

**CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE**

**MARÍLIA GABRIELA DUPONT**

**ESTUDO DO EFEITO DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO  
NAS PROPRIEDADES DE TINTAS ACRÍLICAS BASE ÁGUA**

**Novo Hamburgo  
2009**

**MARÍLIA GABRIELA DUPONT**

**ESTUDO DO EFEITO DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO  
NAS PROPRIEDADES DE TINTAS ACRÍLICAS BASE ÁGUA**

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado como requisito parcial  
à obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia Industrial Química,  
Habilitação em Engenharia Industrial  
Química, pelo Centro Universitário Feevale.

**Orientador: Nei Sebastião Domingues Junior**

**Novo Hamburgo  
2009**

## MARÍLIA GABRIELA DUPONT

Trabalho de Conclusão de Curso Bacharel em Engenharia Industrial Química, com título Estudo de efeito de nanopartículas de ZnO em tintas acrílicas base água, submetido ao corpo docente do Centro Universitário Feevale, como requisito necessário para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química.

Aprovado por:

---

Nei Sebastião Domingues Junior

---

Carlos Rodolfo Wolf

---

Claudia Trindade Oliveira

---

Patrice Monteiro de Aquim

Novo Hamburgo, 30.11.2009.

*Dedico aos meus pais, Lauro e Gladis e ao meu irmão  
Fabrício. Em especial, ao amor da minha vida...Rodrigo.*

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais Lauro e Gladis, que sempre me apoiaram, me incentivaram, torceram e principalmente, acreditaram em mim. AMO VOCÊS. Ao meu irmão Fabrício, que sempre me deu muita força. Aos meus sogros e cunhada, meu sincero agradecimento pela amizade. Ao meu orientador do TCC, Nei Sebastião Domingues Junior e aos demais professores, pelos ensinamentos, apoio e incentivo durante todas as minhas dificuldades nestes anos que compartilhamos nossos conhecimentos. Aos meus amigos que sempre me apoiaram e souberam entender meus momentos de ausência. À Killing, que me proporcionou todo incentivo para desenvolvimento profissional e pessoal.

Em especial, agradeço ao meu marido Rodrigo, o qual amo muito, que nunca me deixou desistir e soube entender minhas ausências. TE AMO.

Agradeço a todos que ajudaram e contribuíram, cada um à sua maneira, para esta conquista. E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte desta caminhada.

À Deus, nosso criador, todo poderoso.

**MUITO OBRIGADO!!!**

## RESUMO

Com o avanço da nanotecnologia, o estudo da influência de nanopartículas nas propriedades de tintas vem recebendo crescente interesse em pesquisas acadêmicas e aplicações industriais. Neste contexto, a utilização de Óxido de Zinco (ZnO) nanométrico para a produção de tintas, recebe considerável importância. Sendo assim, este trabalho reporta o estudo experimental de caracterização de tintas aquosas com uso de ZnO. Foram preparadas composições de tintas aquosas a base de emulsão acrílica, nas quais avaliou-se a influência de diferentes teores de nanopartículas de ZnO nas propriedades da tinta em comparativo com partículas do mesmo material em dimensões micrométricas, o qual é utilizado atualmente. Outro fator avaliado foi a influência da relação entre a quantidade de carga e o *binder*. As propriedades mecânicas da tinta aquosa com e sem incorporação do ZnO foram avaliadas através do ensaio de aderência e abrasão. Foram avaliadas a resistência anticorrosiva, à umidade, à água, ao intemperismo acelerado e química através de diferentes técnicas utilizadas na indústria de tintas para verificação do efeito do ZnO. Concluiu-se que as propriedades finais das tintas aquosas variam de acordo com o tipo e percentual de ZnO e com a relação de P+C/*Binder*. Os estudos realizados contribuíram para o entendimento do efeito da utilização de nanopartículas em tintas aquosas.

**Palavras-chave:** ZnO. Tinta aquosa. Nanopartículas.

## ABSTRACT

With the advance of nanotechnology, the study of the influence of nanoparticles on the properties of paints has been receiving interest in academic research and industrial applications. In this context, the use of nanometric zinc oxide (ZnO) for paint production receives considerable importance. This paper reports an experimental study of characterization of waterborne paints containing ZnO. Compositions were prepared in aqueous acrylic emulsion, in which it was evaluated the influence of different concentrations of ZnO nanoparticles on the properties of ink particles in comparison with the same material in micrometer dimensions, which is currently used. Another factor evaluated was the influence of the relation between the amount of powder and binder. The mechanical properties of aqueous paints with and without addition of ZnO were evaluated by testing adhesion and abrasion. It was evaluated the corrosion resistance, humidity, water immersion, accelerated weathering and chemical resistance by different techniques used in the paint industry to verify the effect of ZnO. The final properties of the waterborne paint are affected by the type and level of ZnO and the relation of  $P+C/Binder$ . Studies contributed to the understanding the effect of the use of nanoparticles in aqueous paint.

**Keywords:** ZnO. Aqueous paint. Nanoparticles.

## LISTA DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 – Estrutura do emulsionante.....  | 27 |
| Figura 2 – Representação esquemática da interface do emulsionante.....   | 27 |
| Figura 3 – Representação do tamanho de partícula nanométrico.....  | 31 |
| Figura 4 – Propriedades mecânicas dos nanocompósitos.....  | 32 |
| Figura 5 – Estratégia de síntese de nanocompósitos: (I) mistura simples dos componentes; (II) preparação das nanopartículas <i>in situ</i> e (III) polimerização da matriz polimérica <i>in situ</i> ..... | 34 |
| Figura 6 – Representação esquemática das estruturas dos nanocompósitos: (a) Microcompósito; (b) Nanocompósito- estrutura intercalada; (c) Nanocompósito – estrutura delaminada.....                        | 35 |
| Figura 7 – Representação esquemática da divisão de partículas .....  | 36 |
| Figura 8 – Representação esquemática da permeabilidade da água em nanocompósitos .....   | 36 |
| Figura 9 – Representação esquemática da secagem da tinta .....   | 37 |
| Figura 10 – Absorção de UV pelas nanopartículas de ZnO .....   | 38 |
| Figura 11 – Teste de QUV-A – 2000 horas: (a) sem ZnO e (b) com ZnO.....  | 39 |
| Figura 12 – Micrografia de MET, dispersões de: a) nano-TiO <sub>2</sub> ,b) TiO <sub>2</sub> convencional, c) nano-ZnO, d) ZnO convencional .....  | 39 |
| Figura 13 – Exemplos de interação .....  | 42 |
| Figura 14 – Dispersor tipo <i>cowles</i> .....   | 45 |
| Figura 15 – Moinho de esferas laboratorial.....  | 46 |
| Figura 16 – Copo Ford nº 4 .....   | 47 |
| Figura 17 – Câmara de Salt-spray .....   | 48 |
| Figura 18 – Representação esquemática da Câmara de Intemperismo Acelerado .....  | 49 |
| Figura 19 – Câmara de Umidade .....  | 50 |
| Figura 20 – Teste de imersão em água .....   | 50 |
| Figura 21 – Ângulos de medição .....   | 53 |
| Figura 22 - Gráfico normal de efeitos .....  | 55 |
| Figura 23 – Fotografias das alternativas avaliadas.....  | 60 |

## LISTA DE GRÁFICOS

|   |    |
|---|----|
| Gráfico 1 – Resultados de resistência anticorrosiva das alternativas .....                    | 57 |
| Gráfico 2 – Efeitos principais das variáveis analisadas na resistência anticorrosiva .....    | 58 |
| Gráfico 3 – Interações entre as variáveis na resistência anticorrosiva .....                  | 58 |
| Gráfico 4 – Efeitos e interações na resistência anticorrosiva .....                           | 59 |
| Gráfico 5 – Análise dos efeitos principais na resistência anticorrosiva através do cubo ..... | 59 |
| Gráfico 6 – Retenção de brilho após 100 horas de intemperismo acelerado.....                  | 61 |
| Gráfico 7 – Efeito das variáveis na retenção de brilho.....                                   | 61 |
| Gráfico 8 – Interações entre as variáveis na avaliação de retenção de brilho .....            | 63 |
| Gráfico 9 – Efeitos e interações na retenção de brilho .....                                  | 63 |
| Gráfico 10 – Análise dos efeitos principais na retenção de brilho através do cubo .....       | 64 |
| Gráfico 11 – Leitura de cor (DE*94) após 1000 horas de intemperismo acelerado .....           | 64 |
| Gráfico 12 – Efeitos e interações na leitura de cor.....                                      | 65 |
| Gráfico 13 – Resultados de câmara úmida .....   | 66 |
| Gráfico 14 – Efeito entre as variáveis na resistência à umidade .....                         | 67 |
| Gráfico 15 – Efeitos e interações entre as variáveis para empolamento .....                   | 67 |
| Gráfico 16 – Retenção de brilho no ensaio de imersão em água.....                             | 68 |
| Gráfico 17 – Efeitos principais na retenção de brilho após imersão em água.....               | 69 |
| Gráfico 18 – Interações de segunda ordem entre as variáveis .....                             | 69 |
| Gráfico 19 – Efeitos e interações das variáveis quanto à retenção de brilho .....             | 70 |
| Gráfico 20 – Análise dos efeitos principais na retenção de brilho através do cubo .....       | 70 |
| Gráfico 21 – Resultado de empolamento no ensaio de imersão em água .....                      | 71 |
| Gráfico 22 – Efeito principal das variáveis quanto ao empolamento.....                        | 71 |
| Gráfico 23 – Interação entre as variáveis quanto ao empolamento.....                          | 72 |
| Gráfico 24 – Efeitos e interações das variáveis em estudo quanto ao empolamento .....         | 72 |
| Gráfico 25 – Resultados de Dureza König .....   | 73 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Nível das variáveis dependentes .....                                     | 44 |
| Tabela 2 – Matriz de experimentos .....  | 44 |
| Tabela 3 – Processos de fabricação da tinta .....                                    | 45 |
| Tabela 4 – Método de corte .....   | 52 |
| Tabela 5 – Código de corte em grade .....  | 53 |
| Tabela 6 – Resultados de resistência anticorrosiva das alternativas .....            | 56 |
| Tabela 7 – Resultados de resistência ao intemperismo acelerado para as amostras..... | 61 |
| Tabela 8 – Resultados de resistência à umidade para as alternativas .....            | 65 |
| Tabela 9 – Resultados do ensaio de imersão em água.....                              | 68 |
| Tabela 10 – Resultados para os experimentos com e sem ZnO .....                      | 74 |
| Tabela 11 – Resultados das propriedades x variáveis .....                            | 75 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{Al}_2\text{O}_3$ : Óxido de alumínio

