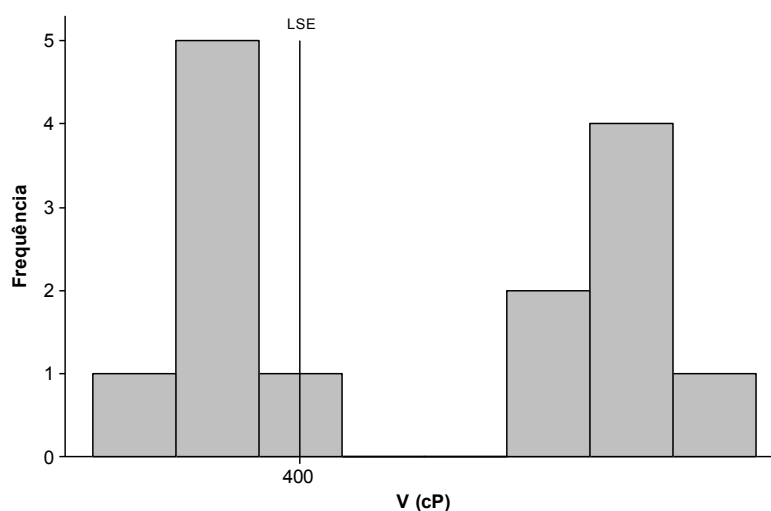


Gráfico 5.10 – Distribuição de frequência da viscosidade para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

50% das misturas apresentaram viscosidades iguais ou inferiores ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.4, onde estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e, em negrito, aquelas que apresentaram viscosidade  $\leq 400$  cP.

Tabela 5.4 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e respectivas viscosidades.

| Mistura  | X (%)       | Y (%)       | Z (%)       | Viscosidade (cP) |
|----------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| <b>1</b> | <b>82,5</b> | <b>0</b>    | <b>17,5</b> | <b>397,5</b>     |
| <b>2</b> | <b>80</b>   | <b>0</b>    | <b>20</b>   | <b>280</b>       |
| <b>3</b> | <b>90</b>   | <b>0</b>    | <b>10</b>   | <b>340</b>       |
| <b>4</b> | <b>87,5</b> | <b>0</b>    | <b>12,5</b> | <b>250</b>       |
| <b>5</b> | <b>85</b>   | <b>0</b>    | <b>15</b>   | <b>207,5</b>     |
| 6        | 86,5        | 0,3         | 13,3        | 860              |
| <b>7</b> | <b>90</b>   | <b>0</b>    | <b>10</b>   | <b>280</b>       |
| <b>8</b> | <b>86,3</b> | <b>0,11</b> | <b>12,7</b> | <b>310</b>       |
| 9        | 81,6        | 0,8         | 17,7        | 840              |
| 10       | 88,3        | 0,5         | 11,2        | 840              |
| 11       | 83,6        | 0,11        | 15,3        | 720              |
| 12       | 79,7        | 0,3         | 20          | 780              |
| 13       | 82,4        | 0           | 17,7        | 740              |
| 14       | 79,2        | 0,8         | 20          | 800              |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

Dado que 50% das misturas estudadas apresentaram viscosidade dentro do limite especificado, compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para obter viscosidades  $\leq 400$  cP, para que a mistura ternária correspondente ao pigmento V apresente viscosidade  $\leq 400$  cP são necessários níveis mais altos do fator Y e mais baixas dos fatores X e Z. Porém, Y interage sinergicamente com X e Z, o que demonstra um comportamento diferenciado de Y dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de Y sobre a mistura é negativo, mas, indiretamente, o seu efeito é positivo via X e Z. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os três componentes.

Verifica-se que o nível do fator Y deve tender ao limite mínimo de 0%, enquanto os níveis dos fatores X e Z podem variar dentro dos limites previamente estabelecidos. Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 5 como referência, por ter apresentado o menor valor de viscosidade.

### Pigmento B – Misturas quaternárias

A mistura quaternária correspondente ao pigmento B foi influenciada ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 2227,7 cP e limites inferior e superior iguais a 275 cP e 5800 cP, respectivamente.

O Gráfico 5.1 a seguir apresenta as distribuições de frequência da viscosidade para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

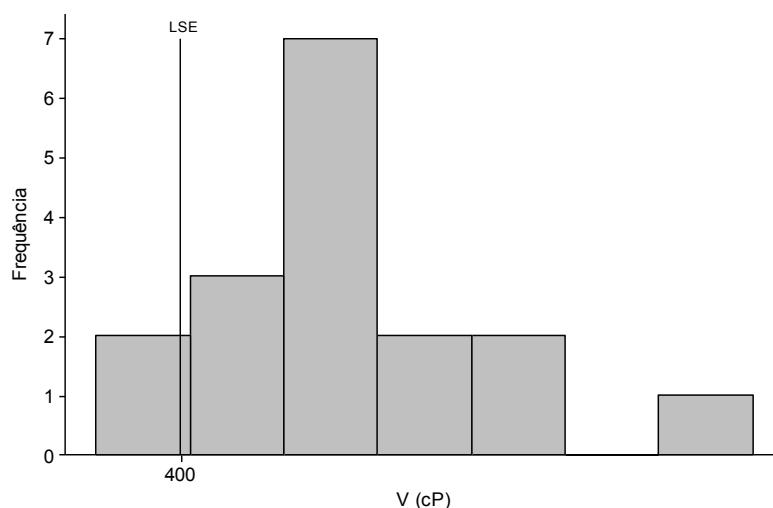


Gráfico 5.1 – Distribuição de frequência da viscosidade para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

11% das misturas apresentaram viscosidades iguais ou inferiores ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.5, onde estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e, em negrito, aquelas que apresentaram viscosidade  $\leq 400$  cP.

Tabela 5.5 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e respectivas viscosidades.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)      | Z (%)    | W (%)       | Viscosidade (cP) |
|-----------|-------------|------------|----------|-------------|------------------|
| 1         | 32,5        | 0          | 18,1     | 49,4        | 4000             |
| 2         | 56,7        | 0,6        | 18,1     | 24,7        | 2400             |
| 3         | 57,6        | 0          | 9        | 33,4        | 2100             |
| 4         | 44,3        | 0,1        | 11,3     | 44,3        | 2100             |
| 5         | 32          | 0,6        | 18,1     | 49,4        | 990              |
| 6         | 56,7        | 0          | 18,1     | 25,2        | 5800             |
| 7         | 39,5        | 0,4        | 15,8     | 44,3        | 2400             |
| <b>8</b>  | <b>41</b>   | <b>0,6</b> | <b>9</b> | <b>49,4</b> | <b>275</b>       |
| 9         | 51,8        | 0,1        | 15,8     | 32,2        | 3800             |
| 10        | 52,2        | 0,1        | 11,3     | 36,3        | 2100             |
| 11        | 52,2        | 0,4        | 11,3     | 36,1        | 615              |
| <b>12</b> | <b>57,5</b> | <b>0,6</b> | <b>9</b> | <b>32,9</b> | <b>390</b>       |
| 13        | 51,8        | 0,4        | 15,8     | 31,9        | 2500             |
| 14        | 46,9        | 0,3        | 13,6     | 39,2        | 2200             |
| 15        | 41,6        | 0          | 9        | 49,4        | 2200             |
| 16        | 39,7        | 0,1        | 15,8     | 44,3        | 3000             |
| 17        | 44          | 0,4        | 11,3     | 44,3        | 1000             |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

Dado que apenas duas das misturas estudadas apresentaram viscosidade dentro do limite especificado (Misturas 8 e 12), compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para obter viscosidades  $\leq 400$  cP, são necessários níveis mais altos dos fatores X e Y, e mais baixos dos fatores Z e W. Porém, Z interage antagonicamente com Y e W, o que demonstra um comportamento diferenciado de Z dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de Z sobre a mistura é positivo, mas, indiretamente, o seu efeito é negativo via Y e W. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os quatro fatores.

Verifica-se que os níveis dos fatores Y e Z das misturas 8 e 12 são os mesmos e correspondem, respectivamente, ao limite máximo do fator Y e ao limite mínimo do fator Z. Ao fixar-se os limites de Y e Z em 0,6% e 9%,

respectivamente, e variar-se os níveis do fator X entre 41% e 57,5% e os níveis do fator W entre 32,9% e 49,4%, considerando o somatório dos quatro fatores sempre igual a um, obtém-se viscosidades  $\leq 400$  cP em todos os casos.

Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 8 como referência, por ter apresentado o menor valor de viscosidade.

#### Pigmento A – Misturas quaternárias

A mistura quaternária correspondente ao pigmento A foi influenciada ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 270,7 cP e limites inferior e superior iguais a 170 cP e 540 cP, respectivamente.

O Gráfico 2 a seguir apresenta as distribuições de frequência da viscosidade para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A.

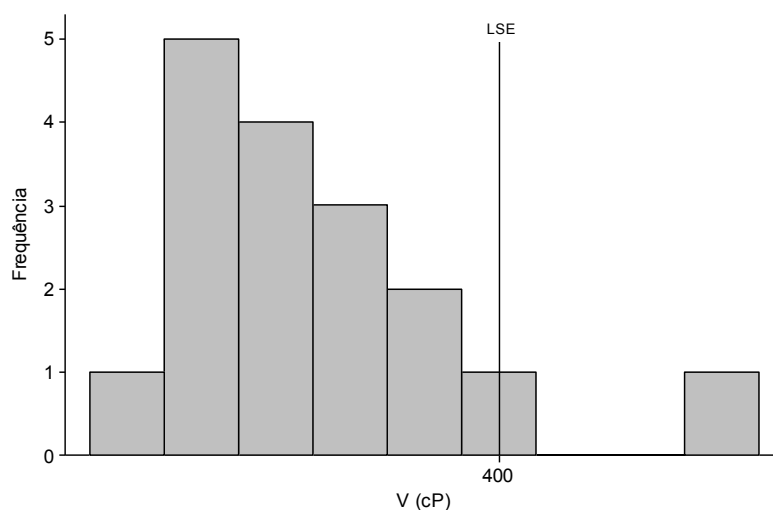


Gráfico 5.2 – Distribuição de frequência da viscosidade para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A.

94% das misturas apresentaram viscosidades iguais ou inferiores ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.6, onde estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e, em **negrito**, aquelas que apresentaram viscosidade  $\leq 400$  cP.

Tabela 5.6 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e respectivas viscosidades.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)       | Z (%)       | W (%)       | Viscosidade (cP) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------------|
| <b>1</b>  | <b>57,1</b> | <b>0,11</b> | <b>9</b>    | <b>32,7</b> | <b>205</b>       |
| <b>2</b>  | <b>31,8</b> | <b>0,11</b> | <b>18</b>   | <b>49,1</b> | <b>225</b>       |
| 3         | 56,5        | 0           | 18          | 25,5        | 540              |
| <b>4</b>  | <b>44,4</b> | <b>0,3</b>  | <b>11,2</b> | <b>44,1</b> | <b>277,5</b>     |
| <b>5</b>  | <b>52</b>   | <b>0,9</b>  | <b>11,2</b> | <b>35,9</b> | <b>310</b>       |
| <b>6</b>  | <b>51,6</b> | <b>0,9</b>  | <b>15,7</b> | <b>31,8</b> | <b>355</b>       |
| <b>7</b>  | <b>56,3</b> | <b>0,11</b> | <b>18</b>   | <b>24,6</b> | <b>420</b>       |
| <b>8</b>  | <b>40,8</b> | <b>0,11</b> | <b>9</b>    | <b>49,1</b> | <b>230</b>       |
| <b>9</b>  | <b>43,8</b> | <b>0,9</b>  | <b>11,2</b> | <b>44,1</b> | <b>290</b>       |
| <b>10</b> | <b>57,3</b> | <b>0</b>    | <b>9</b>    | <b>33,7</b> | <b>195</b>       |
| <b>11</b> | <b>51,7</b> | <b>0,3</b>  | <b>15,7</b> | <b>32,3</b> | <b>350</b>       |
| <b>12</b> | <b>41,9</b> | <b>0</b>    | <b>9</b>    | <b>49,1</b> | <b>175</b>       |
| <b>13</b> | <b>39,9</b> | <b>0,3</b>  | <b>15,7</b> | <b>44,1</b> | <b>195</b>       |
| <b>14</b> | <b>52,1</b> | <b>0,3</b>  | <b>11,2</b> | <b>36,4</b> | <b>235</b>       |
| <b>15</b> | <b>32,9</b> | <b>0</b>    | <b>18</b>   | <b>49,1</b> | <b>230</b>       |
| <b>16</b> | <b>46,8</b> | <b>0,6</b>  | <b>13,5</b> | <b>39,1</b> | <b>200</b>       |
| <b>17</b> | <b>39,3</b> | <b>0,9</b>  | <b>15,7</b> | <b>44,1</b> | <b>170</b>       |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

A análise da equação de regressão indica que, para obter viscosidades  $\leq 400$  cP, são necessários níveis mais baixos dos fatores X, Y e W, e mais altos do fator Z. Porém, X interage sinergicamente com Z e antagonicamente com W; e Z interage sinergicamente com W, o que demonstra um comportamento diferenciado de X e Z dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de X sobre a mistura é negativo, mas, indiretamente, o seu efeito é positivo via Z e W. Já o efeito direto de Z sobre a mistura é negativo, mas, indiretamente, o seu efeito é positivo via W e X.

Dado que a maioria (94%) das misturas estudadas apresentaram viscosidade dentro do limite especificado, compreende-se que os limites definidos para os fatores atenderam satisfatoriamente, não demandando alterações. Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 17 como referência, por ter apresentado o menor valor de viscosidade.

#### 5.1.1.1. Considerações acerca da viscosidade

O controle da viscosidade depende de todos os fatores estudados. Níveis mais elevados do fator X (água) promovem a diluição e, logo, a diminuição da viscosidade; Níveis de Y (solução de NaOH) inferiores ou superiores ao limite especificado pelo ensaio de defloculação para cada pigmento promovem o aumento da viscosidade, por incrementar as forças de atração entre partículas, acarretando a floculação (SANTOS, 1975); Níveis mais elevados do fator Z (PVA) tendem a aumentar a viscosidade, dado que a resina possui alta viscosidade; e, níveis mais elevados do fator W (álcool) promovem a diluição e, logo, a diminuição da viscosidade. No entanto, a sua habilidade de solvatação é menor que a de X (água), dada a sua menor constante dielétrica ( $\epsilon_{\text{água}} = 78,3$ ;  $\epsilon_{\text{álcool}} = 24,3$ ) (COSTA et al., 2011).

O equilíbrio da viscosidade depende das interações entre os fatores. Percebeu-se que, nas misturas em que os níveis de X foram baixos, os níveis de Y e W tenderam a ser elevados e vice-versa. E, nas misturas em que os níveis de X foram elevados, os níveis de Z tenderam a ser baixos e vice-versa.

Portanto, percebeu-se que a viscosidade é controlada, principalmente, pelo fator X (água). Tal situação está relacionada à capacidade que cada pigmento possui de absorver água. Para o pigmento A, em que a média das viscosidades foi de 270,7 cP, percebe-se que os níveis do fator X foram adequados. Por outro lado, as médias das viscosidades para os pigmentos B e V foram de 2227,7 cP e 546,07 cP, respectivamente, o que indica que os níveis do fator X devem ser elevados para diminuir as médias de viscosidade.

#### 5.1.2. pH

A Tabela 5.7 a seguir apresenta as equações de regressão correspondentes às misturas em que o pH foi influenciado (p-valor < 0,05) pelos fatores estudados.

Tabela 5.7 – Equações de regressão

| Mistura     | Pigmento | Equação de regressão                                                     | R²   |
|-------------|----------|--------------------------------------------------------------------------|------|
| Ternária    | B        | $\hat{y} = 4,3x - 531,5y + 2,6z + 904,4xy$                               | 0,97 |
|             | A        | $\hat{y} = 5,915x + 187,831y + 3,004z$                                   | 0,93 |
|             | V        | $\hat{y} = 5,067x + 199,991y + 8,076z$                                   | 0,86 |
| Quaternária | B        | $\hat{y} = 4,3x - 462,4y + 3z + 4,3w + 708,3xy + 1027yw$                 | 0,98 |
|             | A        | $\hat{y} = 5,583x + 201,843y + 3,014z + 6,658w$                          | 0,87 |
|             | V        | $\hat{y} = 1,68x - 11,23y - 6,48z - 6,45w + 304,3xy + 30,32xw + 62,06zw$ | 0,92 |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

### Pigmento B – Misturas ternárias

A mistura ternária correspondente ao pigmento B foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos três fatores estudados, apresentando média de 4,52 e limites inferior e superior iguais a 3,9 e 5,9, respectivamente.

O Gráfico 5.3 a seguir apresenta as distribuições de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.

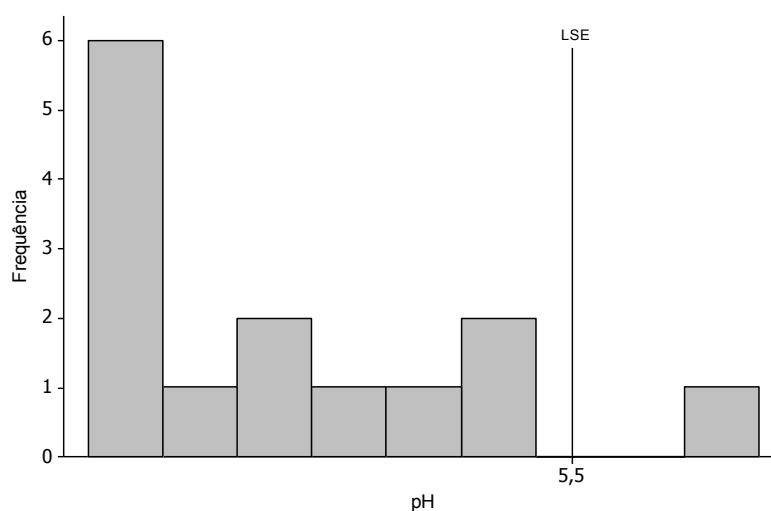


Gráfico 5.3 – Distribuição de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.

93% das misturas apresentaram pHs iguais ou inferiores ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.8, onde estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B e, em **negrito**, aquelas que apresentaram  $\text{pH} \leq 5,5$ .

Tabela 5.8 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento B e respectivos pHs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)      | Z (%)       | pH         |
|-----------|-------------|------------|-------------|------------|
| <b>1</b>  | <b>87,5</b> | <b>0</b>   | <b>12,5</b> | <b>4,2</b> |
| <b>2</b>  | <b>80</b>   | <b>0</b>   | <b>20</b>   | <b>3,9</b> |
| <b>3</b>  | <b>85</b>   | <b>0</b>   | <b>15</b>   | <b>4</b>   |
| <b>4</b>  | <b>90</b>   | <b>0</b>   | <b>10</b>   | <b>4,1</b> |
| <b>5</b>  | <b>82,5</b> | <b>0</b>   | <b>17,5</b> | <b>3,9</b> |
| <b>6</b>  | <b>89,4</b> | <b>0</b>   | <b>10,6</b> | <b>4,1</b> |
| <b>7</b>  | <b>84,5</b> | <b>0,3</b> | <b>15,2</b> | <b>4,9</b> |
| <b>8</b>  | <b>82</b>   | <b>0,5</b> | <b>17,6</b> | <b>4,8</b> |
| <b>9</b>  | <b>82,3</b> | <b>0,2</b> | <b>17,6</b> | <b>4,4</b> |
| <b>10</b> | <b>87</b>   | <b>0,2</b> | <b>12,9</b> | <b>4,6</b> |
| <b>11</b> | <b>79,4</b> | <b>0,6</b> | <b>20</b>   | <b>5,2</b> |
| <b>12</b> | <b>80</b>   | <b>0</b>   | <b>20</b>   | <b>4,1</b> |
| <b>13</b> | <b>87</b>   | <b>0,5</b> | <b>12,6</b> | <b>5,2</b> |
| 14        | 89,4        | 0,6        | 10          | 5,9        |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

A análise da equação de regressão indica que, para  $\text{pH} \leq 5,5$ , são necessários níveis menores dos fatores X e Z e maiores do fator Y. Porém, Y interage sinergicamente com X, o que demonstra um comportamento diferenciado de Y dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de Y sobre a mistura é negativo, mas, indiretamente, o seu efeito é positivo via X. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os três fatores.