*Binder*: Quantidade de resina sólida

$\text{CaCO}_3$ : carbonato de cálcio

$\text{CeO}_2$ : Óxido de cério

COV: Compostos Orgânicos Voláteis

EPA: Agência de Proteção Ambiental Americana

HALS: Hindered Aminelight Stabilizers

LSD: Least Significant Difference

MEK: Metil Etil Cetona

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

pH: Potencial Hidrogeniônico

P+C: Pigmento + Carga

$\text{SiO}_2$ : Dióxido de silício

Tg: Temperatura de Transição Vítrea

$\text{TiO}_2$ : Dióxido de titânio

TMFF: Temperatura Mínima de Formação de Filme

UV: Radiação Ultravioleta

$\text{ZnO}$ : Óxido de Zinco

$\text{ZrO}_2$ : Dióxido de zircônio

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO</b> .....   | <b>14</b> |
| <b>1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....                                    | <b>17</b> |
| 1.1 CONCEITO DE POLÍMEROS .....   | 17        |
| 1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS .....                                   | 17        |
| 1.2.1 Quanto à estrutura química .....                                  | 18        |
| 1.2.2 Quanto ao método de preparação .....                              | 18        |
| 1.2.3 Quanto ao comportamento mecânico .....                            | 18        |
| 1.3 TINTAS .....  | 20        |
| 1.3.1 Composição da tinta .....   | 21        |
| 1.3.1.1 Resina .....  | 21        |
| 1.3.1.2 Pigmentos .....   | 22        |
| 1.3.1.3 Aditivos .....  | 23        |
| 1.3.1.4 Solventes .....   | 24        |
| 1.4 EMULSÃO ACRÍLICA .....  | 26        |
| 1.4.1 Mecanismo de polimerização por adição em emulsão .....            | 26        |
| 1.4.2 Efeito da composição monomérica nas propriedades da emulsão ..... | 28        |
| 1.4.3 Mecanismo de formação de filme .....                              | 29        |
| 1.4.4 Tintas a base de emulsão acrílica .....                           | 30        |
| 1.5 NANOCOMPÓSITOS .....  | 31        |
| 1.5.1 Nanocargas em tintas .....  | 35        |
| 1.5.2 Óxido de zinco .....  | 37        |
| 1.6 O USO DA ESTATÍSTICA .....  | 40        |
| 1.6.1 Delineamento Experimental .....                                   | 40        |
| 1.6.1.1 Delineamento Experimental Fatorial .....                        | 41        |
| 1.6.1.2 Interação de fatores .....                                      | 42        |
| <b>2 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....                                      | <b>43</b> |
| 2.1 MATERIAIS .....   | 43        |
| 2.2 COMPOSIÇÕES .....   | 43        |
| 2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....                                       | 44        |
| 2.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....                                | 46        |
| 2.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO .....                                     | 47        |
| 2.5.1 Resistência Anticorrosiva – Névoa Salina .....                    | 47        |
| 2.5.2 Resistência ao Intemperismo Acelerado .....                       | 48        |
| 2.5.3 Resistência à Umidade .....                                       | 49        |
| 2.5.4 Imersão em água .....   | 50        |
| 2.5.5 Resistência à abrasão .....                                       | 51        |
| 2.5.6 Dureza König .....  | 51        |
| 2.5.7 Aderência em grade .....  | 51        |
| 2.5.8 Determinação do brilho .....                                      | 53        |
| 2.5.8 Resistência à metiletilcetona (MEK) .....                         | 54        |
| 2.6 TRATAMENTO DOS DADOS .....  | 54        |
| 2.6.1 Programa Computacional .....                                      | 54        |
| 2.6.2 Análise dos efeitos .....   | 55        |
| <b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....                                   | <b>55</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.1 RESISTÊNCIA ANTICORROSIVA – NÉVOA SALINA .....   | 56        |
| 3.2 RESISTÊNCIA AO INTEMPERISMO ACELERADO.....   | 61        |
| 3.3 RESISTÊNCIA À UMIDADE .....  | 65        |
| 3.4 IMERSÃO EM ÁGUA.....   | 68        |
| 3.5 DUREZA KONIG .....   | 73        |
| 3.6 ADERÊNCIA EM GRADE, RESISTÊNCIA À ABRASÃO E<br>RESISTÊNCIA À METILETILCETONA (MEK) ..... | 73        |
| 3.7 AVALIAÇÕES DAS PROPRIEDADES DOS EXPERIMENTOS .....                                       | 74        |
| <b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>   | <b>76</b> |
| <b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>   | <b>78</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>79</b> |

## INTRODUÇÃO

A adição de pigmentos em tintas para revestimentos é uma prática industrial muito comum. Os pigmentos não fornecem apenas estética para os revestimentos, mas também ajudam a melhorar muitas propriedades das tintas, tais como resistência UV, resistência à corrosão e propriedades mecânicas como resistência ao risco e abrasão. No entanto, o uso destes pigmentos convencionais é acompanhado de vários inconvenientes no sistema de revestimento. Problemas de aderência, redução da flexibilidade, perda de resistência ao impacto e aumento na viscosidade são algumas das características que podem ser afetadas pelos pigmentos.

Para superar estes inconvenientes e para melhorar o desempenho das características dos produtos, a incorporação de pigmentos e cargas de tamanhos nanométricos tem se tornado uma prática recente. Devido ao pequeno tamanho e morfologia das partículas, muitos dos problemas citados são melhorados (DHOKE; KHANNA; SINHA, 2009).

Algumas linhas de pesquisa em revestimentos orgânicos acompanham os avanços da nanotecnologia, buscando nesta nova ciência maneiras de solucionar problemas referentes à resistência física e química, com o intuito de melhorar o desempenho dos produtos finais. No entanto, ainda são restritas as indústrias de tintas que empregam nas linhas de pintura produtos contendo nanomateriais, estando limitados a aplicações onde são necessários maior resistência ao risco e menor degradação ao exterior.

Aplicações nanotecnológicas em revestimentos vêm apresentando um crescimento evidente nos últimos anos. Este é um resultado de dois fatores principais: o aumento da disponibilidade de materiais nanométricos e os avanços em processos que podem controlar a estrutura de revestimento em nanoescala. Outra razão importante para esse crescimento é o potencial de nanotecnologia para resolver muitos desafios de desempenho apresentado pela maioria de produtos que os revestimentos são uma parte integrante (RAYMOND, 2009).

Segundo Raymond (2009) os revestimentos apresentam três papéis fundamentais para diferentes aplicações: 1) melhorar a estética do produto, 2) proteger o substrato de uma diversos tipos de agressões (arranhões ou impacto, corrosão, desgaste a longo prazo e bio-incrustantes) e 3) proporcionar funcionalidades especializadas para o produto (condutividade,

isolamento, repelência à água, reflexão de calor, entre outros). Conforme o autor, é nestes dois últimos papéis que a nanotecnologia encontra muitas possibilidades para melhorar o desempenho dos atributos dos revestimentos e dos produtos associados.

Ainda de acordo com Raymond (2009) a incorporação de nanopartículas em formulações de revestimento orgânico é uma das abordagens mais simples para preparação de revestimentos nanocompósitos. A maior disponibilidade de nanopartículas de óxido inorgânico direcionados para melhorias de propriedade de diferentes revestimentos orgânicos tem auxiliado as empresas de formulação de tintas a introduzir produtos nanotecnológicos no mercado.