Dado que a maioria (93%) das misturas estudadas apresentaram pH dentro do limite especificado, compreende-se que os limites definidos para os fatores atenderam satisfatoriamente, não demandando alterações.

Recomenda-se, para fins práticos, adotar as Misturas 2 e 5 como referência, por terem apresentado os menores valores de pH.

#### Pigmento A – Misturas ternárias

A mistura ternária correspondente ao pigmento A foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos três fatores estudados, apresentando média de 6,2 e limites inferior e superior iguais a 5,33 e 7,98, respectivamente.

O Gráfico 5.4 a seguir apresenta as distribuições de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.

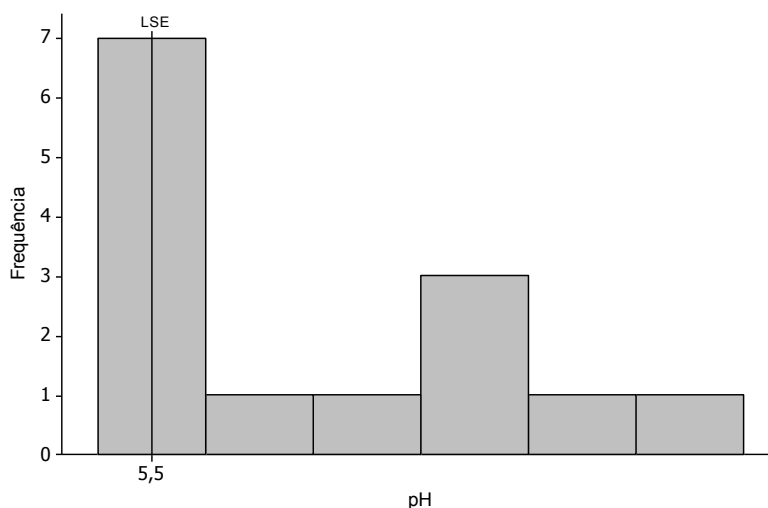


Gráfico 5.4 – Distribuição de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.

35% das misturas apresentaram pHs iguais ou inferiores ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.9, onde estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A e, em negrito, aquelas que apresentaram  $\text{pH} \leq 5,5$ .

Tabela 5.9 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento A e respectivos pHs.

| Mistura  | X (%)       | Y (%)    | Z (%)       | pH          |
|----------|-------------|----------|-------------|-------------|
| <b>1</b> | <b>82,5</b> | <b>0</b> | <b>17,5</b> | <b>5,33</b> |
| <b>2</b> | <b>80</b>   | <b>0</b> | <b>20</b>   | <b>5,35</b> |
| <b>3</b> | <b>90</b>   | <b>0</b> | <b>10</b>   | <b>5,43</b> |
| <b>4</b> | <b>87,5</b> | <b>0</b> | <b>12,5</b> | <b>5,39</b> |
| <b>5</b> | <b>85</b>   | <b>0</b> | <b>15</b>   | <b>5,34</b> |
| 6        | 86,4        | 0,3      | 13,3        | 6,6         |
| 7        | 88,7        | 0,13     | 10          | 7,98        |
| 8        | 86,4        | 0,9      | 12,7        | 7,21        |
| 9        | 81,4        | 0,9      | 17,7        | 6,77        |
| 10       | 88,8        | 0        | 11,2        | 5,53        |
| 11       | 84,1        | 0,6      | 15,3        | 7,12        |
| 12       | 78,7        | 0,13     | 20          | 7,56        |
| 13       | 82          | 0,3      | 17,7        | 5,78        |
| 14       | 80          | 0        | 20          | 5,57        |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

Dado que apenas cinco das misturas estudadas apresentaram pH dentro do limite especificado, compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para obter  $\text{pHs} \leq 5,5$ , são necessários níveis menores do fator Y, e níveis complementares dos fatores X e Z.

Nas misturas em que o pH apresentou valores aproximados ao LSE, o nível do fator Y tendeu a 0%. Fixando-se em 0% o nível do fator Y e variando-se os níveis de X entre 80% e 90% e os de Z entre 10% e 20%, considerando o somatório dos três fatores sempre igual a um, obtém-se  $\text{pHs} \leq 5,5$  em todos os casos.

Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 1 como referência, por terem apresentado o menor valores de pH.

### Pigmento V – Misturas ternárias

A mistura ternária correspondente ao pigmento V foi influenciada ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelos três fatores estudados, apresentando média de 6,18 e limites inferior e superior iguais a 5,13 e 7,60, respectivamente.

O Gráfico 5.5 a seguir apresenta as distribuições de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

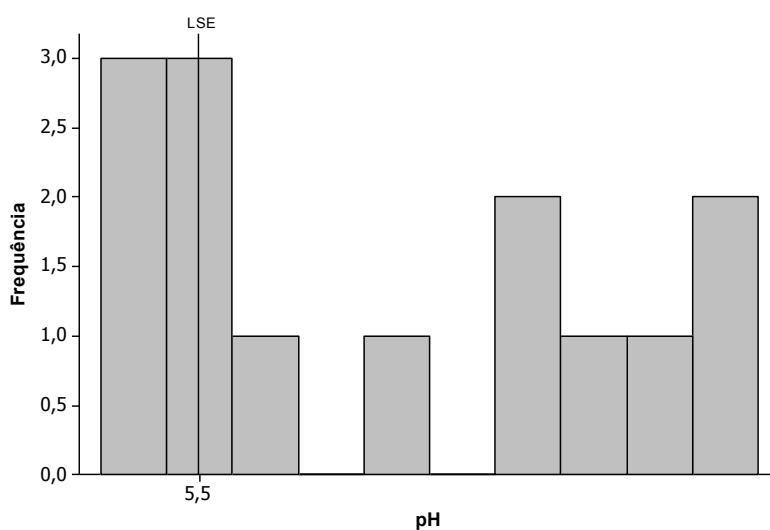


Gráfico 5.5 – Distribuição de frequência do pH para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

43% das misturas apresentaram pHs iguais ou inferiores ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.10, onde estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e, em negrito, aquelas que apresentaram  $\text{pH} \leq 5,5$ .

Tabela 5.10 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e respectivos pHs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)    | Z (%)       | pH          |
|-----------|-------------|----------|-------------|-------------|
| 1         | 82,5        | 0        | 17,5        | 6,25        |
| <b>2</b>  | <b>80</b>   | <b>0</b> | <b>20</b>   | <b>5,5</b>  |
| <b>3</b>  | <b>90</b>   | <b>0</b> | <b>10</b>   | <b>5,29</b> |
| <b>4</b>  | <b>87,5</b> | <b>0</b> | <b>12,5</b> | <b>5,19</b> |
| <b>5</b>  | <b>85</b>   | <b>0</b> | <b>15</b>   | <b>5,13</b> |
| 6         | 86,5        | 0,3      | 13,3        | 5,68        |
| <b>7</b>  | <b>90</b>   | <b>0</b> | <b>10</b>   | <b>5,5</b>  |
| 8         | 86,3        | 0,11     | 12,7        | 7,45        |
| 9         | 81,6        | 0,8      | 17,7        | 7,18        |
| 10        | 88,3        | 0,5      | 11,2        | 6,9         |
| 11        | 83,6        | 0,11     | 15,3        | 7,6         |
| 12        | 79,7        | 0,3      | 20          | 6,63        |
| <b>13</b> | <b>82,4</b> | <b>0</b> | <b>17,7</b> | <b>5,43</b> |
| 14        | 79,2        | 0,8      | 20          | 6,82        |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

Dado que apenas seis das misturas estudadas apresentaram pH dentro do limite especificado, compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para obter  $\text{pHs} \leq 5,5$ , são necessários níveis menores do fator Y, e níveis complementares dos fatores X e Z.

Nas misturas em que o pH apresentou valores aproximados ao LSE, o nível do fator Y tendeu a 0%. Fixando-se em 0% o nível do fator Y e variando-se os níveis de X entre 80% e 90% e os de Z entre 10% e 20%, considerando o somatório dos três fatores sempre igual a um, obtém-se  $\text{pHs} \leq 5,5$  em todos os casos.

Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 5 como referência, por terem apresentado o menor valores de pH.

## Pigmento B – Misturas quaternárias

A mistura quaternária correspondente ao pigmento B foi influenciada ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 4,87 e limites inferior e superior iguais a 4,1 e 6,1, respectivamente.

O Gráfico 5.6 a seguir apresenta as distribuições de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

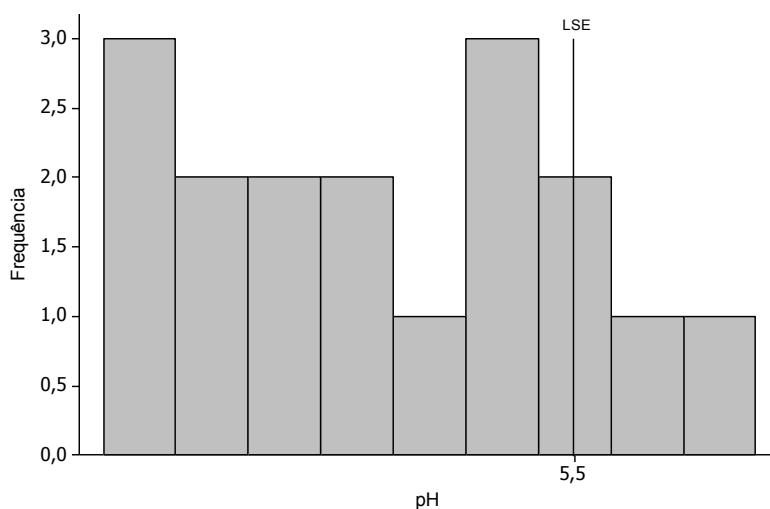


Gráfico 5.6 – Distribuição de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

82% das misturas apresentaram pHs iguais ou inferiores ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.11, onde estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e, em **negrito**, aquelas que apresentaram  $\text{pH} \leq 5,5$ .

Tabela 5.11 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e respectivos pHs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)      | Z (%)       | W (%)       | pH         |
|-----------|-------------|------------|-------------|-------------|------------|
| <b>1</b>  | <b>32,5</b> | <b>0</b>   | <b>18,1</b> | <b>49,4</b> | <b>4,1</b> |
| <b>2</b>  | <b>56,7</b> | <b>0,6</b> | <b>18,1</b> | <b>24,7</b> | <b>5,2</b> |
| <b>3</b>  | <b>57,6</b> | <b>0</b>   | <b>9</b>    | <b>33,4</b> | <b>4,2</b> |
| <b>4</b>  | <b>44,3</b> | <b>0,1</b> | <b>11,3</b> | <b>44,3</b> | <b>4,6</b> |
| 5         | 32          | 0,6        | 18,1        | 49,4        | 5,6        |
| <b>6</b>  | <b>56,7</b> | <b>0</b>   | <b>18,1</b> | <b>25,2</b> | <b>4,1</b> |
| <b>7</b>  | <b>39,5</b> | <b>0,4</b> | <b>15,8</b> | <b>44,3</b> | <b>5,2</b> |
| 8         | 41          | 0,6        | 9           | 49,4        | 6,1        |
| <b>9</b>  | <b>51,8</b> | <b>0,1</b> | <b>15,8</b> | <b>32,2</b> | <b>4,2</b> |
| <b>10</b> | <b>52,2</b> | <b>0,1</b> | <b>11,3</b> | <b>36,3</b> | <b>4,7</b> |
| <b>11</b> | <b>52,2</b> | <b>0,4</b> | <b>11,3</b> | <b>36,1</b> | <b>5,2</b> |
| 12        | 57,5        | 0,6        | 9           | 32,9        | 5,8        |
| <b>13</b> | <b>51,8</b> | <b>0,4</b> | <b>15,8</b> | <b>31,9</b> | <b>5</b>   |
| <b>14</b> | <b>46,9</b> | <b>0,3</b> | <b>13,6</b> | <b>39,2</b> | <b>4,8</b> |
| <b>15</b> | <b>41,6</b> | <b>0</b>   | <b>9</b>    | <b>49,4</b> | <b>4,1</b> |
| <b>16</b> | <b>39,7</b> | <b>0,1</b> | <b>15,8</b> | <b>44,3</b> | <b>4,5</b> |
| <b>17</b> | <b>44</b>   | <b>0,4</b> | <b>11,3</b> | <b>44,3</b> | <b>5,4</b> |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

A análise da equação de regressão indica que, para  $\text{pH} \leq 5,5$ , são necessários níveis menores dos fatores X, Z e W e maiores do fator Y. Porém, Y interage sinergicamente com X e W, o que demonstra um comportamento diferenciado de Y dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de Y sobre a mistura é negativo, mas, indiretamente, o seu efeito é positivo via X e W. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os quatro fatores.

Dado que a maioria (82%) das misturas estudadas apresentaram pH dentro do limite especificado, compreende-se que os limites definidos para os fatores atenderam satisfatoriamente, não demandando alterações. Recomenda-se, para fins práticos, adotar as Misturas 1,6 e 15 como referência, por terem apresentado os menores valores de pH.

## Pigmento A – Misturas quaternárias

A mistura quaternária correspondente ao pigmento A foi influenciada ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 6,77 e limites inferior e superior iguais a 5,32 e 8,34, respectivamente.

O Gráfico 5.7 a seguir apresenta as distribuições de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A.

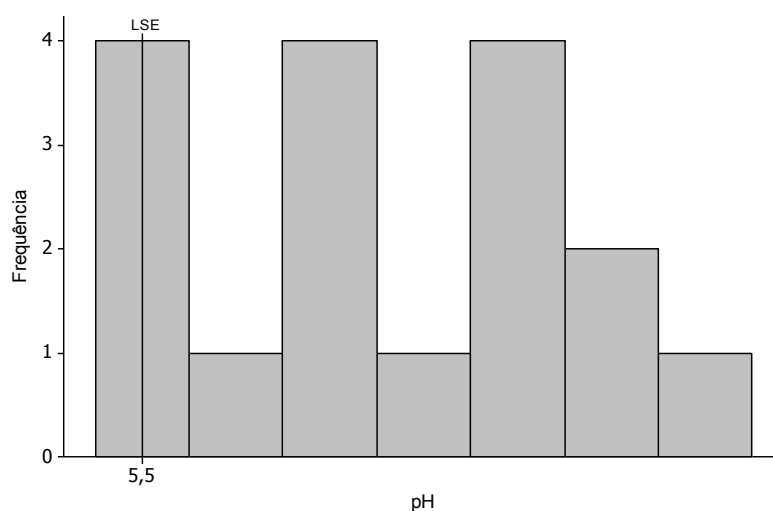


Gráfico 5.7 – Distribuição de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

6% das misturas apresentou pH igual ou inferior ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.12, onde estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e, em negrito, aquela que apresentou  $\text{pH} \leq 5,5$ .

Tabela 5.12 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e respectivos pHs.

| Mistura  | X (%)       | Y (%)      | Z (%)     | W (%)       | pH          |
|----------|-------------|------------|-----------|-------------|-------------|
| 1        | 57,1        | 0,11       | 9         | 32,7        | 8,15        |
| 2        | 31,8        | 0,11       | 18        | 49,1        | 7,32        |
| <b>3</b> | <b>56,5</b> | <b>0,0</b> | <b>18</b> | <b>25,5</b> | <b>5,32</b> |
| 4        | 44,4        | 0,3        | 11,2      | 44,1        | 6,72        |
| 5        | 52          | 0,9        | 11,2      | 35,9        | 7,26        |
| 6        | 51,6        | 0,9        | 15,7      | 31,8        | 7,25        |
| 7        | 56,3        | 0,11       | 18        | 24,6        | 7,46        |
| 8        | 40,8        | 0,11       | 9         | 49,1        | 8,1         |
| 9        | 43,8        | 0,9        | 11,2      | 44,1        | 7,16        |
| 10       | 57,3        | 0          | 9         | 33,7        | 5,54        |
| 11       | 51,7        | 0,3        | 15,7      | 32,3        | 6,17        |
| 12       | 41,9        | 0          | 9         | 49,1        | 5,64        |
| 13       | 39,9        | 0,3        | 15,7      | 44,1        | 6,29        |
| 14       | 52,1        | 0,3        | 11,2      | 36,4        | 6,32        |
| 15       | 32,9        | 0          | 18        | 49,1        | 5,66        |
| 16       | 46,8        | 0,6        | 13,5      | 39,1        | 6,42        |
| 17       | 39,3        | 0,9        | 15,7      | 44,1        | 8,34        |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

Dado que apenas uma das misturas estudadas apresentou pH dentro do limite especificado, compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para  $\text{pH} \leq 5,5$ , são necessários níveis menores do fator Y, e níveis complementares dos fatores X, Z e W.

Nas misturas em que o pH apresentou valores aproximados ao LSE, o nível do fator Y foi de 0% e o do fator W de 25,5%. Fixando-se em 0% o nível do fator Y, em 25,5% o do fator W e variando-se os níveis de X entre 56,5% e 57,3% e os de Z entre 17,17% e 17,97%, considerando o somatório dos três fatores sempre igual a um, obtém-se  $\text{pHs} \leq 5,5$  em todos os casos.

Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 3 como referência, por terem apresentado o menor valores de pH.

## Pigmento V – Misturas quaternárias

A mistura quaternária correspondente ao pigmento V foi influenciada ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 6,64 e limites inferior e superior iguais a 5,48 e 7,41, respectivamente.

O Gráfico 5.8 a seguir apresenta as distribuições de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V.

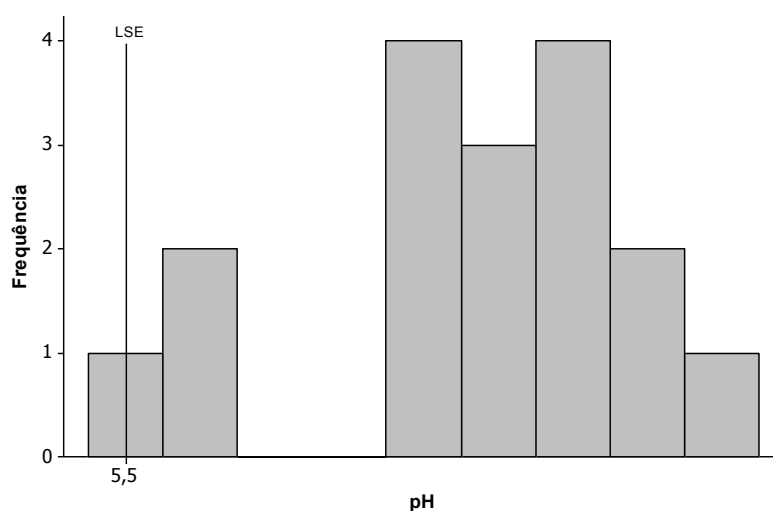


Gráfico 5.8 – Distribuição de frequência do pH para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V.

6% das misturas apresentou pH igual ou inferior ao Limite Superior Especificado (LSE), como se pode verificar na Tabela 5.13, onde estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e, em **negrito**, aquela que apresentou  $\text{pH} \leq 5,5$ .