Shi (2007) destaca que muitos revestimentos de nanocompósitos foram relatados por apresentarem melhores resultados de desempenho em comparação com os revestimentos tradicionais. A adição de nanopartículas  $\text{SiO}_2$  em revestimentos de poliuretano de base acrílica aparentemente provocou melhora nos resultados de dureza e de resistência à abrasão.  $\text{SiO}_2$  na forma de colóide (tipo de  $\text{SiO}_2$  nanométrico) também foi utilizado para melhorar a dureza, resistência ao desgaste e resistência à abrasão de revestimentos. Nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  são empregados por terem efeitos similares ao nano  $\text{SiO}_2$ . Nos últimos anos, nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnO}$  têm recebido muita atenção desde que sua aplicação melhorou as propriedades óticas e inseriu outras funções especiais para os revestimentos. Foi verificado que nano  $\text{ZnO}$  poderia reforçar a capacidade de blindagem UV de tintas a base de látex acrílico. Já as partículas nano de  $\text{TiO}_2$ , especialmente do tipo rutilo, tem a capacidade de blindagem UV semelhante ao nano  $\text{ZnO}$ .

As mudanças de propriedades dos revestimentos nanocompósitos são atribuídas à modificação da estrutura dos mesmos. É possível supor que o comportamento de difusão de diferentes espécies de materiais nos revestimentos nanocompósitos atuam de forma diferente quando comparado aos revestimentos convencionais (SHI, 2007).

O óxido de zinco é utilizado há muito tempo em formulações de tintas, principalmente com o intuito de melhorar a resistência anticorrosiva. Porém, com o avanço da nanotecnologia, o estudo da influência de nanopartículas de  $\text{ZnO}$  nas propriedades de tintas vem recebendo crescente interesse em pesquisas acadêmicas e aplicações industriais.

Este trabalho teve como objetivo a avaliação do efeito do uso de nanopartículas inorgânicas de ZnO em tintas base água, buscando melhoria de suas propriedades. O estudo foi realizado em tintas aquosas a base de emulsão acrílica, considerada menos agressiva ao meio ambiente quando comparadas a tintas com solventes orgânicos.

Foram avaliadas a influência de diferentes teores de nanopartículas de ZnO nas propriedades da tinta em comparativo com partículas do mesmo material em dimensões micrométricas, o qual é utilizado atualmente. Outro fator avaliado foi a influência da relação entre a quantidade de pigmento e carga com a quantidade de *binder*.

## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1 CONCEITO DE POLÍMEROS

A palavra polímero tem origem do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma mistura de macromoléculas composta por muitas (dezenas de milhares) unidades de repetição denominadas mero, ligados por ligações covalentes. Alguns polímeros podem ser encontrados na natureza, como a celulose e as proteínas, mas em sua grande maioria são produzidos sinteticamente. O processo de preparação é denominado como polimerização e envolve a combinação de unidades de baixa massa molecular chamadas monômeros. Essa molécula inicial (monômero) vai sucessivamente se unindo a outras, formando o dímero (duas moléculas), o trímero (três moléculas), o tetrâmero (quatro moléculas), até chegar ao polímero (NUNES, 2006; CANEVAROLO, 2002).

Muitas propriedades físicas são dependentes do comprimento da molécula, i.e., de sua massa molecular. Como polímeros normalmente envolvem uma larga faixa de valores de massa molecular, é de se esperar grande variação em suas propriedades. Alterações no tamanho da molécula, quando esta é pequena, provocam grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Essas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula, sendo que para polímeros as diferenças ainda existem, mas são pequenas (CANEVAROLO, 2002).

As propriedades dos polímeros dependem bastante das matérias-primas utilizadas, principalmente dos monômeros, do tipo de reação empregada na sua obtenção, além da técnica de preparação. Conforme a natureza química do monômero, o tipo de reação e a aplicação desejada para o polímero, varia a técnica de preparação que pode ser: em massa, em solução, em emulsão, em suspensão, em fase gás e interfacial (MANO, 1991).

### 1.2 CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os polímeros estão divididos nas três classificações usualmente utilizadas, de acordo com a estrutura química, conforme método de preparação (mecanismo de polimerização), e de acordo com o comportamento / desempenho mecânico.

### **1.2.1 Quanto à estrutura química**

De acordo com a estrutura química da cadeia os polímeros podem ser classificados conforme os grupos funcionais presentes na macromolécula, sendo divididos em dois grandes grupos: polímeros de cadeias carbônicas e polímeros de cadeia heterogênea. (CANEVAROLO, 2002; MANO; MENDES, 2004).

### **1.2.2 Quanto ao método de preparação (mecanismo de polimerização)**

Quanto ao mecanismo de preparação os polímeros são classificados em duas grandes classes: polímeros de adição e de condensação. Os polímeros de adição são aqueles na qual a reação dos monômeros ocorre sem que haja a perda de massa na forma de compostos de baixo massa molecular, os monômeros podem ser de um mesmo tipo ou de tipos diferentes e normalmente estes polímeros têm cadeia carbônica. Já a polimerização por condensação ocorre quando há a reação de dois diferentes grupos funcionais reativos com a eliminação de moléculas de baixo peso molecular (CANEVAROLO, 2002).

### **1.2.3 Quanto ao comportamento / desempenho mecânico**

Sob o ponto de vista do comportamento mecânico, os polímeros podem ser divididos em três grandes grupos: plásticos, elastômeros e fibras. Plásticos são polímeros que na temperatura ambiente se apresentam na forma sólida e que podem ser transformados ou moldados sob efeito de temperatura, pressão ou ambos. Os plásticos podem ser subdivididos em termoplásticos e termofixos (termorrígidos).

Os termoplásticos são materiais plásticos que apresentam a capacidade de serem repetidamente fundidos pelo efeito da temperatura e pressão e solidificados pelo resfriamento. Como os termoplásticos são passíveis de novos ciclos de transformação através de temperatura e pressão, são considerados recicláveis. Os termofixos, ou termorrígidos, são materiais plásticos que, depois de curados, com ou sem aquecimento, não podem ser reamolecidos por meio de novos ciclos de aquecimento. A cura consiste em uma série de reações que promovem a formação de ligações cruzadas entre macromoléculas da resina, através do uso de calor, pressão, radiação ou catalisadores, tornando-a insolúvel, infusível e

não-reciclável. Os termofixos são moldados antes da formação das ligações cruzadas (CANEVAROLO, 2002).

Segundo Canevarolo (2002), quanto ao desempenho mecânico, quando usados em um item ou peça, os polímeros podem ser classificados em termoplásticos convencionais, termoplásticos especiais, termoplásticos de engenharia e termoplásticos de engenharia especiais.

O grupo dos termoplásticos convencionais, ou *commodities*, são polímeros de baixo custo, baixo nível de exigência mecânica, alta produção e facilidade de processamento. Estes polímeros equivalem a cerca de 90% da produção mundial de polímeros. Já os termoplásticos especiais são polímeros com um custo levemente superior aos *commodities*, mas com algumas características melhoradas (CANEVAROLO, 2002).

Como termoplásticos de engenharia entende-se os polímeros destinados à fabricação de peças de bom desempenho para aplicações em dispositivos mecânicos que exigem boa resistência mecânica (rigidez), tenacidade e estabilidade dimensional. Os termoplásticos de engenharia especiais são destinados a aplicações, nas quais, a resistência à alta temperatura é a maior exigência. Compreendem polímeros com grande quantidade de anéis aromáticos na cadeia principal, que aumenta a estabilidade térmica para o uso ininterrupto em temperaturas de trabalho superiores a 150°C (CANEVAROLO, 2002).

Conforme Canevarolo (2002), os elastômeros são polímeros que na temperatura ambiente podem ser estirados repetidamente a pelo menos duas vezes o seu comprimento original e que, após a retirada do esforço mecânico volta rapidamente ao comprimento inicial. Tal característica deriva-se do fato dos elastômeros normalmente possuírem cadeias flexíveis amarradas uma as outras, com uma baixa densidade de ligações cruzadas.

As fibras são materiais poliméricos definidos pela condição geométrica de alta relação entre o comprimento e o diâmetro da fibra, satisfazendo a condição de que a razão comprimento /diâmetro da fibra, denominado razão de aspecto, deva ser maior ou igual a cem (NUNES, 2006). Os polímeros desse grupo, geralmente, são formados por macromoléculas lineares, que durante o processo de fiação sofrem uma orientação das cadeias e dos cristais no

sentido do eixo da fibra (longitudinal), aumentando a resistência mecânica e tornando-os possíveis de utilização na forma de fios finos (CANEVAROLO, 2002).

### 1.3 TINTAS

Por muitos séculos, as tintas foram empregadas pelo seu aspecto estético. Mais tarde, quando introduzidas em países do norte da América e da Europa, em que as condições climáticas eram mais severas, o aspecto proteção ganhou maior importância. Sua utilização nas áreas de higiene e iluminação é resultado da ciência e da mecânica modernas (FAZENDA, 2005).