Tabela 5.13 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e respectivos pHs.

| Mistura  | X (%)       | Y (%)       | Z (%)     | W (%)       | pH          |
|----------|-------------|-------------|-----------|-------------|-------------|
| 1        | 57,1        | 0,11        | 9         | 32,7        | 6,41        |
| 2        | 31,8        | 0,11        | 18        | 49,1        | 7,15        |
| 3        | 56,5        | 0           | 18        | 25,5        | 6,94        |
| 4        | 44,4        | 0,3         | 11,2      | 44,1        | 6,6         |
| 5        | 52          | 0,9         | 11,2      | 35,9        | 7,01        |
| 6        | 51,6        | 0,9         | 15,7      | 31,8        | 6,52        |
| <b>7</b> | <b>56,3</b> | <b>0,11</b> | <b>18</b> | <b>24,6</b> | <b>5,48</b> |
| 8        | 40,8        | 0,11        | 9         | 49,1        | 6,39        |
| 9        | 43,8        | 0,9         | 11,2      | 44,1        | 6,76        |
| 10       | 57,3        | 0           | 9         | 33,7        | 5,84        |
| 11       | 51,7        | 0,3         | 15,7      | 32,3        | 5,71        |
| 12       | 41,9        | 0           | 9         | 49,1        | 6,77        |
| 13       | 39,9        | 0,3         | 15,7      | 44,1        | 6,81        |
| 14       | 52,1        | 0,3         | 11,2      | 36,4        | 7,01        |
| 15       | 32,9        | 0           | 18        | 49,1        | 6,95        |
| 16       | 46,8        | 0,6         | 13,5      | 39,1        | 7,41        |
| 17       | 39,3        | 0,9         | 15,7      | 44,1        | 7,21        |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

Dado que apenas uma das misturas estudadas apresentou pH dentro do limite especificado, compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para  $\text{pH} \leq 5,5$ , são necessários níveis menores do fator X e maiores dos fatores Y, Z e W. Porém, Z interage sinergicamente com W, o que demonstra um comportamento diferenciado de Z dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de X sobre a mistura é positivo, mas, indiretamente, o seu efeito é negativo via Y e W; e o efeito direto de Z é negativo, mas, indiretamente, é positivo via W. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os quatro fatores.

Nas misturas em que o pH apresentou valores aproximados ao LSE, o nível do fator X tendeu ao máximo (57,3%) e o do fator W tendeu ao mínimo (24,6%). Fixando-se em 57,3% o nível do fator X, em 0% o do fator Y, em 18%

o do fator Z e em 24,6% o do fator W, obtém-se  $\text{pH} \leq 5,5$ . Portanto, recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 7 como referência, por terem apresentado o menor valores de pH.

#### 5.1.2.1. Considerações acerca do pH

Em todas as misturas, o pH foi influenciado pelos fatores estudados e, em todas as situações, o fator Y (solução de NaOH) foi o principal responsável pelas variações dos resultados. pHs elevados comprometem a ação do PVA,

Segundo Júnior (2006), o aumento do pH aumenta a solubilidade do polímero (Z), ao expor grupos  $\text{OH}^-$  e facilitar a interação com a água, o que é desejável, pois favorece o contato do polímero com o pigmento. No entanto, o sistema de emulsão do monômero do acetato de vinila é sensível a alterações de pH. O intervalo ótimo está compreendido entre 4,5 e 5,5 para o PVA (YAMAK, 2013) e entre 5,0 e 6,5 para o PVOH (FAO, 2004).

O ajuste dos níveis dos fatores, considerando o LSE para o pH igual e 5,5, indicou que o nível do fator Y deve ser igual a 0%, ou seja, os pHs das misturas são adequados na ausência do fator Y.

A função do fator Y nas misturas é incrementar a dispersão dos pigmentos quimicamente e seus níveis ideais foram, para tanto, obtidos por meio do ensaio de defloculação. No entanto, o seu uso compromete a ação do fator Z, que é responsável pela resistência das tintas à abrasão, um requisito fundamental.

Com isso, pode-se afirmar que a estabilidade das suspensões deve ser promovida por outros agentes, que não elevem o pH para níveis indesejáveis.

#### 5.1.3. PCS

A Tabela 5.14 a seguir apresenta as equações de regressão correspondentes às misturas em que o PCS foi influenciado ( $p\text{-valor} < 0,05$ ) pelos fatores estudados.

Tabela 5.14 – Equações de regressão

| Mistura     | Pigmento | Equação de regressão                             | R²   |
|-------------|----------|--------------------------------------------------|------|
| Ternária    | A        | $\hat{y} = 3x - 19956y + 9z + 20371xy + 19682yz$ | 0,8  |
|             | V        | $\hat{y} = 5x - 21165y - 1z + 21331xy + 21880yz$ | 0,77 |
| Quaternária | A        | $\hat{y} = 6x - 57,33y - 5,69z + 6,89w$          | 0,82 |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

### Pigmento A – Misturas ternárias

A mistura ternária correspondente ao pigmento A foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos três fatores estudados, apresentando média de 4,36 m²/L e limites inferior e superior iguais a 3,25 e 5,21 m²/L, respectivamente.

O Gráfico 5.9 a seguir apresenta as distribuições de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.

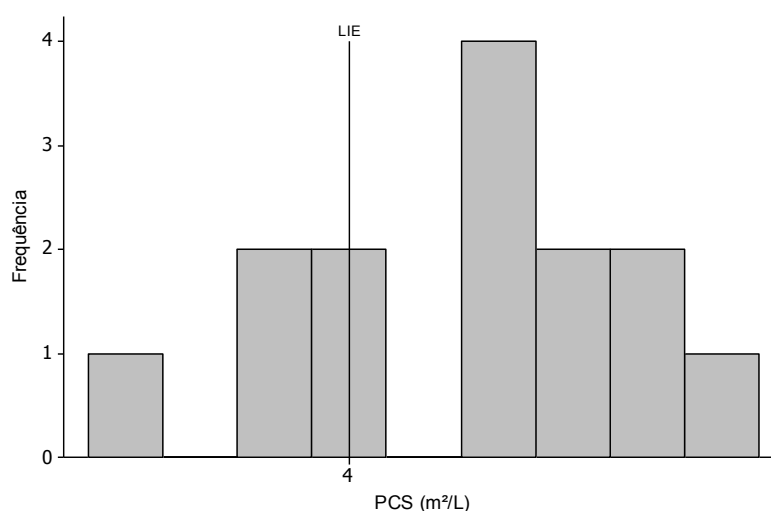


Gráfico 5.9 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.

78% das misturas apresentaram PCS igual ou superior ao Limite Inferior Especificado (LIE), como se pode verificar na Tabela 5.15, onde estão

apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A e, em negrito, aquelas que apresentaram  $PCS \geq 4 \text{ m}^2/\text{L}$ .

Tabela 5.15 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento A e respectivos PCSs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)       | Z (%)       | PCS ( $\text{m}^2/\text{L}$ ) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------------------------|
| <b>1</b>  | <b>82,5</b> | <b>0</b>    | <b>17,5</b> | <b>4,39</b>                   |
| <b>2</b>  | <b>80</b>   | <b>0</b>    | <b>20</b>   | <b>4,42</b>                   |
| 3         | 90          | 0           | 10          | 3,63                          |
| 4         | 87,5        | 0           | 12,5        | 3,25                          |
| 5         | 85          | 0           | 15          | 3,69                          |
| <b>6</b>  | <b>86,4</b> | <b>0,3</b>  | <b>13,3</b> | <b>4,9</b>                    |
| <b>7</b>  | <b>88,7</b> | <b>0,13</b> | <b>10</b>   | <b>4,6</b>                    |
| <b>8</b>  | <b>86,4</b> | <b>0,9</b>  | <b>12,7</b> | <b>5,21</b>                   |
| <b>9</b>  | <b>81,4</b> | <b>0,9</b>  | <b>17,7</b> | <b>4,74</b>                   |
| <b>10</b> | <b>88,8</b> | <b>0</b>    | <b>11,2</b> | <b>4,01</b>                   |
| <b>11</b> | <b>84,1</b> | <b>0,6</b>  | <b>15,3</b> | <b>5,03</b>                   |
| <b>12</b> | <b>78,7</b> | <b>0,13</b> | <b>20</b>   | <b>4,57</b>                   |
| <b>13</b> | <b>82</b>   | <b>0,3</b>  | <b>17,7</b> | <b>4,64</b>                   |
| <b>14</b> | <b>80</b>   | <b>0</b>    | <b>20</b>   | <b>4,09</b>                   |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

A análise da equação de regressão indica que, para  $PCS \geq 4 \text{ m}^2/\text{L}$ , são necessários níveis mais altas dos fatores X e Z e mais baixos do fator Y. Porém, Y interage sinergicamente com X e Z, o que demonstra um comportamento diferenciado de Y dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de Y sobre a mistura é negativo, mas, indiretamente, o seu efeito é positivo via X e Z. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os três fatores.

Dado que a maioria (78,5%) das misturas estudadas apresentaram PCS dentro do limite especificado, compreende-se que os limites definidos para os fatores atenderam satisfatoriamente, não demandando alterações.

Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 8 como referência, por ter apresentado o maior valor de PCS.

### Pigmento V – Misturas ternárias

A mistura ternária correspondente ao pigmento V foi influenciada ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelos três fatores estudados, apresentando média de  $3,91 \text{ m}^2/\text{L}$  e limites inferior e superior iguais a  $3,3$  e  $4,53 \text{ m}^2/\text{L}$ , respectivamente.

O Gráfico 5.10 a seguir apresenta as distribuições de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

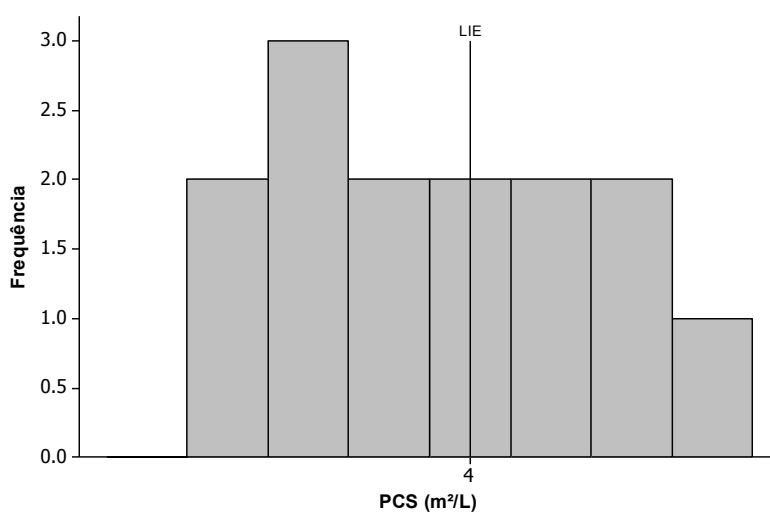


Gráfico 5.10 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

35% das misturas apresentaram PCS igual ou superior ao Limite Inferior Especificado (LIE), como se pode verificar na Tabela 5.16, onde estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e, em **negrito**, aquelas que apresentaram  $\text{PCS} \geq 4 \text{ m}^2/\text{L}$ .

Tabela 5.16 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e respectivos PCSs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)      | Z (%)       | PCS (m <sup>2</sup> /L) |
|-----------|-------------|------------|-------------|-------------------------|
| 1         | 82,5        | 0          | 17,5        | 3,3                     |
| 2         | 80          | 0          | 20          | 3,68                    |
| <b>3</b>  | <b>90</b>   | <b>0</b>   | <b>10</b>   | <b>4,25</b>             |
| 4         | 87,5        | 0          | 12,5        | 3,98                    |
| 5         | 85          | 0          | 15          | 3,63                    |
| <b>6</b>  | <b>86,5</b> | <b>0,3</b> | <b>13,3</b> | <b>4,34</b>             |
| 7         | 90          | 0          | 10          | 3,68                    |
| 8         | 86,3        | 0,11       | 12,7        | 3,89                    |
| <b>9</b>  | <b>81,6</b> | <b>0,8</b> | <b>17,7</b> | <b>4,13</b>             |
| <b>10</b> | <b>88,3</b> | <b>0,5</b> | <b>11,2</b> | <b>4,53</b>             |
| 11        | 83,6        | 0,11       | 15,3        | 3,9                     |
| 12        | 79,7        | 0,3        | 20          | 3,82                    |
| 13        | 82,4        | 0          | 17,7        | 3,43                    |
| <b>14</b> | <b>79,2</b> | <b>0,8</b> | <b>20</b>   | <b>4,31</b>             |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

Dado que apenas cinco das misturas estudadas apresentaram PCS dentro do limite especificado, compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para  $PCS \geq 4 \text{ m}^2/\text{L}$ , são necessários níveis mais altos do fator X, e níveis mais baixos dos fatores Y e Z. Porém, Y interage sinergicamente com X e Z, o que demonstra um comportamento diferenciado de Y e Z dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de Y sobre as misturas é negativo, mas, indiretamente, o seu efeito é positivo via X e Z. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os três fatores.

Na mistura em que o PCS apresentou o maior valor (Mistura 10), o nível do fator X tendeu ao máximo (88,3%), o do fator Y a um nível intermediário (0,5%) e o do fator Z a ao nível mínimo (11,2%). Obtém-se maiores valores de PCS variando-se os níveis de X entre 88,3% e 86,5%, os de Y entre 0,3% e

0,8% e os de Z entre 12,7% e 16,7%, considerando o somatório dos três fatores sempre igual a um.

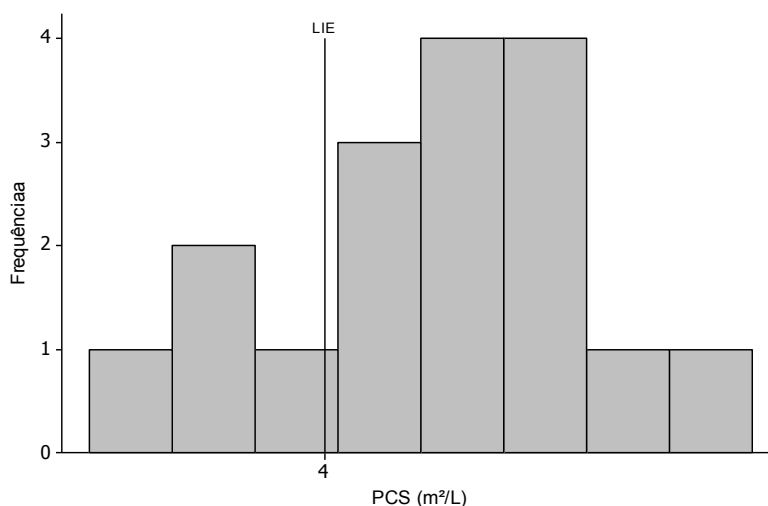
Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 10 como referência, por ter apresentado o maior valor de PCS.

#### Pigmento A – Misturas quaternárias

A mistura quaternária correspondente ao pigmento A foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 4,41 m<sup>2</sup>/L e limites inferior e superior iguais a 3,28 e 5,21 m<sup>2</sup>/L, respectivamente.

O Gráfico 5.11 a seguir apresenta as distribuições de frequência do PCS para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A.

Gráfico 5.11 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.



76% das misturas apresentaram PCS igual ou superior ao Limite Inferior Especificado (LIE), como se pode verificar na Tabela 5.17, onde estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A e, em negrito, aquelas que apresentaram PCS ≥ 4 m<sup>2</sup>/L.

Tabela 5.17 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e respectivos pHs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)       | Z (%)       | W (%)       | PCS (m <sup>2</sup> /L) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------------------|
| <b>1</b>  | <b>57,1</b> | <b>0,11</b> | <b>9</b>    | <b>32,7</b> | <b>4,43</b>             |
| 2         | 31,8        | 0,11        | 18          | 49,1        | 3,52                    |
| 3         | 56,5        | 0,0         | 18          | 25,5        | 3,73                    |
| <b>4</b>  | <b>44,4</b> | <b>0,3</b>  | <b>11,2</b> | <b>44,1</b> | <b>4,92</b>             |
| <b>5</b>  | <b>52</b>   | <b>0,9</b>  | <b>11,2</b> | <b>35,9</b> | <b>4,14</b>             |
| <b>6</b>  | <b>51,6</b> | <b>0,9</b>  | <b>15,7</b> | <b>31,8</b> | <b>4,31</b>             |
| 7         | 56,3        | 0,11        | 18          | 24,6        | 3,28                    |
| <b>8</b>  | <b>40,8</b> | <b>0,11</b> | <b>9</b>    | <b>49,1</b> | <b>4,65</b>             |
| <b>9</b>  | <b>43,8</b> | <b>0,9</b>  | <b>11,2</b> | <b>44,1</b> | <b>4,74</b>             |
| <b>10</b> | <b>57,3</b> | <b>0</b>    | <b>9</b>    | <b>33,7</b> | <b>5,5</b>              |
| <b>11</b> | <b>51,7</b> | <b>0,3</b>  | <b>15,7</b> | <b>32,3</b> | <b>4,7</b>              |
| <b>12</b> | <b>41,9</b> | <b>0</b>    | <b>9</b>    | <b>49,1</b> | <b>5,21</b>             |
| <b>13</b> | <b>39,9</b> | <b>0,3</b>  | <b>15,7</b> | <b>44,1</b> | <b>4,54</b>             |
| <b>14</b> | <b>52,1</b> | <b>0,3</b>  | <b>11,2</b> | <b>36,4</b> | <b>4,55</b>             |
| <b>15</b> | <b>32,9</b> | <b>0</b>    | <b>18</b>   | <b>49,1</b> | <b>4,26</b>             |
| <b>16</b> | <b>46,8</b> | <b>0,6</b>  | <b>13,5</b> | <b>39,1</b> | <b>4,58</b>             |
| 17        | 39,3        | 0,9         | 15,7        | 44,1        | 3,92                    |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

A análise da equação de regressão indica que, para  $PCS \geq 4 \text{ m}^2/\text{L}$ , são necessários níveis mais altas dos fatores X e W, e níveis mais baixos dos fatores Y e Z. O efeito negativo de Y prevalece sobre os demais, o que indica a sua maior capacidade de influenciar o PCS.

Dado que a maioria (76%) das misturas estudadas apresentaram PCS dentro do limite especificado, compreende-se que os limites definidos para os fatores atenderam satisfatoriamente, não demandando alterações.

Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 10 como referência, por ter apresentado o maior valor de PCS.

#### 5.1.3.1. Considerações acerca do PCS

Apesar de influenciarem o PCS, os níveis dos fatores estudados alteraram de forma muito sutil as respostas. Dado que o poder de cobertura está diretamente relacionado ao pigmento, a explicação para os resultados obtidos pode estar relacionada às suas características.

Segundo Castro (2009), a capacidade da tinta de obstruir a transmissão da luz visível depende de fatores como a relação entre o índice de refração do pigmento e do meio no qual está disperso, a porcentagem de pigmentos, a superfície específica, a qualidade da dispersão, o tamanho, a forma e a estrutura das partículas.

Conforme Dutrow e Klein (2012), o índice de refração da caulinita é de 1,55, o da hematita de 2,94 e o da goethita de 2,39. Segundo Castro (2009), quanto maior o Índice de refração do pigmento, maior o seu PCS. Sendo assim, esperava-se que existisse uma ordem gradual de aumento do poder de cobertura de B para A para V. No entanto, isso não ocorreu.

A porcentagem de pigmentos manteve-se em torno 27%. Como para as níveis do fator pigmento foram obtidas respostas variadas em cada Série – alcançando ou não os limites mínimos estabelecidos – pode-se inferir que esse fator também não influenciou o PCS. No entanto, como os níveis do fator pigmento foram fixados neste estudo, não há condições de comparar o efeito de sua variação sobre o PCS.

Quanto maior a superfície específica dos pigmentos, maior o poder de cobertura (CASTRO, 2009). O pigmento B apresentou 23,98 m<sup>2</sup>/g, o A, 30,47 m<sup>2</sup>/g e o V, 44,66 m<sup>2</sup>/g. Novamente, esperava-se uma ordem gradual de aumento do poder de cobertura de B para A para V, o que também não ocorreu.

Sobre a qualidade da dispersão, Santos (1975) afirma que, dispersar uma argila significa destruir os agregados naturais de argilominerais preexistentes e assim expor partículas com grandes áreas específicas. Essas grandes áreas facilitam os fenômenos de troca entre íons dos argilominerais e o meio em que estão dispersos. Isso resulta no aumento da Capacidade de

Troca Catiônica (CTC), que influencia poderosamente as propriedades físico-químicas do material.

As CTCs dos pigmentos aumentaram quando comparadas às dos solos e, concomitantemente, foram incrementadas com o NaOH, que favorece a dispersão química das partículas. As superfícies específicas também foram incrementadas com o processo de dispersão mecânica, como se pode comprovar com os resultados da caracterização física (Tabela 5.1). Para compreender os efeitos da dispersão sobre o poder de cobertura, é necessário realizar estudos que comparem tintas produzidas com pigmentos submetidos a diferentes intensidades de dispersão mecânica, tema não abordado por este trabalho.

Já para a compreensão das influências do tamanho, forma e estrutura das partículas e das películas formadas, também são demandados estudos mais aprofundados, que não foram abordados por este trabalho.

Além disso, adotou-se um nível constante para o fator pigmento, o que limita a explicação sobre os seus efeitos sobre as misturas. Porém, para fins práticos, pode-se concluir que os resultados obtidos são satisfatórios, sendo que na grande maioria das misturas foram alcançados resultados que margearam o LIE.

#### 5.1.4. PCU

A Tabela 5.18 a seguir apresenta as equações de regressão correspondentes às misturas em que o PCU foi influenciado (p-valor < 0,05) pelos fatores estudados.

Tabela 5.18 – Equações de regressão

| Mistura     | Pigmento | Equação de regressão                                             | R <sup>2</sup> |
|-------------|----------|------------------------------------------------------------------|----------------|
| Quaternária | B        | $\hat{y} = 81,7x - 339,16y - 94,5z + 116,9w + 207,8xz - 277,3xw$ | 0,84           |
|             | V        | $\hat{y} = 128x - 1052y - 253z - 107w + 1114zw$                  | 0,88           |

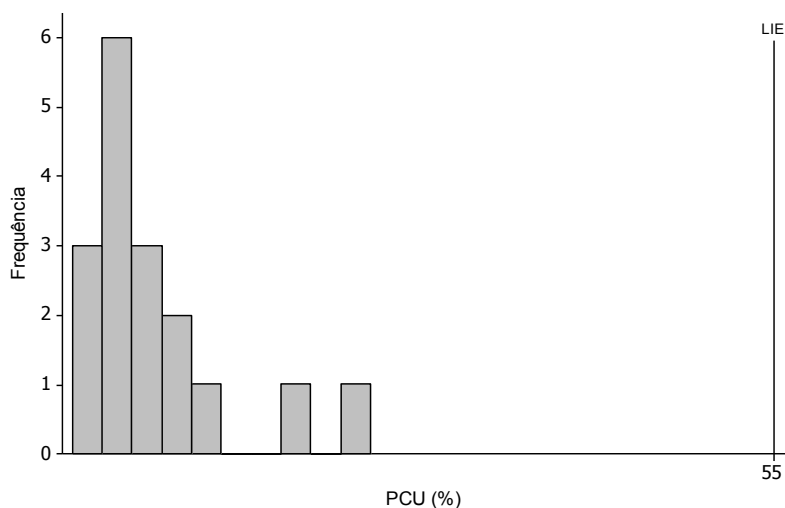
Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

### Pigmento B – Misturas quaternárias

A mistura quaternária correspondente ao pigmento B foi influenciada ( $p$ -valor  $< 0,05$ ) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 34,13% e limites inferior e superior iguais a 31,98% e 40,74 %, respectivamente.

O Gráfico 5.12 a seguir apresenta as distribuições de frequência do PCU para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

Gráfico 5.12 – Distribuição de frequência do PCU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.



Nenhuma das misturas apresentou PCU igual ou superior ao Limite Inferior Especificado (LIE), como se pode verificar na Tabela 5.19, onde estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

Tabela 5.19 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e respectivos PCUs.

| Mistura | X (%) | Y (%) | Z (%) | W (%) | PCU (%) |
|---------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 1       | 32,5  | 0     | 18,1  | 49,4  | 34,83   |
| 2       | 56,7  | 0,6   | 18,1  | 24,7  | 39,29   |
| 3       | 57,6  | 0     | 9     | 33,4  | 36,19   |
| 4       | 44,3  | 0,1   | 11,3  | 44,3  | 32,72   |
| 5       | 32    | 0,6   | 18,1  | 49,4  | 32,88   |
| 6       | 56,7  | 0     | 18,1  | 25,2  | 40,74   |
| 7       | 39,5  | 0,4   | 15,8  | 44,3  | 31,98   |
| 8       | 41    | 0,6   | 9     | 49,4  | 32,56   |
| 9       | 51,8  | 0,1   | 15,8  | 32,2  | 32,57   |
| 10      | 52,2  | 0,1   | 11,3  | 36,3  | 34,44   |
| 11      | 52,2  | 0,4   | 11,3  | 36,1  | 32,31   |
| 12      | 57,5  | 0,6   | 9     | 32,9  | 32,16   |
| 13      | 51,8  | 0,4   | 15,8  | 31,9  | 34,5    |
| 14      | 46,9  | 0,3   | 13,6  | 39,2  | 33,57   |
| 15      | 41,6  | 0     | 9     | 49,4  | 32,96   |
| 16      | 39,7  | 0,1   | 15,8  | 44,3  | 33,94   |
| 17      | 44    | 0,4   | 11,3  | 44,3  | 32,71   |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

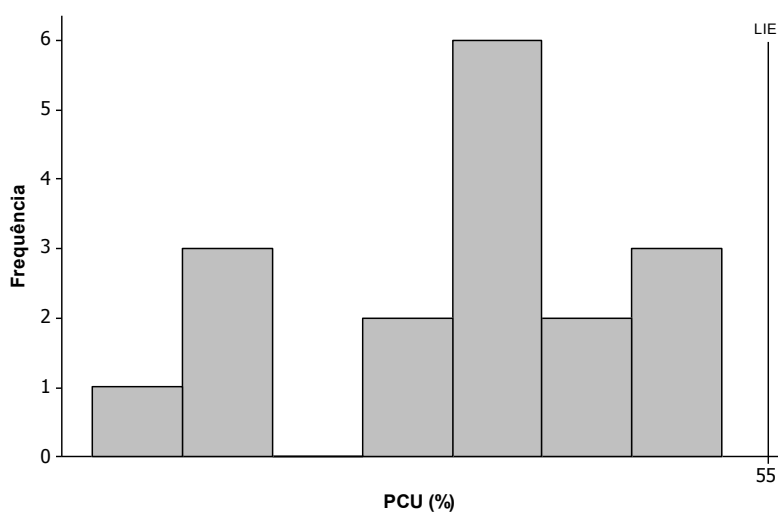
Dado que nenhuma das misturas alcançou o LIE, é impossível recomendar os níveis dos fatores para se obter PCUs satisfatórios.

#### Pigmento V – Misturas quaternárias

A mistura quaternária correspondente ao pigmento V foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 37,72 % e limites inferior e superior iguais a 20,1% e 51,55 %, respectivamente.

O Gráfico 5.13 a seguir apresenta as distribuições de frequência do PCU para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V.

Gráfico 5.13 – Distribuição de frequência do PCU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.



Nenhuma das dezessete misturas apresentou PCU igual ou superior ao Limite Inferior Especificado (LIE), como se pode verificar na Tabela 5.20, onde estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V.

Tabela 5.20 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e respectivos PCUs.

| Mistura | X (%) | Y (%) | Z (%) | W (%) | PCU (%) |
|---------|-------|-------|-------|-------|---------|
| 1       | 57,1  | 0,11  | 9     | 32,7  | 51,55   |
| 2       | 31,8  | 0,11  | 18    | 49,1  | 26,22   |
| 3       | 56,5  | 0     | 18    | 25,5  | 45,14   |
| 4       | 44,4  | 0,3   | 11,2  | 44,1  | 34,74   |
| 5       | 52    | 0,9   | 11,2  | 35,9  | 25,29   |
| 6       | 51,6  | 0,9   | 15,7  | 31,8  | 38,84   |
| 7       | 56,3  | 0,11  | 18    | 24,6  | 49,52   |
| 8       | 40,8  | 0,11  | 9     | 49,1  | 39,55   |
| 9       | 43,8  | 0,9   | 11,2  | 44,1  | 45,87   |
| 10      | 57,3  | 0     | 9     | 33,7  | 25,87   |
| 11      | 51,7  | 0,3   | 15,7  | 32,3  | 47,71   |
| 12      | 41,9  | 0     | 9     | 49,1  | 20,1    |
| 13      | 39,9  | 0,3   | 15,7  | 44,1  | 38,99   |
| 14      | 52,1  | 0,3   | 11,2  | 36,4  | 32,75   |
| 15      | 32,9  | 0     | 18    | 49,1  | 40,41   |
| 16      | 46,8  | 0,6   | 13,5  | 39,1  | 38,19   |
| 17      | 39,3  | 0,9   | 15,7  | 44,1  | 40,57   |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

Dado que nenhuma das misturas alcançou o LIE, é impossível recomendar os níveis dos fatores para se obter PCUs satisfatórios.

#### 5.1.4.1. Considerações acerca do PCU

O PCU é um dos aspectos mais percebidos pelos pintores profissionais, pois apresenta o comportamento da tinta durante a pintura. De acordo com INMETRO (2008), quando o fabricante não utiliza a quantidade suficiente de resina na formulação da tinta, para economizar custos, por exemplo, a película formada não cobre adequadamente a superfície pintada.

Isso ocorre quando é utilizada uma quantidade de resina menor que a suficiente para envolver todas as partículas de pigmentos, o que resulta na aglomeração das partículas e no surgimento de poros, que diminuem a opacidade da película (CASTRO, 2009).

Conforme Uemoto (2005), a quantidade de resina vinílica utilizada em tintas látex industrializadas varia entre 4,3 e 13,0% do total da formulação. Considerando que a quantidade de resina utilizada nas misturas testadas neste trabalho variou de 7% a 14 %, aproximadamente, compreende-se que o consumo está em conformidade. Sendo assim, a quantidade de resina utilizada não é o parâmetro mais indicado para compreender o comportamento das misturas.

A mesma discussão realizada nas considerações acerca do PCS, referente às características dos pigmentos, se aplica ao caso do PCU. A diferença está no fato do PCU ser a medida do poder de cobertura da tinta ainda úmida, ou seja, na presença de água, situação que determina as discrepâncias de resultados entre os dois métodos de ensaio.

No entanto, as referências encontradas na literatura apenas apresentam informações sobre os limites estabelecidos pela ABNT para cada categoria de tintas, sem discutir as influências de seus componentes sobre o PCU, o que limita a discussão sobre os resultados obtidos neste trabalho e demanda estudos mais aprofundados.

### 5.1.5. RAU

A Tabela 5.21 a seguir apresenta as equações de regressão correspondentes às misturas em que a RAU foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos fatores estudados.

Tabela 5.21 – Equações de regressão

| Mistura     | Pigmento | Equação de regressão                                                           | R <sup>2</sup> |
|-------------|----------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Quaternária | B        | $\hat{y} = -188x + 4529881y + 1239z - 26w - 4540847xy - 4561747yz - 4571763yw$ | 0,87           |
|             | A        | $\hat{y} = 1358x - 13498y - 399z + 1756w - 6700xw + 116142yz$                  | 0,9            |

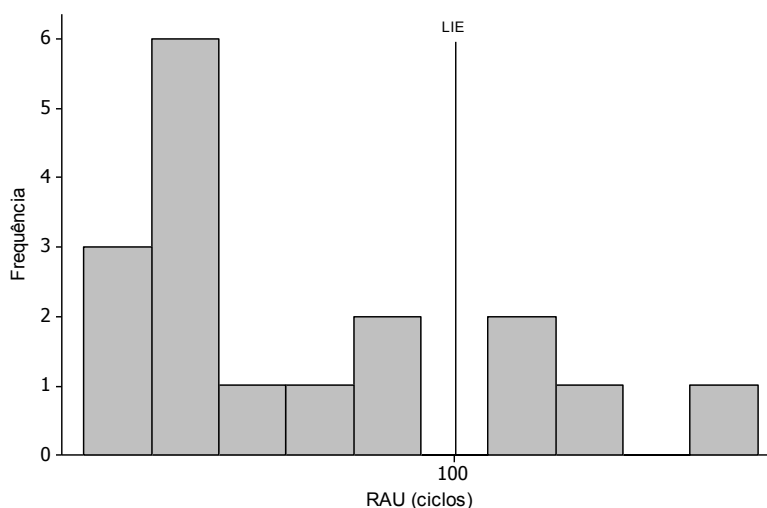
Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

#### Misturas quaternárias – Pigmento B

A mistura quaternária correspondente ao pigmento B foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 54,82 e limites inferior e superior iguais a 6 e 172 ciclos, respectivamente.

O Gráfico 5.14 a seguir apresenta as distribuições de frequência do RAU para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

Gráfico 5.14 – Distribuição de frequência do RAU para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.



23% das misturas apresentaram RAU igual ou superior ao Limite Inferior Especificado (LIE), como se pode verificar na Tabela 5.22, onde estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e, em negrito, aquelas que apresentaram  $RAU \geq 100$  ciclos.

Tabela 5.22 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e respectivas RAUs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)      | Z (%)       | W (%)       | RAU (ciclos) |
|-----------|-------------|------------|-------------|-------------|--------------|
| <b>1</b>  | <b>32,5</b> | <b>0</b>   | <b>18,1</b> | <b>49,4</b> | <b>172</b>   |
| <b>2</b>  | <b>56,7</b> | <b>0,6</b> | <b>18,1</b> | <b>24,7</b> | <b>117</b>   |
| 3         | 57,6        | 0          | 9           | 33,4        | 6            |
| 4         | 44,3        | 0,1        | 11,3        | 44,3        | 16           |
| <b>5</b>  | <b>32</b>   | <b>0,6</b> | <b>18,1</b> | <b>49,4</b> | <b>141</b>   |
| 6         | 56,7        | 0          | 18,1        | 25,2        | 89           |
| 7         | 39,5        | 0,4        | 15,8        | 44,3        | 42           |
| 8         | 41          | 0,6        | 9           | 49,4        | 15           |
| 9         | 51,8        | 0,1        | 15,8        | 32,2        | 87           |
| 10        | 52,2        | 0,1        | 11,3        | 36,3        | 18           |
| 11        | 52,2        | 0,4        | 11,3        | 36,1        | 14           |
| 12        | 57,5        | 0,6        | 9           | 32,9        | 7            |
| <b>13</b> | <b>51,8</b> | <b>0,4</b> | <b>15,8</b> | <b>31,9</b> | <b>112</b>   |
| 14        | 46,9        | 0,3        | 13,6        | 39,2        | 15           |
| 15        | 41,6        | 0          | 9           | 49,4        | 8            |
| 16        | 39,7        | 0,1        | 15,8        | 44,3        | 60           |
| 17        | 44          | 0,4        | 11,3        | 44,3        | 13           |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

Dado que apenas quatro das misturas estudadas apresentaram RAU dentro do limite especificado, compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para  $RAU \geq 100,0$  são necessários níveis mais altos dos fatores Y e Z e níveis mais baixos dos fatores X e W. Porém, Y interage antagonicamente com X, Z e W, o que demonstra um comportamento diferenciado de Y dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de Y sobre a mistura é positivo, mas, indiretamente, o seu efeito é

negativo via X, Z e W. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os quatro fatores.

Nas misturas em que a RAU apresentou os maiores valores (Misturas 1 e 5), o nível dos fatores X e Y foram os mínimos, os dos fatores Z e W foram os máximos.

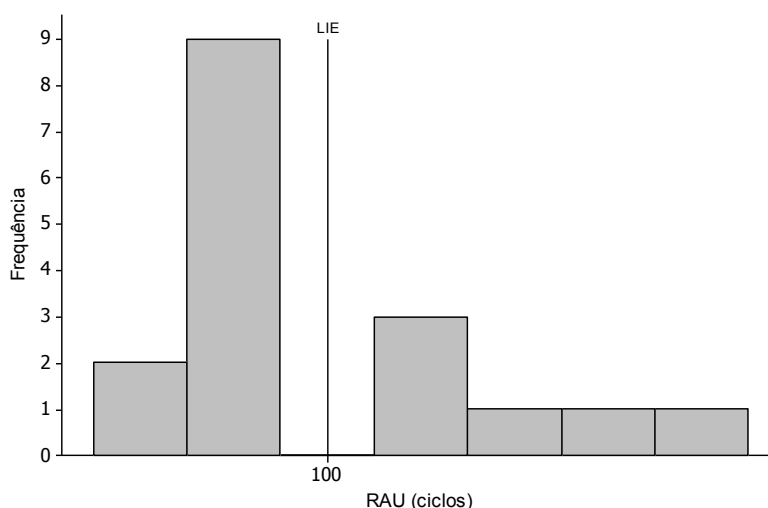
Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 1 como referência, por ter apresentado o maior valor de RAU.

### Misturas quaternárias – Pigmento A

A mistura quaternária correspondente ao pigmento A foi influenciada (p-valor < 0,05) pelos quatro fatores estudados, apresentando média de 94,58 e limites inferior e superior iguais a 15 e 304 ciclos respectivamente.

O Gráfico 5.15 a seguir apresenta as distribuições de frequência do RAU para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A.

Gráfico 5.15 – Distribuição de frequência do RAU para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A.



35% das misturas apresentaram RAU igual ou superior ao Limite Inferior Especificado (LIE), como se pode verificar na Tabela 5.23, onde estão

apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e, em negrito, aquelas que apresentaram  $RAU \geq 100$  ciclos.

Tabela 5.23 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A e respectivas RAUs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)       | Z (%)       | W (%)       | RAU (ciclos) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 1         | 57,1        | 0,11        | 9           | 32,7        | 31           |
| <b>2</b>  | <b>31,8</b> | <b>0,11</b> | <b>18</b>   | <b>49,1</b> | <b>304</b>   |
| <b>3</b>  | <b>56,5</b> | <b>0,0</b>  | <b>18</b>   | <b>25,5</b> | <b>186</b>   |
| 4         | 44,4        | 0,3         | 11,2        | 44,1        | 45           |
| 5         | 52          | 0,9         | 11,2        | 35,9        | 27           |
| <b>6</b>  | <b>51,6</b> | <b>0,9</b>  | <b>15,7</b> | <b>31,8</b> | <b>169</b>   |
| <b>7</b>  | <b>56,3</b> | <b>0,11</b> | <b>18</b>   | <b>24,6</b> | <b>259</b>   |
| 8         | 40,8        | 0,11        | 9           | 49,1        | 11           |
| 9         | 43,8        | 0,9         | 11,2        | 44,1        | 39           |
| 10        | 57,3        | 0           | 9           | 33,7        | 15           |
| <b>11</b> | <b>51,7</b> | <b>0,3</b>  | <b>15,7</b> | <b>32,3</b> | <b>152</b>   |
| 12        | 41,9        | 0           | 9           | 49,1        | 29           |
| 13        | 39,9        | 0,3         | 15,7        | 44,1        | 71           |
| 14        | 52,1        | 0,3         | 11,2        | 36,4        | 28           |
| <b>15</b> | <b>32,9</b> | <b>0</b>    | <b>18</b>   | <b>49,1</b> | <b>133</b>   |
| 16        | 46,8        | 0,6         | 13,5        | 39,1        | 43           |
| 17        | 39,3        | 0,9         | 15,7        | 44,1        | 66           |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

Dado que apenas seis das misturas estudadas apresentaram RAU dentro do limite especificado, compreende-se que os limites para um ou mais fatores devem ser ajustados.

A análise da equação de regressão indica que, para  $RAU \geq 100,0$ , são necessários níveis mais altos dos fatores X e W e mais baixos dos fatores Y e Z. Porém, X interage antagonicamente com W, e Y interage sinergicamente com Z, o que demonstra um comportamento diferenciado de X e Y dentro do intervalo estudado. Logo, o efeito direto de X sobre a mistura é positivo, mas, indiretamente, o seu efeito é negativo via W; e o efeito direto de Y sobre a mistura é negativo, mas, indiretamente, positivo via Z. Portanto, é necessário adotar níveis intermediários e complementares para os quatro fatores.