Segunda Fazenda (2005), com o surgimento da indústria de tintas e vernizes no século XIX, os revestimentos orgânicos ganharam, evidentemente, maior difusão popular. Foi a partir do século XX que ocorreu o grande desenvolvimento tecnológico das composições de revestimento e matérias-primas afins. A associação de produtos de origem vegetal com produtos da indústria carboquímica permitiu o surgimento de novas e mais eficazes películas protetoras (MANO; MENDES, 2004).

Atualmente, além de decorar, a tinta deve proteger o substrato sobre o qual foi aplicado, principalmente quando este for metálico. Tintas, como sistema de proteção, evitam o rápido desgaste provocado pela corrosão.

Tinta pode ser definida como uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de uma dispersão de pigmentos em um meio aglomerante que, ao ser aplicada em substrato, seca deixando uma fina película aderente com finalidade de proteção, decoração ou de alguma função específica (sanitização de ambientes, iluminação, sinalização de tráfego ou industrial e até prevenção contra incrustações marinhas) (FAZENDA, 2005).

A palavra tinta abrange diversos termos, como, por exemplo, fundo, esmalte, acabamento, selador, laca. Na indústria moderna estes têm sido denominados como revestimentos superficiais orgânicos. As tintas podem ser classificadas pela sua utilidade, nas classes de acabamento, fundo, tingidor ou selador; ou pelo modo de formação de filme, denominadas: laca, látex ou esmalte (HARE, 1994).

De acordo com Fazenda (2005), as principais características tecnológicas necessárias para que as composições de revestimento possam cumprir seus objetivos de proteção e estética durante longos períodos são boa adesão ao substrato, boa resistência à permeabilidade a vapores, boa resistência à abrasão, boa resistência a agentes químicos, boa resistência às condições climáticas. Além disto, a película polimérica deve possuir propriedades elastoméricas e resistir às expansões e contrações do substrato, sem sofrer trincas ou descascamento.

### **1.3.1 Composição da tinta**

A tinta é uma mistura complexa de substâncias químicas, composta basicamente por uma parte sólida, constituída de resina, aditivos, pigmentos e cargas e uma parte volátil, os solventes. Estes componentes possuem atribuições específicas, além de comportamento e funcionalidade peculiar.

#### *1.3.1.1 Resina*

É a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas dos pigmentos e cargas. É responsável pela formação do filme propriamente dito, também podendo ser chamada de veículo, agregante ou *binder* (FAZENDA, 2005).

Dentre as matérias-primas presentes nas formulações das tintas, as resinas são responsáveis pela formação de um filme contínuo que adere ao substrato, unindo todas as demais substâncias e conferindo ao revestimento uma dureza superficial adequada. Em geral, as resinas são polímeros orgânicos, adicionados no processo de fabricação da tinta, governando em larga extensão as propriedades do filme de tinta e, por esta razão, sua denominação pode se confundir com o próprio nome da tinta (WICKS, 2007).

Dos principais constituintes (solvente, resina e pigmento) a resina ou *binder* é a essência da tinta e estabelece algumas das propriedades químicas e físicas do revestimento como secagem, aderência, dureza, flexibilidade, resistência à corrosão e intemperismo, entre outras (FAZENDA, 2005).

Conforme Schoff (2005) são empregados diversos tipos de polímeros como sistema resínico na indústria de tintas, como, por exemplo, resinas alquídicas, óleos secativos, poli(acetato de vinila) e poli(cloreto de vinila), poliuretanos, epóxidos, fenólicos, amínicos, acrílicos, emulsões estireno-acrílicas; e suas diferentes combinações.

### 1.3.1.2 Pigmentos

Os pigmentos são partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas, finamente divididas, coloridas ou não, insolúveis no meio polímero/solvente. Geralmente, o principal propósito dos pigmentos é conferir cor e opacidade para o filme de tinta. Contudo, eles também têm efeito substancial nas características de aplicação e nas propriedades dos filmes. Os pigmentos são divididos em quatro amplas classes: brancos, coloridos, inertes e funcionais (FAZENDA, 2005; WICKS, 2007).

Os pigmentos brancos como o  $\text{TiO}_2$ , não são utilizados somente em tintas brancas, mas em diversas formulações de cores. Estes pigmentos proporcionam maior cobertura aos filmes, diferente dos demais pigmentos que, normalmente, promovem filmes mais transparentes.

Os pigmentos coloridos podem ser classificados como:

- pigmentos inorgânicos: uma grande faixa de pigmentos coloridos (óxidos, sulfocromatos, molibdatos);
- pigmentos orgânicos: apresentam complexas estruturas químicas com presença de grupamentos denominados cromóforos e auxócromos, que são os responsáveis pelo fenômeno cor;
- pigmentos metálicos: na forma de flocos metálicos suspensos em solvente, de aspecto *leafing* e *non-leafing*.

Os pigmentos inertes, ou cargas, são substâncias que servem para melhorar certas características como enchimento, resistência à abrasão e lixabilidade ou, simplesmente, baixar o custo de um determinado tipo de tinta. Também possuem a função de ajustar propriedades reológicas e brilho, além de melhorar características de adesão, principalmente entre camadas. As cargas também influenciam na resistência anticorrosiva, aumentando ou diminuindo a permeabilidade dos filmes, devido à solubilidade ou forma das partículas.

Já os pigmentos funcionais, segundo Wicks (2007), são utilizados com o propósito de modificar as características de aplicação, aparência ou propriedades do filme de tinta. Esta classe abrange pigmentos que podem ser utilizados como anticorrosivos, fungicidas, retardantes de chama, modificadores de viscosidade, para camuflagem militar, aumento de dureza, entre outros. Os anticorrosivos, normalmente, são utilizados em *primers*, para inibir a corrosão em superfícies metálicas.

Para aplicação industrial, os pigmentos são analisados de acordo com várias características físicas, químicas e físico-químicas, das quais as principais são: cor, poder de tingimento, poder de cobertura, opacidade, acidez e basicidade, absorção à óleo, sangramento, resistência química, solubilidade, resistência ao calor e custo (FAZANO, 1998; WICKS, 2007).

#### 1.3.1.3 Aditivos

Os aditivos, mesmo sendo adicionados à tinta em quantidades relativamente pequenas, influenciam significativamente na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado e a estes se atribui o termo genérico de aditivos (FAZENDA, 2005).

Numa formulação, normalmente o teor total de aditivos não excede a 5% da composição e estes são usualmente divididos por função, ao invés da estrutura química ou propriedades físicas (FAZENDA, 2005). Estes aditivos visam eliminar, reduzir ou propiciar alguma característica essencial ao desempenho da composição de revestimento, sem afetar a estrutura química da resina.

Quanto ao mecanismo de atuação, os aditivos podem ser divididos em quatro grupos:

- aditivos de cinética: secantes, catalisadores e anti-pele;
- aditivos de reologia: espessantes e anti-escorrimento;
- aditivos de processo: surfactantes, umectantes, dispersantes, anti-espumantes e nivelantes;
- aditivos de preservação: biocidas, fungicidas e estabilizantes de ultravioleta.

#### 1.3.1.4 Solventes

São compostos químicos no estado líquido à temperatura ambiente e pressão atmosférica, os quais são aptos a dissolver, suspender ou extrair outras substâncias sem alterá-las quimicamente. São considerados líquidos voláteis, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizados em tintas e vernizes normalmente para dissolver a resina e manter todos os componentes em uma mistura homogênea (FAZENDA, 2005).

De forma geral, os solventes devem ser incolores, voláteis, livre de resíduos, quimicamente e fisicamente estáveis.

De acordo com Fazenda (2005), os solventes proporcionam uma viscosidade adequada para a aplicação do revestimento através de métodos convencionais (pistola, pincel, rolo, imersão). A escolha do solvente tem influência fundamental sobre propriedades da película, que permitirão a formação adequada ou não do filme de tinta. Os solventes promovem a dispersão da resina por toda a superfície, contribuindo para o nivelamento, controlando a taxa de evaporação e influenciando os parâmetros da aparência final do produto, tal como o brilho e aspecto.

Em bons solventes, as moléculas do polímero estão estendidas. As interações polímero-polímero entre longos segmentos de diferentes moléculas acarretam a formação de um filme forte. Por outro lado, em maus solventes, as moléculas tendem a se enrolar como novelos (“*coil*”), e os filmes resultantes são fracos (MANO, 1991).

A afinidade entre o solvente e a resina é determinada pelo momento dipolar dos mesmos. Assim sendo, os solventes polares dissolvem resinas polares, assim como os apolares dissolvem as resinas apolares. As resinas geralmente possuem certa polaridade devido à heteroátomos ou radicais iônicos ligados à cadeia carbônica. Nos solventes, a polaridade surge praticamente pelos mesmos motivos (GARBELOTTO, 2007). Portanto, caso seja feita uma má seleção dos solventes constituintes da tinta, pode-se obter um produto insolúvel, gelatinado, ou ainda levar a um filme fraco, quebradiço ou até mesmo a não formação de filme.