Nas misturas em que a RAU apresentou os maiores valores (Misturas 2 e 7), o nível do fator Y tendeu ao mínimo e o do fator Z ao máximo. Fixando-se os níveis de Y e Z em 0,11% e 18%, respectivamente, e variando-se o nível de X entre 31,8% e 56,3% e o de W entre 24,6% e 49,1%, considerando o somatório dos quatro fatores sempre igual a um, obtém-se RAUs  $\leq 100$  ciclos em todos os casos.

Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 2 como referência, por ter apresentado o maior valor de RAU.

#### 5.1.5.1. Considerações acerca da RAU

Segundo Júnior (2006), o aumento do pH aumenta a solubilidade do polímero (c), ao expor grupos  $\text{OH}^-$  e facilitar a interação com a água, o que é desejável, pois favorece o contato do polímero com o pigmento. No entanto, o sistema de emulsão do monômero do acetato de vinila é sensível a alterações de pH. O intervalo ótimo está compreendido entre 4,5 e 5,5 para o PVA (YAMAK, 2013) e entre 5,0 e 6,5 para o PVOH (FAO, 2004).

Ao verificar os pHs das misturas que apresentaram RAUs satisfatórios, confirma-se que, quanto maior o pH, menor a RAU. E, portanto, quanto mais altos os níveis do fator Y (solução de NaOH), menores as RAUs.

Na maioria das misturas que apresentaram resultados satisfatórios, os níveis do fator Z (resina) aproximaram-se do limite superior. Quando é utilizada uma quantidade de resina menor que a suficiente para envolver todas as partículas de pigmentos, ocorre a aglomeração e assim o surgimento de poros, que permitem a entrada de água e outros agentes que comprometem a resistência da película (CASTRO, 2009).

As misturas quaternárias foram as que apresentaram o maior número de resultados satisfatórios. Sendo o fator W (álcool) o que difere entre as misturas ternárias e quaternárias, infere-se que a sua atuação em sinergia com o fator Z (resina) contribui com o aumento da resistência à abrasão.

Porém, a compreensão das influências do fator W, bem como das demais condições que determinaram respostas satisfatórias, demanda estudos

não abordados por este trabalho e que serão recomendados em item específico.

## **5.2. Misturas em que os requisitos não foram influenciados pelos fatores estudados, mas apresentaram médias satisfatórias**

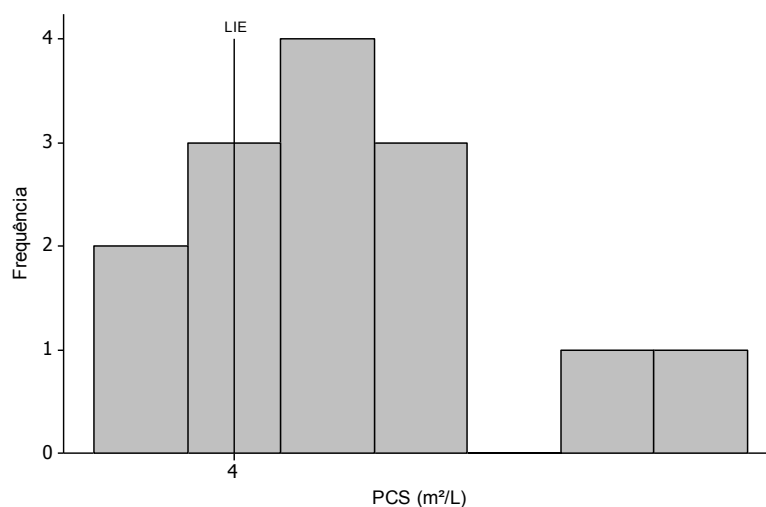
Para o fim de recomendar os níveis mais adequados dos fatores X, Y, Z e W para o atendimento aos limites estabelecidos para a viscosidade, o pH, o PCS, o PCU e a RAU, também foram consideradas as misturas em que os requisitos não foram influenciados pelos fatores estudados, mas apresentaram médias satisfatórias.

### **5.2.1. PCS**

#### **Pigmento B – Misturas ternárias**

O Gráfico 5.16 a seguir apresenta as distribuições de frequência do RAU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.

Gráfico 5.16 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.



Na Tabela 5.24 estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B e seus respectivos PCSs. Em negrito, as misturas que apresentaram  $\text{PCS} \leq 4 \text{ m}^2/\text{L}$ .

Tabela 5.24 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento B e seus respectivos PCSs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)      | Z (%)       | PCS ( $\text{m}^2/\text{L}$ ) |
|-----------|-------------|------------|-------------|-------------------------------|
| 1         | 87,5        | 0          | 12,5        | 3,87                          |
| 2         | 80          | 0          | 20          | 2,78                          |
| <b>3</b>  | <b>85</b>   | <b>0</b>   | <b>15</b>   | <b>4,27</b>                   |
| <b>4</b>  | <b>90</b>   | <b>0</b>   | <b>10</b>   | <b>4,22</b>                   |
| 5         | 82,5        | 0          | 17,5        | 3,39                          |
| <b>6</b>  | <b>89,4</b> | <b>0</b>   | <b>10,6</b> | <b>5,15</b>                   |
| <b>7</b>  | <b>84,5</b> | <b>0,3</b> | <b>15,2</b> | <b>6,28</b>                   |
| <b>8</b>  | <b>82</b>   | <b>0,5</b> | <b>17,6</b> | <b>5,14</b>                   |
| <b>9</b>  | <b>82,3</b> | <b>0,2</b> | <b>17,6</b> | <b>6,32</b>                   |
| <b>10</b> | <b>87</b>   | <b>0,2</b> | <b>12,9</b> | <b>4,7</b>                    |
| <b>11</b> | <b>79,4</b> | <b>0,6</b> | <b>20</b>   | <b>9,36</b>                   |
| <b>12</b> | <b>80</b>   | <b>0</b>   | <b>20</b>   | <b>8,24</b>                   |
| <b>13</b> | <b>87</b>   | <b>0,5</b> | <b>12,6</b> | <b>5,53</b>                   |
| <b>14</b> | <b>89,4</b> | <b>0,6</b> | <b>10</b>   | <b>4,85</b>                   |

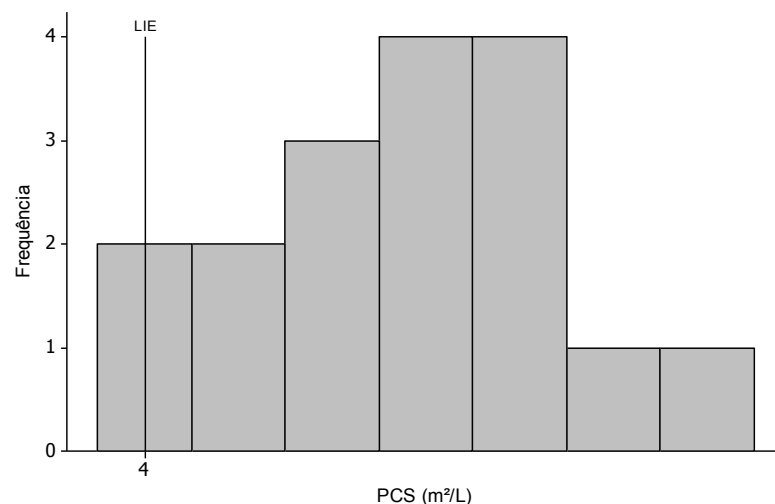
Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

O PCS para a mistura em questão apresentou média de  $5,29 \text{ m}^2/\text{L}$  e limites inferior e superior de, respectivamente,  $2,78 \text{ m}^2/\text{L}$  e  $9,36 \text{ m}^2/\text{L}$ . Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 11 como referência, por ter apresentado o maior valor de PCS.

#### Pigmento B – Misturas quaternárias

O Gráfico 5.17 a seguir apresenta as distribuições de frequência do PCS para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

Gráfico 5.17 – Distribuição de frequência do PCS para as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.



Na Tabela 5.25 estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e seus respectivos PCSs. Em negrito, as misturas que apresentaram  $\text{PCS} \leq 4 \text{ m}^2/\text{L}$ .

Tabela 5.25 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B e seus respectivos PCSs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)      | Z (%)       | W (%)       | PCS ( $\text{m}^2/\text{L}$ ) |
|-----------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------------------------|
| <b>1</b>  | <b>32,5</b> | <b>0</b>   | <b>18,1</b> | <b>49,4</b> | <b>4,39</b>                   |
| <b>2</b>  | <b>56,7</b> | <b>0,6</b> | <b>18,1</b> | <b>24,7</b> | <b>6,36</b>                   |
| <b>3</b>  | <b>57,6</b> | <b>0</b>   | <b>9</b>    | <b>33,4</b> | <b>7,09</b>                   |
| <b>4</b>  | <b>44,3</b> | <b>0,1</b> | <b>11,3</b> | <b>44,3</b> | <b>4,46</b>                   |
| <b>5</b>  | <b>32</b>   | <b>0,6</b> | <b>18,1</b> | <b>49,4</b> | <b>7,9</b>                    |
| <b>6</b>  | <b>56,7</b> | <b>0</b>   | <b>18,1</b> | <b>25,2</b> | <b>7,35</b>                   |
| <b>7</b>  | <b>39,5</b> | <b>0,4</b> | <b>15,8</b> | <b>44,3</b> | <b>8,33</b>                   |
| <b>8</b>  | <b>41</b>   | <b>0,6</b> | <b>9</b>    | <b>49,4</b> | <b>7,42</b>                   |
| <b>9</b>  | <b>51,8</b> | <b>0,1</b> | <b>15,8</b> | <b>32,2</b> | <b>8,29</b>                   |
| <b>10</b> | <b>52,2</b> | <b>0,1</b> | <b>11,3</b> | <b>36,3</b> | <b>9,93</b>                   |
| <b>11</b> | <b>52,2</b> | <b>0,4</b> | <b>11,3</b> | <b>36,1</b> | <b>6,8</b>                    |
| <b>12</b> | <b>57,5</b> | <b>0,6</b> | <b>9</b>    | <b>32,9</b> | <b>5,75</b>                   |
| <b>13</b> | <b>51,8</b> | <b>0,4</b> | <b>15,8</b> | <b>31,9</b> | <b>5,22</b>                   |
| <b>14</b> | <b>46,9</b> | <b>0,3</b> | <b>13,6</b> | <b>39,2</b> | <b>5,58</b>                   |
| <b>15</b> | <b>41,6</b> | <b>0</b>   | <b>9</b>    | <b>49,4</b> | <b>9,13</b>                   |
| <b>16</b> | <b>39,7</b> | <b>0,1</b> | <b>15,8</b> | <b>44,3</b> | <b>7,9</b>                    |
| <b>17</b> | <b>44</b>   | <b>0,4</b> | <b>11,3</b> | <b>44,3</b> | <b>5,37</b>                   |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

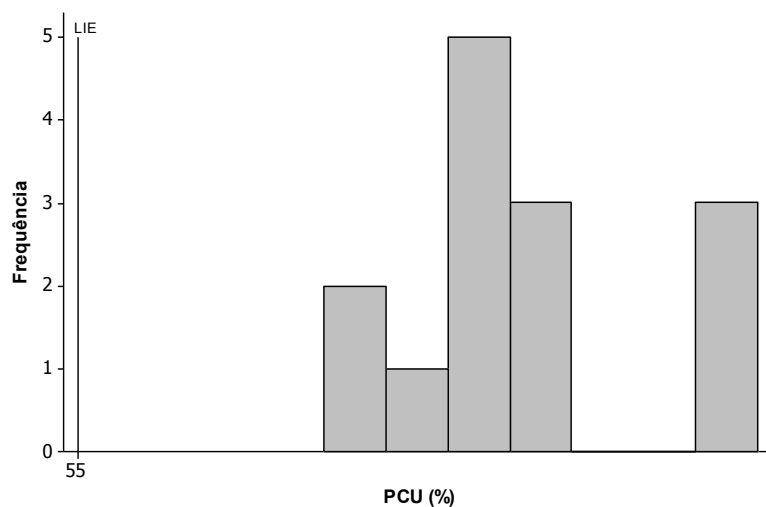
O PCS para a mistura em questão apresentou média de 6,89 m<sup>2</sup>/L e limites inferior e superior de, respectivamente, 4,39 m<sup>2</sup>/L e 9,93 m<sup>2</sup>/L. Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 10 como referência, por ter apresentado o maior valor de PCS.

### 5.2.2. PCU

#### Pigmento V – Misturas ternárias

O Gráfico 5.18 a seguir apresenta as distribuições de frequência do PCU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

Gráfico 5.18 – Distribuição de frequência do PCU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.



Na Tabela 5.26 estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e seus respectivos PCUs.

Tabela 5.26 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e seus respectivos PCUs.

| Mistura | X (%) | Y (%) | Z (%) | PCU (%) |
|---------|-------|-------|-------|---------|
| 1       | 82,5  | 0     | 17,5  | 76,76   |
| 2       | 80    | 0     | 20    | 69,13   |
| 3       | 90    | 0     | 10    | 64,81   |
| 4       | 87,5  | 0     | 12,5  | 68,98   |
| 5       | 85    | 0     | 15    | 68,85   |
| 6       | 86,5  | 0,3   | 13,3  | 66,79   |
| 7       | 90    | 0     | 10    | 69,13   |
| 8       | 86,3  | 0,11  | 12,7  | 75,03   |
| 9       | 81,6  | 0,8   | 17,7  | 64,94   |
| 10      | 88,3  | 0,5   | 11,2  | 70,51   |
| 11      | 83,6  | 0,11  | 15,3  | 68,71   |
| 12      | 79,7  | 0,3   | 20    | 67,05   |
| 13      | 82,4  | 0     | 17,7  | 67,06   |
| 14      | 79,2  | 0,8   | 20    | 76,32   |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

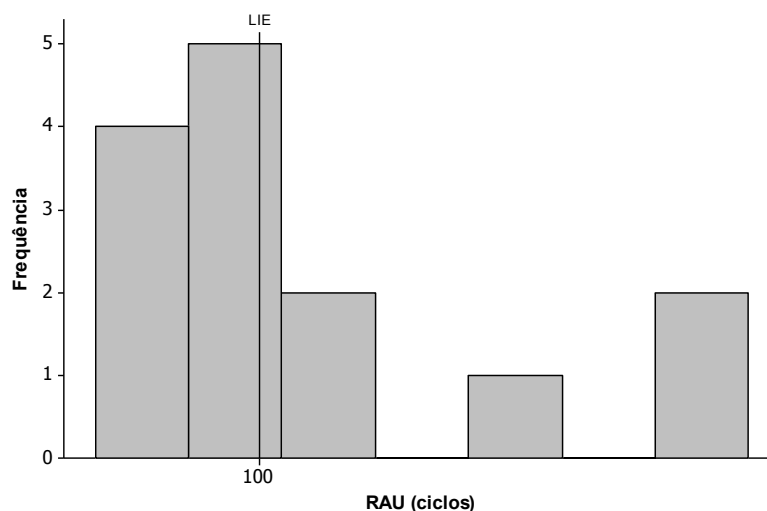
O PCU para a mistura em questão apresentou média de 57,3% e limites inferior e superior de, respectivamente, 64,81% e 76,76%. Recomenda-se, para fins práticos, adotar a Mistura 1 como referência, por ter apresentado o maior valor de PCU.

### 5.2.3. RAU

#### Pigmento V – Misturas ternárias

O Gráfico 5.19 a seguir apresenta as distribuições de frequência do RAU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

Gráfico 5.19 – Distribuição de frequência do RAU para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.



Na Tabela 5.27 estão apresentadas as misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e suas respectivas RAUs. Em negrito, as misturas que apresentaram  $RAU \leq 100$  ciclos.

Tabela 5.27 – Misturas ternárias correspondentes ao pigmento V e seus respectivos RAUs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)       | Z (%)       | RAU (ciclos) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 1         | 82,5        | 0           | 17,5        | 10           |
| <b>2</b>  | <b>80</b>   | <b>0</b>    | <b>20</b>   | <b>496</b>   |
| 3         | 90          | 0           | 10          | 54           |
| <b>4</b>  | <b>87,5</b> | <b>0</b>    | <b>12,5</b> | <b>319</b>   |
| 5         | 85          | 0           | 15          | 78           |
| <b>6</b>  | <b>86,5</b> | <b>0,3</b>  | <b>13,3</b> | <b>102</b>   |
| <b>7</b>  | <b>90</b>   | <b>0</b>    | <b>10</b>   | <b>496</b>   |
| 8         | 86,3        | 0,11        | 12,7        | 32           |
| <b>9</b>  | <b>81,6</b> | <b>0,8</b>  | <b>17,7</b> | <b>127</b>   |
| 10        | 88,3        | 0,5         | 11,2        | 93           |
| <b>11</b> | <b>83,6</b> | <b>0,11</b> | <b>15,3</b> | <b>122</b>   |
| 12        | 79,7        | 0,3         | 20          | 33           |
| 13        | 82,4        | 0           | 17,7        | 14           |
| 14        | 79,2        | 0,8         | 20          | 42           |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

A RAU para a mistura em questão apresentou média de 144,1 ciclos e limites inferior e superior de, respectivamente, 10 e 496 ciclos. Recomenda-se, para fins práticos, adotar as Misturas 2 ou 7 como referência, por terem apresentado o maior valor de RAU.

#### Pigmento V – Misturas quaternárias

Na Tabela 5.28 estão apresentadas as misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e suas respectivas RAUs. Em negrito, as misturas que apresentaram  $RAU \leq 100$  ciclos.

Tabela 5.28 – Misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V e seus respectivos RAUs.

| Mistura   | X (%)       | Y (%)       | Z (%)       | W (%)       | RAU (ciclos) |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| <b>1</b>  | <b>57,1</b> | <b>0,11</b> | <b>9</b>    | <b>32,7</b> | <b>318</b>   |
| 2         | 31,8        | 0,11        | 18          | 49,1        | 50           |
| 3         | 56,5        | 0           | 18          | 25,5        | 64           |
| <b>4</b>  | <b>44,4</b> | <b>0,3</b>  | <b>11,2</b> | <b>44,1</b> | <b>118</b>   |
| 5         | 52          | 0,9         | 11,2        | 35,9        | 12           |
| 6         | 51,6        | 0,9         | 15,7        | 31,8        | 55           |
| <b>7</b>  | <b>56,3</b> | <b>0,11</b> | <b>18</b>   | <b>24,6</b> | <b>247</b>   |
| 8         | 40,8        | 0,11        | 9           | 49,1        | 95           |
| <b>9</b>  | <b>43,8</b> | <b>0,9</b>  | <b>11,2</b> | <b>44,1</b> | <b>140</b>   |
| <b>10</b> | <b>57,3</b> | <b>0</b>    | <b>9</b>    | <b>33,7</b> | <b>161</b>   |
| 11        | 51,7        | 0,3         | 15,7        | 32,3        | 33           |
| <b>12</b> | <b>41,9</b> | <b>0</b>    | <b>9</b>    | <b>49,1</b> | <b>141</b>   |
| <b>13</b> | <b>39,9</b> | <b>0,3</b>  | <b>15,7</b> | <b>44,1</b> | <b>133</b>   |
| 14        | 52,1        | 0,3         | 11,2        | 36,4        | 84           |
| <b>15</b> | <b>32,9</b> | <b>0</b>    | <b>18</b>   | <b>49,1</b> | <b>153</b>   |
| 16        | 46,8        | 0,6         | 13,5        | 39,1        | 50           |
| 17        | 39,3        | 0,9         | 15,7        | 44,1        | 85           |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

A RAU para a mistura em questão apresentou média de 114,1 ciclos e limites inferior e superior de, respectivamente, 12 e 318 ciclos. Recomenda-se,

para fins práticos, adotar a Mistura 1 como referência, por ter apresentado o maior valor de RAU.

### **5.3. Níveis recomendados para os fatores de acordo com cada pigmento e requisito avaliado**

Nas tabelas a seguir estão apresentadas as compilações dos níveis dos fatores que melhor atenderam aos limites dos requisitos avaliados, considerando os requisitos que foram influenciados pelos fatores e os que apresentaram médias satisfatórias, apesar de não influenciados.

#### **5.3.1. Pigmento B**

##### **5.3.1.1. Misturas ternárias**

Na Tabela 5.29 a seguir estão apresentadas as compilações das misturas ternárias que atendem satisfatoriamente aos requisitos estudados para o pigmento B.

Tabela 5.29 – Níveis ideais dos fatores das misturas ternárias correspondentes ao pigmento B.

| Requisito               | Fator (%) |     |    |
|-------------------------|-----------|-----|----|
|                         | X         | Y   | Z  |
| Viscosidade (cP)        | -         | -   | -  |
| pH                      | 80        | 0   | 20 |
| PCS (m <sup>2</sup> /L) | 79,4      | 0,2 | 20 |
| PCU (%)                 | -         | -   | -  |
| RAU (ciclos)            | -         | -   | -  |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

As misturas ternárias correspondentes ao pigmento B atenderam apenas aos limites estabelecidos para os requisitos pH e PCS. Verifica-se nos dois casos uma tendência ao nível máximo do fator X, ao mínimo do Y e o nível máximo do fator Z. Pode-se inferir que os fatores X e Y determinaram o comportamento das misturas e que o fator B exerceu pouca influência.

Dado que apenas um dos requisitos de desempenho determinados pela ABNT foi atendido e que, para fins práticos, demanda-se que ao menos o PCS e a RAU sejam satisfatórios, conclui-se que os níveis dos fatores estabelecidos para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento B devem ser alterados para alcançar melhores resultados.

#### 5.3.1.2. Misturas quaternárias

Na Tabela 5.30 a seguir estão apresentadas as compilações das misturas quaternárias que atendem satisfatoriamente aos requisitos estudados para o pigmento B.

Tabela 5.30 – Níveis ideais dos fatores das misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B.

| Requisito               | Fator (%) |     |      |      |
|-------------------------|-----------|-----|------|------|
|                         | X         | Y   | Z    | W    |
| Viscosidade (cP)        | 41        | 0,6 | 9    | 49,4 |
| pH                      | 41,6      | 0   | 9    | 49,4 |
| PCS (m <sup>2</sup> /L) | 52,2      | 0,1 | 11,3 | 36,3 |
| PCU (%)                 | -         | -   | -    | -    |
| RAU (ciclos)            | 32,5      | 0   | 18,1 | 49,4 |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

As misturas quaternárias correspondentes ao pigmento B atenderam aos limites estabelecidos para os requisitos viscosidade, pH, PCS e RAU. Verificam-se tendências similares para os níveis dos fatores X, Z e W para o

atender aos requisitos viscosidade e pH e a tendência ao nível mínimo do fator Y para atender aos requisitos PCS e RAU.

Dadas as tendências diversas verificadas, é impossível indicar misturas que atendam simultaneamente a todos os requisitos. Sendo que PCS e RAU são requisitos fundamentais e que a RAU prevalece sobre o PCS, recomenda-se a mistura que atende a esse requisito. A mesma mistura (Mistura 1) também atende ao PCS, como se pode verificar na Tabela 5.25.

### 5.3.2. Pigmento A

#### 5.3.2.1. Misturas ternárias

Na Tabela 5.31 a seguir estão apresentadas as compilações das misturas ternárias que atendem satisfatoriamente aos requisitos estudados para o pigmento A.

Tabela 5.31 – Níveis ideais dos fatores das misturas ternárias correspondentes ao pigmento A.

| Requisito               | Fator (%) |     |      |
|-------------------------|-----------|-----|------|
|                         | X         | Y   | Z    |
| Viscosidade (cP)        | 88,8      | 0   | 11,2 |
| pH                      | 80        | 0   | 20   |
| PCS (m <sup>2</sup> /L) | 86,4      | 0,9 | 12,7 |
| PCU (%)                 | -         | -   | -    |
| RAU (ciclos)            | -         | -   | -    |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

As misturas ternárias correspondentes ao pigmento A atenderam apenas aos limites estabelecidos para os requisitos viscosidade, pH e PCS. Verificam-se nos três casos tendências diversas para os níveis dos fatores, o que limita a indicação de uma mistura que atenda, simultaneamente aos três requisitos.

Dado que apenas um dos requisitos de desempenho determinados pela ABNT foi atendido e que, para fins práticos, demanda-se que ao menos o PCS e a RAU sejam satisfatórios, conclui-se que os níveis dos fatores estabelecidos para as misturas ternárias correspondentes ao pigmento A devem ser alterados para alcançar melhores resultados.

#### 5.3.2.2. Misturas quaternárias

Na Tabela 5.32 a seguir estão apresentadas as compilações das misturas quaternárias que atendem satisfatoriamente aos requisitos estudados para o pigmento A.

Tabela 5.32 – Níveis ideais dos fatores das misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A.

| Requisito               | Fator (%) |      |       |      |
|-------------------------|-----------|------|-------|------|
|                         | X         | Y    | Z     | W    |
| Viscosidade (cP)        | 39,3      | 0,9  | 15,7  | 44,1 |
| pH                      | 56,5      | 0    | 17,97 | 25,5 |
| PCS (m <sup>2</sup> /L) | 57,3      | 0    | 9     | 33,7 |
| PCU (%)                 | -         | -    | -     | -    |
| RAU (ciclos)            | 31,8      | 0,11 | 18    | 49,1 |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

As misturas quaternárias correspondentes ao pigmento A atenderam aos limites estabelecidos para os requisitos viscosidade, pH, PCS e RAU. Verificam-se tendências diversas para os níveis dos quatro fatores, o que limita a indicação de uma mistura que atenda, simultaneamente aos quatro requisitos.

Dadas as tendências diversas verificadas, é impossível indicar misturas que atendam simultaneamente a todos os requisitos. Portanto, recomenda-se a

mistura que atende a RAU, mesmo sem atender satisfatoriamente ao requisito PCS.

### 5.3.3. Pigmento V

#### 5.3.3.1. Misturas ternárias

Na Tabela 5.33 a seguir estão apresentadas as compilações das misturas ternárias que atendem satisfatoriamente aos requisitos estudados para o pigmento V.

Tabela 5.33 – Níveis ideais dos fatores das misturas ternárias correspondentes ao pigmento V.

| Requisito               | Fator (%) |     |      |
|-------------------------|-----------|-----|------|
|                         | X         | Y   | Z    |
| Viscosidade (cP)        | 85        | 0   | 15   |
| pH                      | 80        | 0   | 20   |
| PCS (m <sup>2</sup> /L) | 86,5      | 0,3 | 13,2 |
| PCU (%)                 | 82,5      | 0   | 17,5 |
| RAU (ciclos)            | 80        | 0   | 20   |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA

As misturas ternárias correspondentes ao pigmento V atenderam aos limites estabelecidos para todos os requisitos. Verifica-se a tendência ao nível mínimo do fator Y e tendências diversas para os demais fatores.

Dadas as tendências diversas verificadas, é impossível indicar misturas que atendam simultaneamente a todos os requisitos. Sendo que PCS e RAU são requisitos fundamentais e que a RAU prevalece sobre o PCS, recomenda-se a mistura que atende à RAU, mesmo sem atender satisfatoriamente ao requisito PCS.

### 5.3.3.2. Misturas quaternárias

Na Tabela 5.34 a seguir estão apresentadas as compilações das misturas quaternárias que atendem satisfatoriamente aos requisitos estudados para o pigmento V.

Tabela 5.34 – Níveis ideais dos fatores das misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V.

| Requisito               | Fator (%) |      |    |      |
|-------------------------|-----------|------|----|------|
|                         | X         | Y    | Z  | W    |
| Viscosidade (cP)        | -         | -    | -  | -    |
| pH                      | 57,3      | 0    | 18 | 24,6 |
| PCS (m <sup>2</sup> /L) | -         | -    | -  | -    |
| PCU (%)                 | -         | -    | -  | -    |
| RAU (ciclos)            | 57,1      | 0,11 | 9  | 32,7 |

Fatores: X: água; Y: solução de NaOH; Z: PVA; W: álcool

As misturas quaternárias correspondentes ao pigmento V atenderam apenas aos limites estabelecidos para os requisitos pH e RAU. Verificam-se tendências similares para os níveis do fator X, mas tendências diversas para os níveis dos demais fatores, o que limita a indicação de uma mistura que atenda, simultaneamente aos dois requisitos.

Dadas as tendências diversas verificadas, é impossível indicar misturas que atendam simultaneamente aos dois requisitos. Portanto, recomenda-se a mistura que atende a RAU,

## 6. CONCLUSÕES

Os dois processos de produção desenvolvidos constaram de misturas ternárias e quaternárias com os pigmentos B, A e V e os fatores X (água), (Y) solução de NaOH, (Z) resina e (W) álcool etílico.

Atendeu-se a um número maior de requisitos com os pigmentos B e A nas misturas quaternárias, enquanto que, com as misturas ternárias, obtiveram-se melhores resultados para o pigmento V. Os dois processos de produção, portanto, dado o caráter exploratório deste trabalho, apresentaram-se como alternativas promissoras e criaram referências para estudos mais aprofundados.

As misturas quaternárias apresentaram vantagens, pois apresentaram as menores faixas de viscosidade e o maior número de misturas com RAUs satisfatórias. Outro fator a ser considerado foi o aspecto das tintas: com as misturas quaternárias foram obtidas tintas com aparência similar à das tintas industrializadas e, além disso, homogeneidade e aplicabilidade melhores que as correspondentes às misturas ternárias.

A dispersão mecânica com o disco *Cowles* adaptado mostrou-se efetiva e configura-se como uma grande contribuição deste trabalho. No entanto, apenas com a dispersão mecânica foi impossível manter estáveis as dispersões de pigmentos, problema que foi solucionado com a dispersão química.

Os níveis dos fatores foram, em geral, inadequadas para alcançar faixas de viscosidade e pH desejáveis, o que demanda a redefinição dos limites: os níveis do fator X devem ser elevados, para diminuir a viscosidade, e os do fator Y devem ser reduzidos, para diminuir o pH. Ainda sobre o pH, na maioria das situações o NaOH contribuiu com a estabilidade das suspensões, também interferindo diretamente sobre a viscosidade, mas comprometeu a atuação da resina e, logo, acarretou a redução da RAU.

A única mistura que atendeu a todos os requisitos estudados foi a ternária correspondente ao pigmento V, mas com formulações discrepantes, que impedem a indicação de uma só formulação que atenda a todos os

requisitos estudados. As demais misturas atenderam parcialmente aos requisitos estudados, sem atender simultaneamente àqueles determinados pela ABNT (PCS, PCU e RAU).

A adoção de níveis similares dos fatores das misturas para os três pigmentos, com exceção do fator Y, mostrou-se ineficaz, o que demanda equilibrar os níveis dos fatores e/ou eliminar fatores para se obter formulações que atendam a todos os requisitos de desempenho, considerando as características específicas de cada pigmento.

Os resultados obtidos representam mais um passo do projeto Cores da Terra rumo ao desenvolvimento de uma tecnologia social, ao sanar uma problemática – a da estabilidade das suspensões – e lançar as bases para estudos mais aprofundados, indicados em Recomendações para trabalhos futuros.

## **7. RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

A fim de dar continuidade à pesquisa em questão, sugere-se o estudo dos seguintes temas: a) estudar as influências do tamanho, forma, estrutura e interações entre as partículas dos pigmentos, bem como as interações entre os componentes das misturas sobre as respostas; b) estudar comparativamente os efeitos intrínsecos do PVA e do “PVOH” sobre a reologia e o desempenho das misturas; c) calcular a quantidade de resina necessária para o recobrimento completo de todas as partículas de pigmentos e poros (*PVC – Pigment Volume Concentration* e *CPVC – Critical Pigment Volume Concentration*); d) realizar estudos com variações nas proporções de pigmento; e) avaliar a qualidade da dispersão dos pigmentos e comparar os efeitos de várias intensidades de dispersão sobre as respostas; f) estudar a estrutura, porosidade e a tensão superficial das películas formadas; g) calcular a demanda de dispersante de acordo com o potencial Zeta das tintas e não o dos pigmentos; h) estudar a estabilidade das suspensões por maiores períodos de tempo.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAFATI. **Indicadores do mercado e Números do setor**. Disponível em: <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>. Acesso em: 10 jan. 2015.

AB'SABER, A.N. **Províncias geológicas e domínios morfoclimáticos no Brasil**. Geomorfologia, n. 20, p. 26-52, 1970.

ADAMI, V.S. **Estudo da variabilidade da viscosidade na produção de lotes de tintas**. 2002. 147 f. Dissertação (Mestrado Profissionalizante em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2002.

ALFREY, T.; GURNEE, E. F. **Polímeros orgânicos em materiais compostos (composites) polímeros expandidos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1971.

ALMEIDA, M.L. **Critérios para realização de pintura em ambientes não agressivos**. 2012. 96 f. Dissertação (Especialização em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2012.

ASHFORD, E.M.; SHIELDS, L.G.; DREW, J.V. **Influence of sand on the amount of water-dispersible clay in soil**. Soil Science Society of America Journal, n. 36, p. 848-849, 1972.

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. 8 p.

---

**NBR 14943: Tintas para construção civil. Método para avaliação de tintas para edificações não industriais. Determinação do poder de cobertura de tinta úmida**. Rio de Janeiro: ABNT, 2003. 3 p.

---

**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. 5 p.

---

**NBR 15079:** Tintas para construção civil. Especificação dos requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. 4 p.

BARROS, M. **Solocores:** Tintas de solos. Ouro Preto, MG: 2011. Relatório técnico.

BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos.** 7. ed. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 1989.

BRANAUER, S.; EMMETT, P. H. ; TELLER, E. **Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.** Journal of the American Chemical Society, n. 60, p. 309-319, 1938.

CAMPOS, R.C.; DEMATTÊ, J.A.M. **Cor do solo: uma abordagem da forma convencional de obtenção em oposição à automatização do método para fins de classificação de solos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, v 28, n.5, p. 853-863, set./out. 2004.

CAMPOS, C.E.B. **Indicadores de campo para solos hidromórficos do planalto de Viçosa, Minas Gerais.** 1999. 102 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1999.

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, 2014, Guimarães. **Anais do I CLB/MCS.** Guimarães, Portugal: Universidade do Minho, 2014. 1 CD-ROM.

CASAL, M. G. D. **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.

CASTRO, C.D. **Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta.** 2009. 157 p. Tese

(Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.

CETESB. **Guia técnico ambiental tintas e vernizes – Série P+L**. São Paulo: CETESB, 2008.

CORÁ, J.E. et al. **Adição de areia para dispersão de solos na análise granulométrica**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 33, p. 255-262, 2009.

CORNELL, J.A. **Experiments with Mixtures: Designs, Models and the Analysis of Mixture Data**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.

CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. **The iron oxides. Structure, properties, reactions, occurrence and uses**. Weinheim: VHC, 1996.

CORRÊA, G.F. **Modelo de evolução e mineralogia da fração argila de solos do Planalto de Viçosa**. 1984. 87p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1984.

COSTA, E.M. et al. **Constantes ácidas para a 7-epiclusianona em misturas etanol-água**. 34<sup>a</sup> Reunião da Sociedade Brasileira de Química. 2011. Disponível em <http://sec.sbq.org.br/cdrom/34ra/resumos/T0994-1.pdf>. Acesso em 20 de janeiro de 2015.

CRUZ, A. J. **Os pigmentos naturais utilizados em pintura**, in DIAS, A.S.D. e CANDEIAS, A.E. (org.), Pigmentos e Corantes Naturais. Entre as artes e as ciências. Évora, Universidade de Évora, pp. 5-23, 2007.

CUNHA, A. O. **O Estudo da tinta/textura como revestimento externo em substrato de argamassa**. 2011. 129 p. Monografia (Curso de Especialização em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2011.

DAGNINO, R. P. **Tecnologia Social: Ferramenta para construir outra sociedade**. Campinas: Unicamp, 2009.

DELAMARE, F. ; GUINAUD, B. **Les Matériaux de la couleur**. Paris: Editions Gallimard, 1999.

DONAGEMMA, G.K. et al. **Dispersão de Latossolos em resposta à utilização de pré-tratamentos na análise textural.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 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 18 de janeiro de 2015.

DUTROW, B.; KLEIN, C. **Manual de Ciência dos Minerais.** 23 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

EASTAUGH, N. et al. **The Pigment Compendium:** A dictionary of historical pigments. London: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004.

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análises de Solos.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1997.

EMBRAPA. **Sistema brasileiro de classificação de solos.** Brasília: Embrapa Solos, 1999.

FAGERLUND, G. **Determination of specific surface by the BET method.** Materials and Structures, n. 6, p. 239-245, 1973.

FAO. **Polyvinyl alcohol:** Chemical and Technical Assessment. First draft prepared by S. K. Saxena Chemical and Technical Assessment. 61 st JECFA: FAO, 2004.

FANNING, D.S.; FANNING, M.C.B. **Soil morphology, gênesis and classification.** New York: John Wiley, 1989.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas e vernizes:** Ciência e tecnologia. 3. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas imobiliárias de qualidade:** o livro de rótulos da ABRAFATI. São Paulo: Edgard Blücher, 2008.

FERREIRA, M.M.; FERNANDES, B. & CURI, N. **Mineralogia da fração argila e estrutura de Latossolos da região Sudeste do Brasil.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 23, p. 507-514, 1999.

FONSECA, M. R. M. da. **Química: o meio ambiente, cidadania e tecnologia**. São Paulo: FTD, 2010. p. 238, 272.

FONTES, M. P; CARVALHO, A. F; CARDOSO, F. P. **Qualidade de tintas imobiliárias produzidas à base de solos relacionada às propriedades mineralógicas, químicas e físicas**. Viçosa, MG, 2013. Relatório.

FONTES, M.P.F. **Mineralogia do solo**. Viçosa, MG, 2006. Notas de aula.

FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. **Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy**. Soil Science Society of America Journal, v.55, n.4, p.1143-1149, 1991.

FONTES, M.P.F. & CARVALHO JUNIOR, I.A. **Color attributes and mineralogical characteristics, evaluated by radiometry, of highly weathered tropical soils**. Soil Sci. Soc. Am. J., 69:1162-1172, 2005.

FUMDHAM. **Pinturas rupestres**. Disponível em <http://www.fumdam.org.br/> Acesso em 10 jan. 2015.

GEE, G.W. & BAUDER, J.W. **Particle size analyses**. In: KLUTE, A., ed. Methods of soil analysis. Physical and mineralogical methods. 2.ed. Madison: American Society of Agronomy, Part 1. p.383-411, 1986.

GETTENS R. J., G. L. Stout, **Painting Materials: A Short Encyclopedia**. New York: Dover Publications, 1966.

GOMES, C.M. et al. **Defloculação de massas cerâmicas triaxiais obtidas a partir do delineamento de misturas**. Cerâmica, n. 51, p. 336-342, 2005.

GROHMANN, F.; RAIJ, B. **Dispersão mecânica e pré-tratamento para análise granulométrica de Latossolos argilosos**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 1, p. 52-53, 1977.

GUERRINI, L. M. et al. **Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 16, n. 4, p. 286-293, 2006.

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.

HOUAISS. **Dicionário Houaiss da Língua Portuguesa**. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2001.

HRADIL, D. et al. **Clay and iron oxide pigments in the history of painting**. Applied Clay Science n. 22, p. 223–236, 2003.

INDA JUNIOR, A.V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 27, p. 1139-1147, 2003.

INMETRO. **Programa de análise de produtos**. Relatório sobre análise em tintas imobiliárias látex econômicas. Rio de Janeiro, 2008. Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/consumidor/produtos/tintasImobiliarias.pdf>. Acesso em 18 de janeiro de 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Manual Técnico de Pedologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2007.

JESUS, C. **Reologia em tintas aquosas**. Estudo realizado no âmbito do PRODEP. Portugal: Horquim Representações Ltda., 2000.

JÚNIOR, W.J.P.S. **Determinação de propriedades superficiais da argila montmorilonita em suspensão aquosa de PVA com diferentes graus de hidrolise**. Florianópolis, SC, 2006. Relatório.