Uma das classificações utilizadas para os solventes é quanto à estrutura química:

- hidrocarboneto: alifático, aromático e terpênico;
- solventes oxigenados: álcool, éster, éter glicólico e cetona;
- solventes clorados;
- outros: éter e nitroparafina.

As diferentes tecnologias de revestimento exigem diferentes propriedades de solventes e diferentes concentrações nas suas formulações. Nos revestimentos protetivos, o solvente pode ser estabelecido como um agente solubilizante ativo, como um agente acoplador, ou simplesmente como diluente. Em tintas 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).

A indústria de tintas foi pioneira no emprego de solventes, sendo até o momento seu maior consumidor. No ano de 2007, as tintas e vernizes representaram 32% do mercado mundial destes compostos orgânicos voláteis, ou simplesmente COV, com o consumo de hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos alifáticos, álcoois, ésteres, éteres glicólicos, cetonas, solventes clorados, éteres e nitroparafinas (FAZENDA, 2005; GARBELOTTO, 2007).

Segundo Garbelotto (2007), quase que a totalidade dos solventes é considerada tóxica, sendo que a maioria das regulamentações que afetam os usuários de solventes enfoca as emissões limitantes de COV como um meio de reduzir a poluição do ar. Os COV's sofrem reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio na atmosfera produzindo o ozônio de baixo nível.

As regulamentações de COV em tintas iniciaram já na década de 70, nos Estados Unidos e na Europa, quando foi reconhecida a correlação entre as emissões de solventes e a poluição do ar. Recentemente novas regulamentações foram implantadas pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) e pela Diretiva de Emissões Européia, definindo limites de COV's de acordo com a classe da tinta. Para 2010 está planejada uma redução significativa nestes limites, seguindo uma nova regulamentação. Portanto, este cenário reforça a necessidade de ampliação do uso de tintas aquosas (CHALLENGER, 2005).

## 1.4 EMULSÃO ACRÍLICA

As emulsões acrílicas constituem uma classe muito importante de veículo para tintas, pois combinam vantagens dos monômeros acrílicos. Estas têm baixo custo, grande variedade de espécies químicas, o que permite obter polímeros para uma enorme gama de aplicações com a facilidade de polimerização com o uso de água em substituição aos solventes orgânicos. As conseqüências do emprego são traduzidas em vantagens econômicas, segurança e menor capacidade poluidora, facilidade de aplicação, entre outros (FAZENDA, 2005).

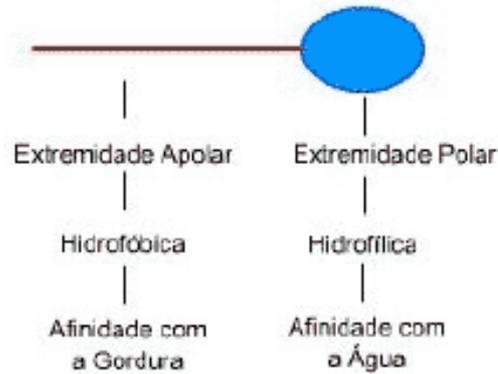
Fazenda (2005) destaca que na emulsão, a menor unidade é uma partícula que é constituída por um grande número de moléculas poliméricas e que está “solubilizada” por uma superfície em que se localizam emulsionantes que lhe conferem estabilidade.

Atualmente a maioria das emulsões são termoplásticas, isto é, não reticulam. Neste tipo de emulsão não ocorrem reações químicas durante a formação do filme (secagem), ou seja, estruturas tridimensionais não podem ser visualizadas.

### 1.4.1 Mecanismo de polimerização por adição em emulsão

As emulsões são preparadas pelo mecanismo de polimerização por adição em emulsão, sendo que os principais componentes são:

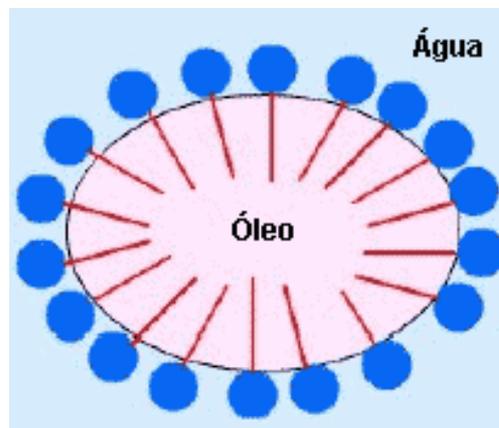
- monômeros: ácido acrílico e seus ésteres (acrilatos), ácido metacrílico e seus ésteres (metacrilatos), estireno, anidrido maleico e seus ésteres;
- meio dispersante: na maioria dos casos é a água; é o meio no qual os diferentes componentes estão dispersos ou dissolvidos;
- emulsionante: também chamado de surfactante ou tensoativo, é uma substância química que contém na sua molécula, um lado lipofílico e um lado oposto hidrofílico, conforme pode ser visualizado na Figura 1;
- iniciador: em sua maioria, são substâncias químicas solúveis em água que podem formar radicais livres por decomposição térmica ou pelo processo “redox”.



**Figura 1: Estrutura do emulsificante**

Fonte: MISIRLI (2009)

Quando se adiciona o emulsificante à água, uma pequena quantidade se dissolve, enquanto a maior parte permanece agrupada na forma de micelas de tamanho coloidal; havendo um equilíbrio dinâmico entre as formas dissolvida e coloidal. É importante notar a forma como se arranjam as moléculas do emulsificante: a parte lipofílica é orientada para o interior, enquanto que a parte polar (hidrofílica) permanece na superfície da micela (FAZENDA, 2005). Este arranjo pode ser visualizado de forma esquemática na Figura 2.



**Figura 2: Representação esquemática da interface do emulsificante**

Fonte: MISIRLI (2009)

De acordo com Fazenda (2005), quando o monômero insolúvel ou ligeiramente solúvel em água é adicionado à composição, uma pequena parte se dissolve, enquanto que a grande maioria forma gotas. Uma pequena parte, porém significativa, entra nas micelas. O tamanho das gotas do monômero dependerá da agitação, sendo que a afinidade do emulsificante com o monômero é fundamental.

Segundo alguns autores, o iniciador entra na micela da partícula polimérica no interior da qual irá formar os radicais livres, reagir com o monômero e formar uma cadeia em crescimento. Porém, outros autores explicam a formação de radicais livres e o início da polimerização de forma diferente. O iniciador, sendo solúvel em água, forma os radicais nesse meio onde também reage com o monômero dissolvido (mesmo quando o monômero é considerado insolúvel em água, sempre existe uma pequena parte na forma solubilizada). Forma-se, assim, radicais oligoméricos que migram para o interior das micelas ativas nas quais reagem com o monômero que se encontra no seu interior. Porém, em qualquer uma das teorias, as gotas de monômero diminuem em tamanho e em número. O número de partículas poliméricas permanece constante, o que significa que o prosseguimento de polimerização ocorre dentro das partículas já formadas (FAZENDA, 2005).

Segundo Fazenda (2005) as fases de iniciação e terminação dependem da quantidade de radicais livres que entram na partícula. Quando um radical livre entra na partícula, ocorre a terminação se dentro dela existir uma cadeia polimérica em crescimento; este processo conduz a pesos moleculares altos.

#### **1.4.2 Efeito da composição monomérica nas propriedades da emulsão**

A seleção dos monômeros deve ser feita em função das propriedades requeridas da emulsão. A mistura monomérica em conjunto com os parâmetros de copolimerização são fundamentais para a obtenção de polímeros com determinada estrutura macromolecular, que, por sua vez, é determinante para as propriedades finais do polímero.

Na emulsão, um número razoável de propriedades deve ser controlado para que se obtenham os resultados esperados em uma determinada aplicação; tais como tamanho e distribuição de partículas, massa molecular, pH, viscosidade, adesão, pegajosidade, resistência à água e a solventes, termoplasticidade, estabilidade na estocagem e na agitação mecânica (FAZENDA, 2005).

A composição dos polímeros, segundo Fazenda (2005) influi diretamente em duas importantes características relacionadas com a coalescência (formação de filme): temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a temperatura mínima de formação de filme (TMFF). Em temperaturas inferiores à  $T_g$ , as cadeias poliméricas permanecem praticamente imóveis e, por

isso, é muito difícil a formação de filme contínuo a partir de um polímero em emulsão. Já em temperaturas acima da  $T_g$ , a coalescência forma filmes contínuos. A TMFF de um polímero em emulsão é influenciada pela presença de aditivos e pela própria água.

Ainda de acordo com Fazenda (2005) a  $T_g$  atua sobre a pegajosidade da película seca na relação inversa e sobre a tendência de trincamento na relação direta. A TMFF também está relacionada com a eficiência do poder ligante sobre os pigmentos, com pegajosidade e com a tendência ao trincamento. É importante que a TMFF seja superior à temperatura ambiente durante a aplicação e a secagem da tinta. As tintas com menor valor na TMFF tendem a ter maior pegajosidade e menor tendência ao trincamento.