JUNIOR, M.J.; VARANDA, L.C. **O mundo dos coloides**. Química nova na escola, n. 9, p. 9-13, 1999.

KIRKHAM, D.; POWERS, W.L. **Advanced soil physics**. New York: Wiley-Interscience, 1972.

LEWIN, M.; PEARCE, E.M. **Handbook os fiber chemistry**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, INC., 1998.

LUZ, A. B.; LINS, A. F. **Rochas e Minerais industriais: Usos e especificações**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

MARQUES, J. A.; BORGES, C. P. F. **Práticas de química orgânica**. Campinas: Átomo, 2007.

MAYER, R. **Manual do artista**. 3. ed. São Paulo: Martins Fontes, 2006.

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

MUGGLER, C.C. et al. **Conteúdos básicos de geologia e pedologia**. Viçosa, MG, 2005. Notas de aula.

MUNSELL. **Munsell Soil Color Charts**. Baltimore: Macbeth Division of Kollmorgen Corporation, 1975.

NAIME, U.J. **Caracterização de solos de terraços nas Zonas da Mata e Rio Doce, Minas Gerais**. 1988. 76 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1988.

NEVES, C.M.M. et al. **Seleção de solos e métodos de controle na construção com terra: práticas de campo**. Rede Ibero-americana PROTERRA, 2009. Disponível em: <http://www.redproterra.org>. Acesso em 10 jan. 2015.

OLIVEIRA, F.A.L. **Desenvolvimento do instrumento laboratorial ROBpaint estudos de reologia**. 2008. 60 p. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química) – Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2008.

PEREIRA, A.R.P.; SILVA, M.J.S.F.; OLIVEIRA, J.A.S. **Análise química de pigmentos minerais naturais de Itabirito (MG)**. Cerâmica, n.53, p.35-41, 2007.

POMIÈS, M.P. **Pigments rouges préhistoriques: goethite chauffée ou hematite nanocristalline naturelle?**. 1997. 248 p. Tese (Doutorado em Terre, Océan, Espace) - Universidade de Paris, Paris, Fr, 1997.

RESENDE, M. **Pedologia**. Viçosa: Editora UFV, 1982.

RUIZ, H. **Física do Solo**. Viçosa, MG, 2004. Notas de aula.

RUIZ, H. **Incremento da exatidão da análise granulométrica do solo por meio da coleta da suspensão (silte + argila)**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 29, p. 297-300, 2005.

RODRIGUES, C. **Avaliação de dispersantes químicos e pré-tratamentos na determinação de argila de solos de mineralogia distintas**. 2008. 95 p.

Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Goiás, 2008.

SÁ, M. A. C.; LIMA, J. M. **Energia ultra-sônica**: uma ferramenta em ciência do solo. Planaltina: Embrapa Cerrados, 2005.

SÁ, M. A. C. et al. **Índice de desagregação do solo baseado em energia ultra-sônica**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, n. 23, p. 525-531, 1999.

SANTOS, P. S. **Tecnologia de argilas**. v. 1: Fundamentos. São Paulo: Edgard Blucher, 1975.

SCHOFF, C.K. **Recent advances in the rheology of high solids coatings**. Progress in Organic Coatings, v.4, p.189-208, 1976.

SCHWERTMANN, U. & TAYLOR, R.M. **Iron oxides**. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B. editions. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison: Soil Science Society of America, p.379-438, 1989.

THOMPSON D. V. **The Materials and Techniques of Medieval Painting**. New York: Dover Publications, Inc., p. 74-188, 1956.

UEMOTO, K. L.; SILVA, J. **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.

UEMOTO, K.L.; IKEMATSU, P.; AGOPYAN, V. **Impacto ambiental das tintas imobiliárias**. Coletânea Habitare, v.7. Construção e Meio Ambiente. Porto Alegre: Habitare, 2006.

UEMOTO, K. L. **Pintura a base de cal**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas: Associação dos Produtores de Cal, 1993.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. **Laboratory measurement of soil color: theory and practice**. Soil color. Madison: Soil Science Society of Agronomy, p.21-33. 1993.

TRIAT, J.M. **Les ocres**. Paris: CNRS Éditions, 2010.

VIEIRA, A.F.C.; DAL BELLO, L.H.A. **Experimentos com mistura para otimização de processos**: uma aplicação com respostas não normais. Pesquisa Operacional v. 26 n. 3, Set./Dez. 2006.

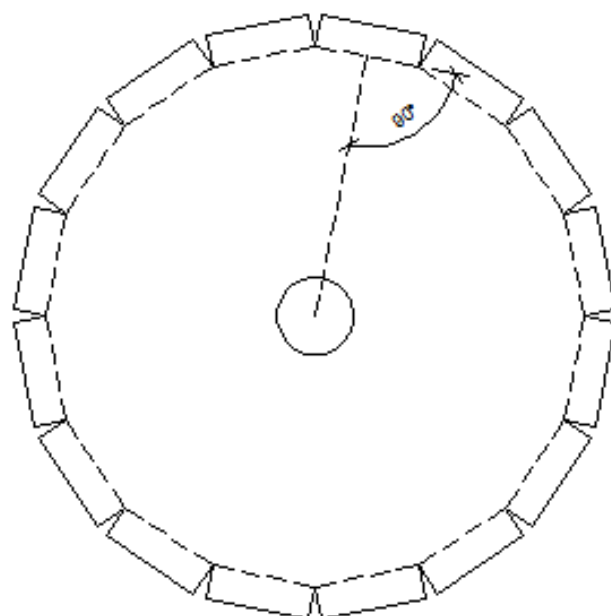
YAMAK, H. B. **Emulsion Polymerization:** Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers. Chapter 2. In: Polymer Science, Turkey: Intech, 2013. Disponível em <http://www.intechopen.com/books/polymer-science>. Acesso em 15 jan. 2015.

WICKS, Z. W.; JONES, F.N; PAPPAS, S.P. **Organic coatings:** Science and Technology. New York: John Wiley & Sons, 1992.

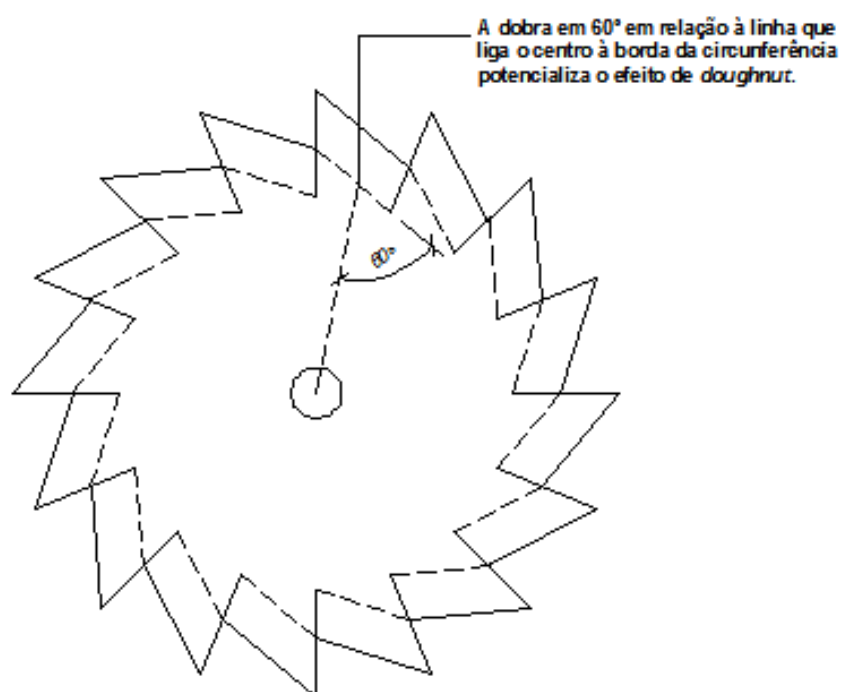
WINTER, J. **White pigments in Japanese paintings.** ICOM Committee for Conservation - 6th Triennial Meeting, Ottawa, p.5, 1981.

## APÊNDICE A

Disco Cowles, adaptado por Fernando de Paula Cardoso



DISCO COWLES PADRÃO



DISCO COWLES ADAPTADO

## APÊNDICE B

### Viscosidade e pH

B1. Pigmento B – Misturas ternárias (1-14) e misturas quaternárias (15-31).

| VISCOSIDADE E PH SÉRIE B |          |              |                    |         |            |             |            |
|--------------------------|----------|--------------|--------------------|---------|------------|-------------|------------|
| Id.                      | Água (%) | Pigmento (%) | NaOH 2,5 mol/L (%) | PVA (%) | Álcool (%) | V (cP)      | pH         |
| B1                       | 62,5     | 28,57        | 0                  | 8,93    | 0          | <b>430</b>  | <b>4,2</b> |
| B2                       | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | <b>985</b>  | <b>3,9</b> |
| B3                       | 60,71    | 28,57        | 0                  | 10,71   | 0          | <b>970</b>  | <b>4</b>   |
| B4                       | 64,29    | 28,57        | 0                  | 7,14    | 0          | <b>390</b>  | <b>4</b>   |
| B5                       | 58,93    | 28,57        | 0                  | 12,5    | 0          | <b>975</b>  | <b>3,9</b> |
| B6                       | 63,86    | 28,57        | 0                  | 7,57    | 0          | <b>3100</b> | <b>4,1</b> |
| B7                       | 60,38    | 28,57        | 0,23               | 10,82   | 0          | <b>4100</b> | <b>4,9</b> |
| B8                       | 58,54    | 28,57        | 0,34               | 12,55   | 0          | <b>2800</b> | <b>4,8</b> |
| B9                       | 58,76    | 28,57        | 0,11               | 12,55   | 0          | <b>5400</b> | <b>4,4</b> |
| B10                      | 62,12    | 28,57        | 0,11               | 9,2     | 0          | <b>3000</b> | <b>4,6</b> |
| B11                      | 56,69    | 28,57        | 0,45               | 14,29   | 0          | <b>3000</b> | <b>5,2</b> |
| B12                      | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | <b>8600</b> | <b>4,1</b> |
| B13                      | 62,11    | 28,57        | 0,34               | 8,98    | 0          | <b>1860</b> | <b>5,2</b> |
| B14                      | 63,83    | 28,57        | 0,45               | 7,14    | 0          | <b>415</b>  | <b>5,9</b> |
| B15                      | 23,9     | 26,56        | 0                  | 13,28   | 36,25      | <b>4000</b> | <b>4,1</b> |
| B16                      | 41,61    | 26,56        | 0,42               | 13,28   | 18,13      | <b>2400</b> | <b>5,2</b> |
| B17                      | 42,27    | 26,56        | 0                  | 6,64    | 24,53      | <b>2100</b> | <b>4,2</b> |
| B18                      | 32,51    | 26,56        | 0,1                | 8,30    | 32,52      | <b>2100</b> | <b>4,6</b> |
| B19                      | 23,48    | 26,56        | 0,42               | 13,28   | 36,25      | <b>990</b>  | <b>5,6</b> |
| B20                      | 41,67    | 26,56        | 0                  | 13,28   | 18,49      | <b>5800</b> | <b>4,1</b> |
| B21                      | 28,98    | 26,56        | 0,31               | 11,62   | 32,52      | <b>2400</b> | <b>5,2</b> |
| B22                      | 30,12    | 26,56        | 0,42               | 6,64    | 36,25      | <b>275</b>  | <b>6,1</b> |
| B23                      | 38,07    | 26,56        | 0,1                | 11,62   | 23,64      | <b>3800</b> | <b>4,2</b> |
| B24                      | 38,37    | 26,56        | 0,1                | 8,30    | 26,66      | <b>2100</b> | <b>4,7</b> |
| B25                      | 38,34    | 26,56        | 0,31               | 8,30    | 26,48      | <b>615</b>  | <b>5,2</b> |
| B26                      | 42,21    | 26,56        | 0,42               | 6,64    | 24,17      | <b>390</b>  | <b>5,8</b> |
| B27                      | 38,04    | 26,56        | 0,31               | 11,62   | 23,46      | <b>2500</b> | <b>5,0</b> |
| B28                      | 34,48    | 26,56        | 0,21               | 9,96    | 28,79      | <b>2200</b> | <b>4,8</b> |
| B29                      | 30,54    | 26,56        | 0                  | 6,64    | 36,25      | <b>2200</b> | <b>4,1</b> |
| B30                      | 29,19    | 26,56        | 0,1                | 11,62   | 32,52      | <b>3000</b> | <b>4,5</b> |
| B31                      | 32,3     | 26,56        | 0,31               | 8,3     | 32,52      | <b>1000</b> | <b>5,4</b> |

\* Em negrito os resultados que atenderam aos limites estabelecidos.

B2. Pigmento A – Misturas ternárias (1-14) e misturas quaternárias (15-31).

| VISCOSIDADE E PH SÉRIE A |          |              |                    |         |            |             |             |
|--------------------------|----------|--------------|--------------------|---------|------------|-------------|-------------|
| Id.                      | Água (%) | Pigmento (%) | NaOH 2,5 mol/L (%) | PVA (%) | Álcool (%) | V (cP)      | pH          |
| A1                       | 58,93    | 28,57        | 0                  | 12,5    | 0          | <b>500</b>  | <b>5,33</b> |
| A2                       | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | <b>2400</b> | <b>5,35</b> |
| A3                       | 64,29    | 28,57        | 0                  | 7,14    | 0          | <b>680</b>  | <b>5,43</b> |
| A4                       | 62,5     | 28,57        | 0                  | 8,93    | 0          | <b>900</b>  | <b>5,39</b> |
| A5                       | 60,71    | 28,57        | 0                  | 10,71   | 0          | <b>820</b>  | <b>5,34</b> |
| A6                       | 61,74    | 28,57        | 0,23               | 9,46    | 0          | <b>900</b>  | 6,60        |
| A7                       | 63,38    | 28,57        | 0,9                | 7,14    | 0          | <b>230</b>  | 7,98        |
| A8                       | 61,72    | 28,57        | 0,68               | 9,04    | 0          | <b>280</b>  | 7,21        |
| A9                       | 58,14    | 28,57        | 0,68               | 12,61   | 0          | <b>970</b>  | 6,77        |
| A10                      | 63,43    | 28,57        | 0                  | 8       | 0          | <b>390</b>  | 5,53        |
| A11                      | 60,05    | 28,57        | 0,45               | 10,93   | 0          | <b>1150</b> | 7,12        |
| A12                      | 56,24    | 28,57        | 0,9                | 14,29   | 0          | <b>735</b>  | 7,56        |
| A13                      | 58,6     | 28,57        | 0,23               | 12,61   | 0          | <b>980</b>  | 5,78        |
| A14                      | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | <b>1100</b> | 5,57        |
| A15                      | 42,02    | 26,46        | 0,84               | 6,61    | 24,07      | <b>205</b>  | 8,15        |
| A16                      | 23,37    | 26,46        | 0,84               | 13,23   | 36,11      | <b>225</b>  | 7,32        |
| A17                      | 41,54    | 26,46        | 0                  | 13,23   | 18,78      | <b>540</b>  | <b>5,32</b> |
| A18                      | 32,63    | 26,46        | 0,21               | 8,27    | 32,44      | <b>278</b>  | 6,72        |
| A19                      | 38,23    | 26,46        | 0,63               | 8,27    | 26,42      | <b>310</b>  | 7,26        |
| A20                      | 37,93    | 26,46        | 0,63               | 11,57   | 23,41      | <b>355</b>  | 7,25        |
| A21                      | 41,43    | 26,46        | 0,84               | 13,23   | 18,06      | <b>420</b>  | 7,46        |
| A22                      | 29,98    | 26,46        | 0,84               | 6,61    | 36,11      | <b>230</b>  | 8,1         |
| A23                      | 32,21    | 26,46        | 0,63               | 8,27    | 32,44      | <b>290</b>  | 7,16        |
| A24                      | 42,13    | 26,46        | 0                  | 6,61    | 24,8       | <b>195</b>  | 5,54        |
| A25                      | 37,99    | 26,46        | 0,21               | 11,57   | 23,77      | <b>350</b>  | 6,17        |
| A26                      | 30,82    | 26,46        | 0                  | 6,61    | 36,11      | <b>175</b>  | 5,64        |
| A27                      | 29,32    | 26,46        | 0,21               | 11,57   | 32,44      | <b>195</b>  | 6,29        |
| A28                      | 38,29    | 26,46        | 0,21               | 8,27    | 26,78      | <b>235</b>  | 6,32        |
| A29                      | 24,21    | 26,46        | 0                  | 13,23   | 36,11      | <b>230</b>  | 5,66        |
| A30                      | 34,44    | 26,46        | 0,42               | 9,92    | 28,77      | <b>200</b>  | 6,42        |
| A31                      | 28,9     | 26,46        | 0,63               | 11,57   | 32,44      | <b>170</b>  | 8,34        |

\* Em negrito os resultados que atenderam aos limites estabelecidos.

B3. Pigmento V – Misturas ternárias (1-14) e misturas quaternárias (15-31).

| VISCOSIDADE E PH SÉRIE V |          |              |                    |         |            |              |             |
|--------------------------|----------|--------------|--------------------|---------|------------|--------------|-------------|
| Id.                      | Água (%) | Pigmento (%) | NaOH 2,5 mol/L (%) | PVA (%) | Álcool (%) | V (Cp)       | pH          |
| V1                       | 58,93    | 28,57        | 0                  | 12,50   | 0          | <b>397,5</b> | 6,25        |
| V2                       | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | <b>280</b>   | <b>5,5</b>  |
| V3                       | 64,29    | 28,57        | 0                  | 7,14    | 0          | <b>340</b>   | <b>5,29</b> |
| V4                       | 62,5     | 28,57        | 0                  | 8,93    | 0          | <b>250</b>   | <b>5,19</b> |
| V5                       | 60,71    | 28,57        | 0                  | 10,71   | 0          | <b>207</b>   | <b>5,13</b> |
| V6                       | 61,78    | 28,57        | 0,19               | 9,46    | 0          | 860          | 5,68        |
| V7                       | 64,29    | 28,57        | 0                  | 7,14    | 0          | <b>280</b>   | <b>5,5</b>  |
| V8                       | 61,64    | 28,57        | 0,75               | 9,04    | 0          | <b>310</b>   | 7,45        |
| V9                       | 58,26    | 28,57        | 0,56               | 12,61   | 0          | 840          | 7,18        |
| V10                      | 63,05    | 28,57        | 0,38               | 8       | 0          | 840          | 6,9         |
| V11                      | 59,75    | 28,57        | 0,75               | 10,93   | 0          | 720          | 7,6         |
| V12                      | 56,96    | 28,57        | 0,19               | 14,29   | 0          | 780          | 6,63        |
| V13                      | 58,82    | 28,57        | 0                  | 12,61   | 0          | 740          | <b>5,43</b> |
| V14                      | 56,39    | 28,57        | 0,56               | 14,29   | 0          | 800          | 6,82        |
| V15                      | 42,98    | 26,49        | 0,17               | 6,62    | 23,73      | 620          | 6,41        |
| V16                      | 23,41    | 26,49        | 0,7                | 13,25   | 36,16      | 460          | 7,15        |
| V17                      | 27,62    | 26,49        | 0,17               | 13,25   | 32,47      | 500          | 6,94        |
| V18                      | 32,59    | 26,49        | 0,17               | 8,28    | 32,47      | 520          | 6,6         |
| V19                      | 28,38    | 26,49        | 0,7                | 8,28    | 36,16      | 600          | 7,01        |
| V20                      | 25,76    | 26,49        | 0                  | 11,59   | 36,16      | <b>180</b>   | 6,52        |
| V21                      | 41,58    | 26,49        | 0                  | 13,25   | 18,68      | 720          | <b>5,48</b> |
| V22                      | 39,97    | 26,49        | 0,17               | 6,62    | 26,74      | 600          | 6,39        |
| V23                      | 46,46    | 26,49        | 0,7                | 8,28    | 18,08      | 600          | 6,76        |
| V24                      | 30,73    | 26,49        | 0                  | 6,62    | 36,16      | 500          | 5,84        |
| V25                      | 37,21    | 26,49        | 0                  | 11,59   | 24,71      | 520          | 5,71        |
| V26                      | 33,9     | 26,49        | 0,52               | 6,62    | 32,47      | <b>220</b>   | 6,77        |
| V27                      | 32,8     | 26,49        | 0,35               | 11,59   | 28,78      | <b>240</b>   | 6,81        |
| V28                      | 32,24    | 26,49        | 0,52               | 8,28    | 32,47      | <b>255</b>   | 7,01        |
| V29                      | 36,32    | 26,49        | 0,52%              | 13,25   | 23,43      | <b>250</b>   | 6,95        |
| V30                      | 38,77    | 26,49        | 0,7                | 9,93    | 24,11      | 580          | 7,41        |
| V31                      | 34,96    | 26,49        | 0,52               | 11,59   | 26,44      | 520          | 7,21        |

\* Em negrito os resultados que atenderam aos limites estabelecidos.