A massa molecular média e sua distribuição influenciam a tendência ao trincamento e na resistência ao intemperismo. As propriedades são melhores quanto maior for a massa molecular. Já a composição química do polímero emulsionado influencia a resistência à água, à alcalinidade, à radiação ultravioleta e à luz, bem como a tendência à calcinação. Por exemplo, emulsões acrílicas são as que possibilitam tintas com superior comportamento com relação a estas propriedades, já as estireno-acrílicas são inferiores quando se trata de resistência à luz e à radiação ultravioleta, apresentando também maior tendência a calcinação (FAZENDA, 2005).

### **1.4.3 Mecanismo de formação de filme**

A formação do filme ou película é um fenômeno importante na tecnologia das emulsões usadas em tintas, pois desse filme dependem muitas propriedades dos revestimentos correspondentes; em outras palavras, uma emulsão com uma composição polimérica adequada pode apresentar resultados negativos se não formar uma película durante a secagem com propriedades satisfatórias (FAZENDA, 2005).

O filme é formado através da coalescência que, por ser um fenômeno físico, não envolve alteração da natureza química. As partículas poliméricas da emulsão estão dispersas no meio aquoso, o que significa uma fase descontínua. A água é eliminada por evaporação (fenômeno de superfície) e as partículas poliméricas tendem a se aproximar. Quando a maior parte da água deixar o sistema, a emulsão adquire uma estrutura gel, na qual as partículas estão muito próximas umas das outras e imóveis, não permitindo o reemulsionamento.

Portanto, as partículas começam a se fundir entre si (fenômeno da coalescência). Importante a presença de agentes de coalescência (como glicóis), que não são retidos pela película, para auxiliar na formação do filme.

As condições ambientes (temperatura e umidade) afetam a formação do filme, interferindo na velocidade de evaporação da água e de outros componentes voláteis. Uma alternativa industrial é a utilização de estufas a baixas temperaturas (em torno de 60°C na peça) para secagem e assim garantir uma boa formação de filme, sem prejudicar a produtividade. Porém, deve-se ter o cuidado de evitar a evaporação rápida da água e dos coalescentes, pois assim, pode haver a formação de uma película superficial, dificultando a saída do restante da água e coalescentes. Outra variável que pode ser otimizada é a taxa de evaporação dos coalescentes utilizados, melhorando propriedades como secagem e escurimento.

#### **1.4.4 Tintas a base de emulsão acrílica**

O uso inicial de revestimentos aquosos remonta ao final da década de 1960. As mudanças tecnológicas dentro da indústria de tintas foram de natureza evolucionária, impulsionadas tanto pelo fabricante, melhorando continuamente suas linhas de produtos, como pelo consumidor, buscando produtos com tecnologia de ponta. Contudo, apenas recentemente as tintas aquosas a base de emulsão acrílica para proteção de aço estrutural tem tido significativa importância comercial (FAZENDA, 2005; HARE, 1994).

No Brasil, segundo Fazenda (2005), mesmo não havendo regulamentações muito rígidas, existe uma preocupação de alguns setores da indústria em substituir os revestimentos convencionais a base de solventes orgânicos por sistemas menos poluentes. Assim, além da diminuição da poluição ambiental, essa tecnologia proporciona vantagens quanto à redução da periculosidade, inerente aos processos de fabricação e aplicação.

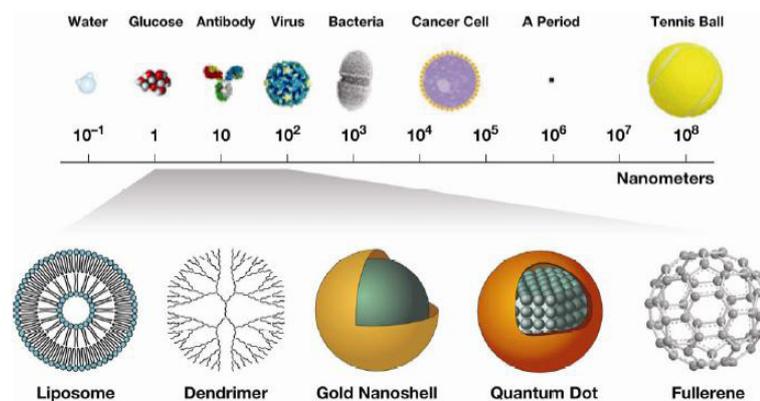
De acordo com Wicks (2007) as tintas a base de emulsões acrílicas são amplamente utilizadas para pinturas exteriores devido à sua resistência à fotodegradação. Emulsões acrílicas e estireno-acrílicas estão sendo cada vez mais empregadas para tintas de manutenção industrial.

Em sistemas de emulsão acrílica para metais, a eficiência da formação de filme é muito mais crítica. Um dos maiores avanços foi o desenvolvimento de emulsões com maior Tg. Maiores Tg's (30 a 40°C) significam melhores propriedades de barreira em temperaturas de serviço (HARE, 1994).

A limitação da maioria das tintas a base de emulsão acrílica conforme Wicks (2007) é a inability de adquirir alto brilho, por outro lado, a durabilidade dos filmes é superior do que os filmes formados por tintas alquídicas com emissões de COV muitas vezes inferiores.

### 1.5 NANOCOMPÓSITOS

A nanotecnologia pode ser entendida como sendo o termo utilizado para descrever a criação, manipulação e exploração de materiais com escala nanométrica. Segundo definição estabelecida, um nanocompósito pode ser definido como um material compósito no qual a dimensão de pelo menos uma das fases envolvidas é da ordem do nanômetro. A representação do tamanho de partícula nanométrico pode ser visualizada na Figura 3.



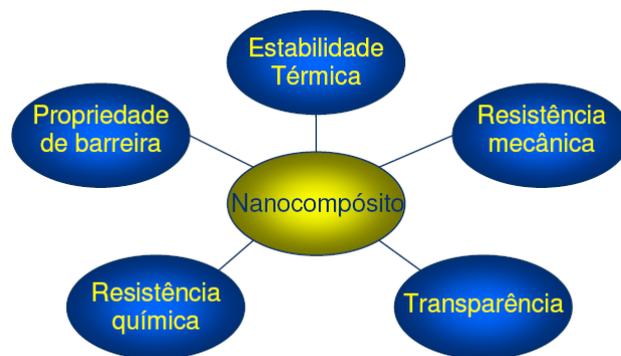
**Figura 3: Representação do tamanho de partícula nanométrica**

Fonte: KIM (2008)

Os materiais compósitos nada mais são do que materiais híbridos (MARANGON, 2008). Tal como acontece nos compósitos tradicionais, um dos componentes serve de matriz, na qual as partículas do segundo material se encontram dispersas. O componente que se apresenta em escala nanométrica é chamado de nanocarga e este pode possuir as três dimensões na ordem de nanômetros, o qual terá a forma esférica, ou apresentar duas dimensões (largura e espessura) em escala nanométrica, então possuirá a forma fibrosa ou

ainda possuir somente uma dimensão (espessura) em nanômetros, então resultará em um sistema multicamadas. A grande área superficial e a alta razão de aspecto são responsáveis pela maior interação nanocarga/matriz e conseqüentemente melhores propriedades finais nos nanocompósitos. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica (SANTOS, 2007).

Os nanocompósitos poliméricos representam uma classe de compósitos em que as cargas presentes na matriz do polímero encontram-se dispersas em dimensões nanométricas. Nesta escala, mesmo em pequenas quantidades, a presença destas cargas, conforme Figura 4, promove melhorias nas propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas dos polímeros, em comparação aos polímeros puros e aos tradicionais compósitos poliméricos (SUZANO PETROQUÍMICA, 2005).



**Figura 4: Propriedades mecânicas dos nanocompósitos**

**Fonte: SUZANO PETROQUÍMICA (2005).**

Os nanocompósitos também apresentam algumas outras vantagens sobre os compósitos tradicionais. Devido ao baixo conteúdo de carga, não há perda da processabilidade e nem aumento da densidade do produto final. A dispersão em nível nanométrico aumenta a área de contato entre a carga e a matriz polimérica (interface), melhorando a compatibilidade entre as mesmas. Além do mais, devido à carga ter dimensões tão reduzidas, o material resultante pode ter transparência ótica (SUZANO PETROQUÍMICA, 2005).

A produção de nanocompósitos é um processo mais difícil do que compósitos convencionais. Nos compósitos convencionais as cargas, com dimensões da ordem de micrômetros, são apenas subdivididas pelos equipamentos e envolvidas pela resina. Por sua

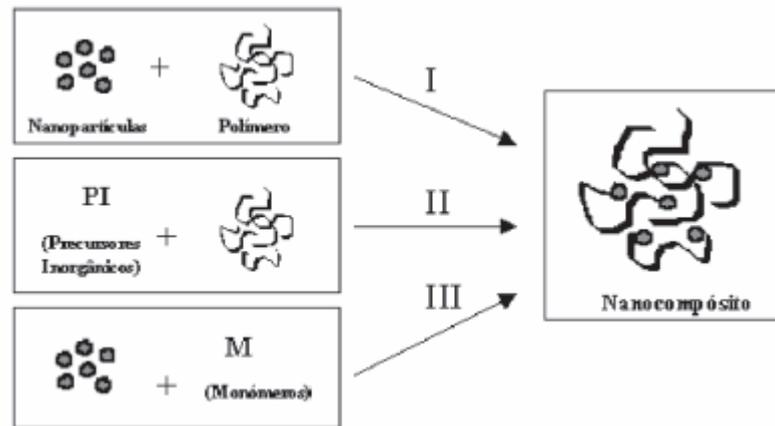
vez, nos nanocompósitos, onde as partículas em média são mil vezes menores, o processo de incorporação de nanopartículas em uma matriz polimérica ocorre no plano molecular. Desta forma, é fundamental a compatibilidade entre as nanopartículas, resina e processo (BÄR, 2008).

Segundo Marangon (2008) a preparação de nanocompósitos de matriz polimérica é uma área recente, ainda não existindo uma classificação inequívoca para os diferentes materiais híbridos e respectivos métodos de síntese. Uma das classificações que tem sido aceita baseia-se no tipo de ligações químicas que se estabelecem na interface inorgânica/orgânica. Segundo esta classificação distingue-se a classe I para os híbridos que possuem ligações fracas entre os componentes (ligações de Van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações dipolares) e classe II para os que apresentam ligações fortes entre a fase orgânica e inorgânica, sendo a fronteira entre as duas classes, no entanto tênue, ocorrendo materiais que apresentam características comuns às duas categorias.

A síntese desses compostos é abordada segundo três estratégias principais, sendo que em determinadas ocasiões de síntese são utilizados mais do que um método na preparação do mesmo nanocompósito. A intercalação, por exemplo, consiste na inserção de um dos componentes na estrutura do outro e pode ser aplicada de diferentes formas. Na inserção do polímero em espaços vazios da estrutura do sólido inorgânico, considera-se a mistura simples; se os monômeros forem intercalados e posteriormente polimerizados considera-se a polimerização *in situ* (MARANGON, 2008).

Ainda conforme Marangon (2008), na síntese de nanocompósitos busca-se uma distribuição uniforme das cargas na matriz polimérica e uma boa adesão na interface dos dois componentes. Apesar do método de mistura simples fornecer bons resultados e ser uma forma simples e econômica de preparar materiais híbridos, a tendência é cada vez maior no sentido de preparar nanocompósitos com uma composição e microestrutura controlada. Os processos que envolvem a polimerização *in situ* permitem um controle em escala molecular sobre estes aspectos, tendo, por isso, vindo a ganhar um papel de destaque nesta área.

A Figura 5 apresenta três estratégias de síntese de nanocompósitos. O método da mistura simples dos componentes tem sido até agora o mais usado na preparação de compósitos tanto em nível acadêmico quanto industrial.

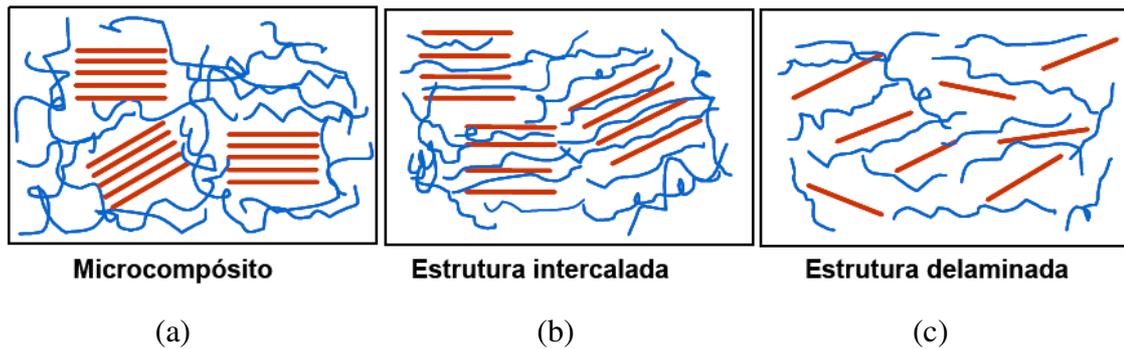


**Figura 5: Estratégia de síntese de nanocompósitos: (I) mistura simples dos componentes; (II) preparação das nanopartículas *in situ* e (III) polimerização da matriz polimérica *in situ***

Fonte: MARANGON (2008)

A uniforme dispersão da nanocarga na matriz polimérica produz uma larga interação interfacial, o que representa a característica peculiar do nanocompósito e o diferencia de um compósito convencional. Os nanocompósitos apresentam melhores propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e retardância à chama quando comparados à matriz original e aos compósitos convencionais (MARANGON, 2008).

As propriedades dos nanocompósitos são fortemente influenciadas pela forma em que a carga está dispersa no polímero. Existem três formas básicas, que definem a estrutura de um nanocompósito: as camadas da carga podem estar no estado aglomerado, caracterizando um microcompósito (semelhante a um compósito convencional); intercaladas, ou seja, separadas por cadeias poliméricas, porém com ordem estrutural, que faz com que o nanocompósito adquira propriedades superiores às de um compósito convencional e delaminadas, onde as camadas estruturais estão totalmente desorientadas na matriz aumentando as interações polímero-carga e levando a significantes melhorias nas propriedades físicas e mecânicas (PAIVA; MORALES; GUIMARÃES, 2006). Uma representação esquemática das estruturas de nanocompósitos está ilustrada na Figura 6.



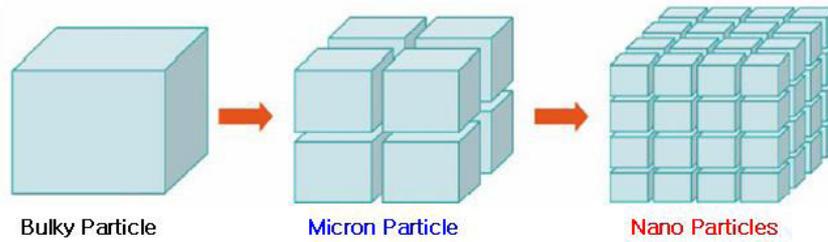
**Figura 6 - Representação esquemática das estruturas dos nanocompósitos: (a) Microcompósito; (b) Nanocompósito – estrutura intercalada; (c) Nanocompósito – estrutura delaminada**

**Fonte: PAIVA; MORALES; GUIMARÃES (2006)**

### 1.5.1 Nanocargas em tintas

Com a crise do petróleo nos anos 60 e 70 os materiais poliméricos, que tiveram pouco tempo antes grandes desenvolvimentos científicos, atingiram preços exorbitantes. Para reduzir um pouco os custos de fabricação, os transformadores (fabricantes de peças) adotaram um procedimento antigo como meio de viabilização econômica: o uso de cargas minerais de baixo custo como aditivos em plásticos e borrachas com fins de reforçamento. A necessidade despertou o interesse maior pelo uso técnico das cargas, levando a grandes desenvolvimentos nesta área, de modo que hoje as cargas constituem um material muito utilizado em diversas áreas. A visão de servir apenas como enchimento foi ficando ultrapassada, pela possibilidade de grandes alterações nas propriedades dos materiais caso sejam adicionadas cargas corretas em concentrações apropriadas (RABELO, 2000).

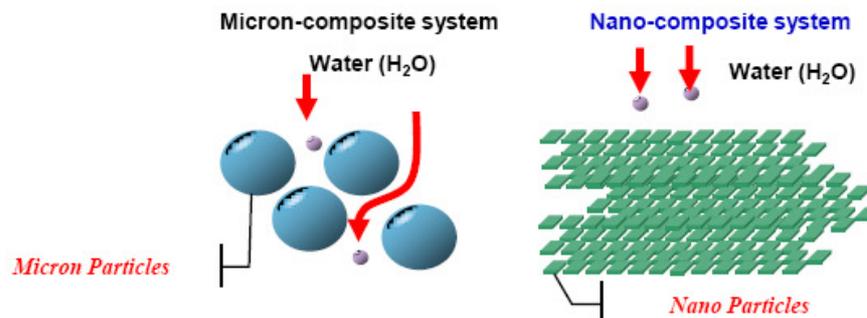
A aplicação de nanopartículas como cargas têm sido interessante pelo fato destas apresentarem propriedades distintas dos materiais macrocristalinos quimicamente análogos. Vários autores têm descrito alterações nas propriedades óticas, elétricas e/ou mecânicas, de um material, à medida que se passa da forma macrocristalina de um material para dimensões nanométricas. As nanopartículas, por terem área superficial elevada, conforme representação da Figura 7, quando dispersas em matrizes poliméricas, promovem alterações nas propriedades da matriz, relacionadas com interação química específica entre a carga e o polímero. Este tipo de interação pode influenciar a dinâmica molecular do polímero, resultando em alterações significativas nas suas propriedades físicas, térmicas e/ou dinâmicas (WASCHBURGER, 2006).