## APÊNDICE C

### C1. Estabilidade das suspensões

| Id. | B     |        |             | A     |        |             | V     |        |            |
|-----|-------|--------|-------------|-------|--------|-------------|-------|--------|------------|
|     | 5 mim | 15 min | 30 min      | 5 mim | 15 min | 30 min      | 5 mim | 15 min | 30 min     |
| 1   | 465   | 450    | <b>430</b>  | 1100  | 2200   | <b>500</b>  | 290   | 310    | <b>398</b> |
| 2   | 975   | 980    | <b>985</b>  | 2200  | 1700   | <b>2400</b> | 250   | 275    | <b>280</b> |
| 3   | 960   | 965    | <b>970</b>  | 620   | 580    | <b>680</b>  | 333   | 353    | <b>340</b> |
| 4   | 383   | 370    | <b>390</b>  | 940   | 780    | <b>900</b>  | 275   | 260    | <b>250</b> |
| 5   | 970   | 975    | <b>975</b>  | 860   | 920    | <b>820</b>  | 195   | 195    | <b>208</b> |
| 6   | 1600  | 2400   | <b>3100</b> | 920   | 920    | <b>900</b>  | 840   | 920    | <b>860</b> |
| 7   | 3700  | 3300   | <b>4100</b> | 190   | 210    | <b>230</b>  | 250   | 275    | <b>280</b> |
| 8   | 2300  | 2500   | <b>2800</b> | 235   | 275    | <b>280</b>  | 350   | 290    | <b>310</b> |
| 9   | 5300  | 6300   | <b>5400</b> | 960   | 970    | <b>970</b>  | 820   | 840    | <b>840</b> |
| 10  | 3500  | 3900   | <b>3000</b> | 390   | 375    | <b>390</b>  | 920   | 900    | <b>840</b> |
| 11  | 2920  | 2980   | <b>3000</b> | 1100  | 750    | <b>1150</b> | 840   | 640    | <b>720</b> |
| 12  | 8700  | 8800   | <b>8600</b> | 520   | 660    | <b>735</b>  | 660   | 740    | <b>780</b> |
| 13  | 1840  | 1840   | <b>1860</b> | 1040  | 1340   | <b>980</b>  | 640   | 700    | <b>740</b> |
| 14  | 388   | 410    | <b>415</b>  | 970   | 1160   | <b>1100</b> | 840   | 740    | <b>800</b> |
| 15  | 4000  | 5000   | <b>4000</b> | 175   | 195    | <b>205</b>  | 580   | 580    | <b>620</b> |
| 16  | 2600  | 2300   | <b>2400</b> | 215   | 230    | <b>225</b>  | 480   | 440    | <b>460</b> |
| 17  | 1100  | 1900   | <b>2100</b> | 435   | 505    | <b>540</b>  | 580   | 520    | <b>500</b> |
| 18  | 1700  | 2000   | <b>2100</b> | 255   | 245    | <b>278</b>  | 500   | 520    | <b>520</b> |
| 19  | 970   | 985    | <b>990</b>  | 315   | 310    | <b>310</b>  | 700   | 620    | <b>600</b> |
| 20  | 5600  | 7300   | <b>5800</b> | 335   | 350    | <b>355</b>  | 160   | 200    | <b>180</b> |
| 21  | 2000  | 2100   | <b>2400</b> | 320   | 390    | <b>420</b>  | 680   | 740    | <b>720</b> |
| 22  | 340   | 350    | <b>275</b>  | 205   | 215    | <b>230</b>  | 680   | 620    | <b>600</b> |
| 23  | 4000  | 3500   | <b>3800</b> | 290   | 275    | <b>290</b>  | 620   | 640    | <b>600</b> |
| 24  | 2000  | 2100   | <b>2100</b> | 190   | 193    | <b>195</b>  | 600   | 540    | <b>500</b> |
| 25  | 605   | 600    | <b>615</b>  | 285   | 313    | <b>350</b>  | 630   | 570    | <b>520</b> |
| 26  | 370   | 370    | <b>390</b>  | 165   | 180    | <b>175</b>  | 290   | 260    | <b>220</b> |
| 27  | 2400  | 2500   | <b>2500</b> | 225   | 205    | <b>195</b>  | 205   | 213    | <b>240</b> |
| 28  | 1900  | 2400   | <b>2200</b> | 225   | 233    | <b>235</b>  | 280   | 250    | <b>255</b> |
| 29  | 2000  | 2200   | <b>2200</b> | 230   | 265    | <b>230</b>  | 271   | 268    | <b>250</b> |
| 30  | 2400  | 3100   | <b>3000</b> | 190   | 200    | <b>200</b>  | 640   | 580    | <b>580</b> |
| 31  | 1600  | 1000   | <b>1000</b> | 170   | 185    | <b>170</b>  | 640   | 560    | <b>520</b> |

\* Em negrito os resultados da terceira medida.

## APÊNDICE D

Desempenho – PCS, PCU e RAU

D1. Pigmento B – Misturas ternárias (1-14) e misturas quaternárias (15-31).

| DESEMPENHO SÉRIE B |          |              |                    |         |            |             |         |              |
|--------------------|----------|--------------|--------------------|---------|------------|-------------|---------|--------------|
| Id.                | Água (%) | Pigmento (%) | NaOH 2,5 mol/L (%) | PVA (%) | Álcool (%) | PCS (m²/L)  | PCU (%) | RAU (ciclos) |
| B1                 | 62,5     | 28,57        | 0                  | 8,93    | 0          | 3,87        | 23,33   | 88           |
| B2                 | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | 2,78        | 26,64   | <b>200</b>   |
| B3                 | 60,71    | 28,57        | 0                  | 10,71   | 0          | <b>4,27</b> | 25,44   | 88           |
| B4                 | 64,29    | 28,57        | 0                  | 7,14    | 0          | <b>4,22</b> | 22,64   | 26           |
| B5                 | 58,93    | 28,57        | 0                  | 12,5    | 0          | 3,39        | 24,63   | <b>200</b>   |
| B6                 | 63,86    | 28,57        | 0                  | 7,57    | 0          | <b>5,15</b> | 42,49   | 6            |
| B7                 | 60,38    | 28,57        | 0,23               | 10,82   | 0          | <b>6,28</b> | 40,92   | 11           |
| B8                 | 58,54    | 28,57        | 0,34               | 12,55   | 0          | <b>5,14</b> | 42,6    | 27           |
| B9                 | 58,76    | 28,57        | 0,11               | 12,55   | 0          | <b>6,32</b> | 43,2    | 46           |
| B10                | 62,12    | 28,57        | 0,11               | 9,2     | 0          | <b>4,7</b>  | 41,22   | 10           |
| B11                | 56,69    | 28,57        | 0,45               | 14,29   | 0          | <b>9,36</b> | 42,36   | 58           |
| B12                | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | <b>8,24</b> | 44,53   | 95           |
| B13                | 62,11    | 28,57        | 0,34               | 8,98    | 0          | <b>5,53</b> | 40,22   | 10           |
| B14                | 63,83    | 28,57        | 0,45               | 7,14    | 0          | <b>4,85</b> | 42,79   | 5            |
| B15                | 23,90    | 26,56        | 0                  | 13,28   | 36,25      | <b>4,39</b> | 34,83   | <b>172</b>   |
| B16                | 41,61    | 26,56        | 0,42               | 13,28   | 18,13      | <b>6,36</b> | 39,29   | <b>117</b>   |
| B17                | 42,27    | 26,56        | 0                  | 6,64    | 24,53      | <b>7,09</b> | 36,19   | 6            |
| B18                | 32,51    | 26,56        | 0,1                | 8,3     | 32,52      | <b>4,46</b> | 32,72   | 16           |
| B19                | 23,48    | 26,56        | 0,42               | 13,28   | 36,25      | <b>7,9</b>  | 32,88   | <b>141</b>   |
| B20                | 41,67    | 26,56        | 0                  | 13,28   | 18,49      | <b>7,35</b> | 40,74   | 89           |
| B21                | 28,98    | 26,56        | 0,31               | 11,62   | 32,52      | <b>8,33</b> | 31,98   | 42           |
| B22                | 30,12    | 26,56        | 0,42               | 6,64    | 36,25      | <b>7,42</b> | 32,56   | 15           |
| B23                | 38,07    | 26,56        | 0,1                | 11,62   | 23,64      | <b>8,29</b> | 32,57   | 87           |
| B24                | 38,37    | 26,56        | 0,1                | 8,3     | 26,66      | <b>9,93</b> | 34,44   | 18           |
| B25                | 38,34    | 26,56        | 0,31               | 8,3     | 26,48      | <b>6,8</b>  | 32,31   | 14           |
| B26                | 42,21    | 26,56        | 0,42               | 6,64    | 24,17      | <b>5,75</b> | 32,16   | 7            |
| B27                | 38,04    | 26,56        | 0,31               | 11,62   | 23,46      | <b>5,22</b> | 34,5    | <b>112</b>   |
| B28                | 34,48    | 26,56        | 0,21               | 9,96    | 28,79      | <b>5,58</b> | 33,57   | 15           |
| B29                | 30,54    | 26,56        | 0                  | 6,64    | 36,25      | <b>9,13</b> | 32,96   | 8            |
| B30                | 29,19    | 26,56        | 0,1                | 11,62   | 32,52      | <b>7,9</b>  | 33,94   | 60           |
| B31                | 32,30    | 26,56        | 0,31               | 8,3     | 32,52      | <b>5,37</b> | 32,71   | 13           |

\* Em negrito os resultados que atenderam aos limites estabelecidos pela NBR 15079 (2011).

D2. Pigmento A – Misturas ternárias (1-14) e misturas quaternárias (15-31).

| DESEMPENHO SÉRIE A |          |              |                    |         |            |                         |         |              |
|--------------------|----------|--------------|--------------------|---------|------------|-------------------------|---------|--------------|
| Id.                | Água (%) | Pigmento (%) | NaOH 2,5 mol/L (%) | PVA (%) | Álcool (%) | PCS (m <sup>2</sup> /L) | PCU (%) | RAU (ciclos) |
| A1                 | 58,93    | 28,57        | 0                  | 12,5    | 0          | <b>4,39</b>             | 36,6    | 55           |
| A2                 | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | <b>4,42</b>             | 35,54   | 93           |
| A3                 | 64,29    | 28,57        | 0                  | 7,14    | 0          | <b>3,63</b>             | 35,83   | 12           |
| A4                 | 62,5     | 28,57        | 0                  | 8,93    | 0          | 3,25                    | 35,11   | 22           |
| A5                 | 60,71    | 28,57        | 0                  | 10,71   | 0          | 3,69                    | 35,73   | 41           |
| A6                 | 61,74    | 28,57        | 0,23               | 9,46    | 0          | <b>4,9</b>              | 37,88   | 35           |
| A7                 | 63,38    | 28,57        | 0,9                | 7,14    | 0          | <b>4,6</b>              | 34,34   | 8            |
| A8                 | 61,72    | 28,57        | 0,68               | 9,04    | 0          | <b>5,21</b>             | 36,6    | 22           |
| A9                 | 58,14    | 28,57        | 0,68               | 12,61   | 0          | <b>4,74</b>             | 35,61   | 67           |
| A10                | 63,43    | 28,57        | 0                  | 8       | 0          | <b>4,01</b>             | 33,53   | 23           |
| A11                | 60,05    | 28,57        | 0,45               | 10,93   | 0          | <b>5,03</b>             | 33,52   | 42           |
| A12                | 56,24    | 28,57        | 0,9                | 14,29   | 0          | <b>4,57</b>             | 33,43   | 73           |
| A13                | 58,6     | 28,57        | 0,23               | 12,61   | 0          | <b>4,64</b>             | 31,86   | 68           |
| A14                | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | <b>4,09</b>             | 33,84   | <b>262</b>   |
| A15                | 42,02    | 26,46        | 0,84               | 6,61    | 24,07      | <b>4,43</b>             | 23,11   | 31           |
| A16                | 23,37    | 26,46        | 0,84               | 13,23   | 36,11      | 3,52                    | 28,61   | <b>304</b>   |
| A17                | 41,54    | 26,46        | 0                  | 13,23   | 18,78      | 3,73                    | 27,45   | <b>186</b>   |
| A18                | 32,63    | 26,46        | 0,21               | 8,27    | 32,44      | <b>4,92</b>             | 29,13   | 45           |
| A19                | 38,23    | 26,46        | 0,63               | 8,27    | 26,42      | <b>4,14</b>             | 30,23   | 27           |
| A20                | 37,93    | 26,46        | 0,63               | 11,57   | 23,41      | <b>4,31</b>             | 31,65   | <b>169</b>   |
| A21                | 41,43    | 26,46        | 0,84               | 13,23   | 18,06      | 3,28                    | 30,51   | <b>259</b>   |
| A22                | 29,98    | 26,46        | 0,84               | 6,61    | 36,11      | <b>4,65</b>             | 27,48   | 11           |
| A23                | 32,21    | 26,46        | 0,63               | 8,27    | 32,44      | <b>4,74</b>             | 28,83   | 39           |
| A24                | 42,13    | 26,46        | 0                  | 6,61    | 24,8       | <b>5,5</b>              | 30,47   | 15           |
| A25                | 37,99    | 26,46        | 0,21               | 11,57   | 23,77      | <b>4,7</b>              | 28,86   | <b>152</b>   |
| A26                | 30,82    | 26,46        | 0                  | 6,61    | 36,11      | <b>5,21</b>             | 25,83   | 29           |
| A27                | 29,32    | 26,46        | 0,21               | 11,57   | 32,44      | <b>4,54</b>             | 18,11   | 71           |
| A28                | 38,29    | 26,46        | 0,21               | 8,27    | 26,78      | <b>4,55</b>             | 22,99   | 28           |
| A29                | 24,21    | 26,46        | 0                  | 13,23   | 36,11      | <b>4,26</b>             | 17,86   | <b>133</b>   |
| A30                | 34,44    | 26,46        | 0,42               | 9,92    | 28,77      | <b>4,58</b>             | 21,77   | 43           |
| A31                | 28,9     | 26,46        | 0,63               | 11,57   | 32,44      | 3,92                    | 19,74   | 66           |

\* Em negrito os resultados que atenderam aos limites estabelecidos pela NBR 15079 (2011).

D3. Pigmento V – Misturas ternárias (1-14) e misturas quaternárias (15-31).

| DESEMPENHO SÉRIE V |          |              |                    |         |            |             |              |              |
|--------------------|----------|--------------|--------------------|---------|------------|-------------|--------------|--------------|
| Id.                | Água (%) | Pigmento (%) | NaOH 2,5 mol/L (%) | PVA (%) | Álcool (%) | PCS (m²/L)  | PCU (%)      | RAU (ciclos) |
| V1                 | 58,93    | 28,57        | 0                  | 12,50   | 0          | 3,3         | <b>76,76</b> | 10           |
| V2                 | 57,14    | 28,57        | 0                  | 14,29   | 0          | 3,68        | <b>69,13</b> | <b>496</b>   |
| V3                 | 64,29    | 28,57        | 0                  | 7,14    | 0          | <b>4,25</b> | <b>64,81</b> | 54           |
| V4                 | 62,5     | 28,57        | 0                  | 8,93    | 0          | 3,98        | <b>68,98</b> | <b>319</b>   |
| V5                 | 60,71    | 28,57        | 0                  | 10,71   | 0          | 3,63        | <b>68,85</b> | 78           |
| V6                 | 61,78    | 28,57        | 0,19               | 9,46    | 0          | <b>4,34</b> | <b>66,79</b> | <b>102</b>   |
| V7                 | 64,29    | 28,57        | 0                  | 7,14    | 0          | 3,68        | <b>69,13</b> | <b>496</b>   |
| V8                 | 61,64    | 28,57        | 0,75               | 9,04    | 0          | 3,89        | <b>75,03</b> | 32           |
| V9                 | 58,26    | 28,57        | 0,56               | 12,61   | 0          | <b>4,13</b> | <b>64,94</b> | <b>127</b>   |
| V10                | 63,05    | 28,57        | 0,38               | 8       | 0          | <b>4,53</b> | <b>70,51</b> | 93           |
| V11                | 59,75    | 28,57        | 0,75               | 10,93   | 0          | 3,9         | <b>68,71</b> | <b>122</b>   |
| V12                | 56,96    | 28,57        | 0,19               | 14,29   | 0          | 3,82        | <b>67,05</b> | 33           |
| V13                | 58,82    | 28,57        | 0                  | 12,61   | 0          | 3,43        | <b>67,06</b> | 14           |
| V14                | 56,39    | 28,57        | 0,56               | 14,29   | 0          | <b>4,31</b> | <b>76,32</b> | 42           |
| V15                | 42,98    | 26,49        | 0,17               | 6,62    | 23,73      | 3,78        | 51,55        | <b>318</b>   |
| V16                | 23,41    | 26,49        | 0,7                | 13,25   | 36,16      | <b>4,03</b> | 26,22        | 50           |
| V17                | 27,62    | 26,49        | 0,17               | 13,25   | 32,47      | 3,58        | 45,14        | 64           |
| V18                | 32,59    | 26,49        | 0,17               | 8,28    | 32,47      | 3,4         | 34,74        | <b>118</b>   |
| V19                | 28,38    | 26,49        | 0,7                | 8,28    | 36,16      | 3,1         | 25,29        | 12           |
| V20                | 25,76    | 26,49        | 0                  | 11,59   | 36,16      | 3,32        | 38,84        | 55           |
| V21                | 41,58    | 26,49        | 0                  | 13,25   | 18,68      | 3,41        | 49,52        | <b>247</b>   |
| V22                | 39,97    | 26,49        | 0,17               | 6,62    | 26,74      | <b>4,02</b> | 39,55        | 95           |
| V23                | 46,46    | 26,49        | 0,7                | 8,28    | 18,08      | 3,08        | 45,87        | <b>140</b>   |
| V24                | 30,73    | 26,49        | 0                  | 6,62    | 36,16      | 3,54        | 25,87        | <b>161</b>   |
| V25                | 37,21    | 26,49        | 0                  | 11,59   | 24,71      | 3,58        | 47,71        | 33           |
| V26                | 33,9     | 26,49        | 0,52               | 6,62    | 32,47      | 3,08        | 20,1         | <b>141</b>   |
| V27                | 32,8     | 26,49        | 0,35               | 11,59   | 28,78      | 3,41        | 38,99        | <b>133</b>   |
| V28                | 32,24    | 26,49        | 0,52               | 8,28    | 32,47      | 3,91        | 32,75        | 84           |
| V29                | 36,32    | 26,49        | 0,52%              | 13,25   | 23,43      | 3,7         | 40,41        | <b>153</b>   |
| V30                | 38,77    | 26,49        | 0,7                | 9,93    | 24,11      | 3,58        | 38,19        | 50           |
| V31                | 34,96    | 26,49        | 0,52               | 11,59   | 26,44      | 3,11        | 40,57        | 85           |

\* Em negrito os resultados que atenderam aos limites estabelecidos pela NBR 15079 (2011).