**Figura 7 - Representação esquemática da divisão de partículas**

Fonte: KIM (2008)

Comparado ao efeito dos pigmentos convencionais, o uso de nano pigmentos pode ocasionar substanciais melhoras na resistência ao risco, maresia, abrasão, calor e radiação, bem como resultar na diminuição da permeabilidade à água, de acordo com Figura 8, e aumento da dureza e resistência a intempéries. Essas propriedades refletem a alta relação peso/área superficial das partículas. Há mais superfície para absorver resina, portanto, uma maior fração de resina imobilizada (WICKS, 2007).



**Figura 8 - Representação esquemática da permeabilidade da água em nanocompósitos**

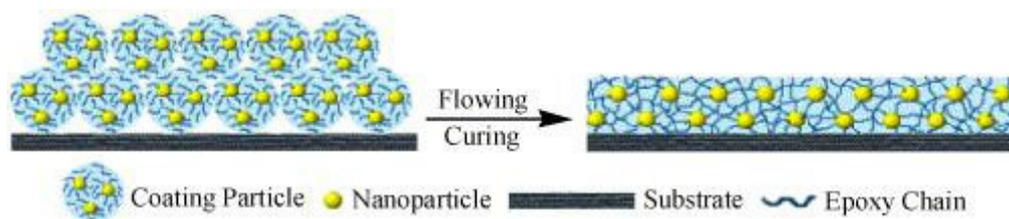
Fonte: KIM (2008)

A exposição prolongada à radiação UV provoca degradação de filmes de revestimento, e aditivos especiais são necessários para minimizar estes danos. Antes do desenvolvimento de opções de nanopartículas, a abordagem mais comum para minimizar os danos causados pelos raios UV tem sido o uso de aditivos estabilizadores de luz (HALS). Nos últimos anos, os nano-óxidos, como  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CeO}_2$  foram descobertos como bons absorvedores de UV, que podem fornecer a proteção a longo prazo para vários substratos (RAYMOND, 2009).

A dispersão de nanocargas é um fator limitante para o seu uso em tintas. Devido à sua elevada energia superficial, nanopartículas possuem forte tendência a se aglomerar

novamente após a dispersão. Se ocorrer aglomeração significativa após a dispersão, não ocorrerão vantagens em utilizar os nano pigmentos. Várias abordagens têm sido utilizadas: tratamento da superfície dos pigmentos, polimerização *in situ* na presença dos pigmentos, dispersantes especiais e dispersão ultrasônica (WICKS, 2007).

Em tintas acrílicas aquosas, as partículas de resina necessitam unir-se corretamente durante a etapa de secagem. A incorporação de outra fase dispersa (nanopartículas) pode interferir na coalescência das partículas de látex de polímeros, fazendo com que o filme não seja uniforme (RAYMOND, 2009). Porém, a Figura 9 mostra a representação do reforço da solidez do filme, quando incorporada nanopartículas ao revestimento.



**Figura 9 - Representação esquemática da secagem da tinta**

**Fonte: KIM (2008)**

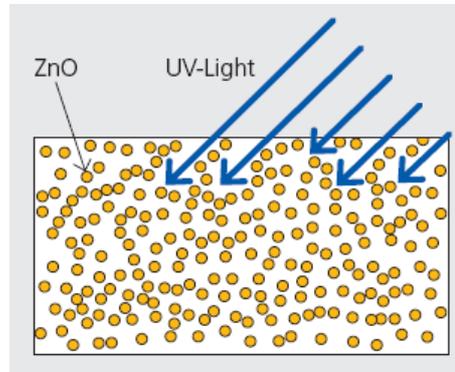
### 1.5.2 Óxido de zinco

O desenvolvimento do nano ZnO foi intensificado na década de 90 com as pesquisas focadas na busca por novos materiais semicondutores e nas propriedades luminescentes deste. Os estudos foram realizados em processo sol-gel para a síntese de nanoestruturas de óxido de zinco (SPANHEL, 1991; SAKOHARA, 1992).

Partículas nanométricas de ZnO, devido à sua estrutura, possuem características químicas originais, biológicas e propriedades de semi-condutores. Devido à sua natureza não-tóxica e capacidade de bloquear a radiação UV, tem encontrado grande aplicação em produtos cosméticos, têxtil e em muitos sistemas de revestimentos. (DHOKE; KHANNA; SINHA, 2009).

Segundo catálogo da BYK (2006), o ZnO não apresenta fotoatividade, e seu baixo índice de refração resulta em um menor impacto sobre a transparência. Partículas

nanométricas de óxido de zinco são, portanto absorventes ideais de UV, conforme pode ser observado na Figura 10.

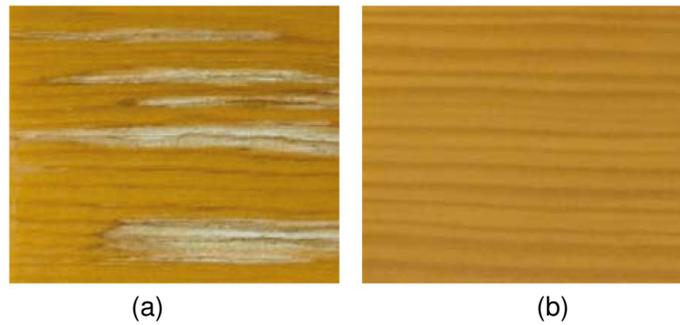


**Figura 10 - Absorção de UV pelas nanopartículas de ZnO**

**Fonte: BYK (2006)**

O ZnO atua na absorção de todas as faixas de comprimentos de onda UV, enquanto o óxido de cério ( $\text{CeO}_2$ ) é mais eficiente para UV-B. Isso foi comprovado nas comparações de desempenho entre formulações de tintas poliuretânicas base água e alquídicas base solvente com seus nanoabsorvedores de UV e outras utilizando aditivos convencionais. Testes de radiações contínuas com lâmpadas UV-A, a uma temperatura constante de  $60^\circ\text{C}$ , nos substratos revestidos, mediram o chamado espectro de UV/visível. Segundo os testes, os dois nanomateriais proporcionam proteção anti-UV de longo prazo, ao contrário dos absorvedores orgânicos, que se degradam mais facilmente com os raios ultravioleta (FURTADO, 2007).

Absorvedores orgânicos convencionais de UV são propensos à degradação e não oferecem proteção a longo prazo. Por outro lado, os absorvedores inorgânicos de UV têm excelente eficiência a longo prazo e o dióxido de titânio, bem como o óxido de zinco são utilizados em diversas indústrias. O  $\text{TiO}_2$  requer tratamentos superficiais especiais para mascarar sua inerente fotoatividade. O ZnO, bem como  $\text{CeO}_2$ , não apresenta fotoatividade, e seus baixos índices de refração resultam em um menor impacto sobre a transparência. Portanto, partículas nanométricas de ZnO e  $\text{CeO}_2$  são absorventes ideais de UV (BYK, 2006). A influência do uso de nano ZnO é apresentado na Figura 11.

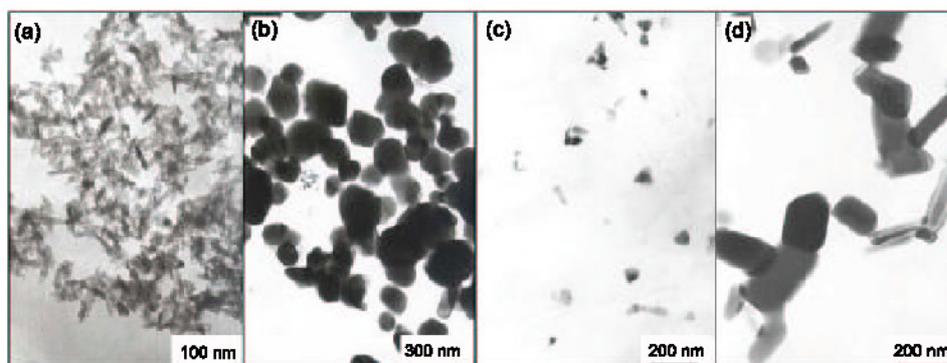


**Figura 11 - Teste de QUV-A – 2000 horas: (a) sem ZnO e (b) com nano ZnO**  
**Fonte: BYK (2006)**

Estudos mais recentes apontaram para a possibilidade de incremento na resistência à corrosão de revestimentos contendo nano ZnO, com a adição de pequenas quantidades deste material à formulação das tintas avaliadas (SHI, 2007; DHOKE; KHANNA; SINHA, 2009).

A atenção dispensada a essas nanopartículas pode também ser explicada pelas suas excepcionais características catalíticas, elétricas, eletrônicas e óticas, assim como seu reduzido custo e possibilidade de aplicação nas mais diversas áreas.

O nano ZnO também pode ser utilizado na melhoria de propriedades mecânicas e estabilidade ao calor de revestimentos orgânicos, conforme reportado nos estudos de Dhoke; Khanna; Sinha (2009), com a modificação de tinta aquosa com sistema resínico alquídico-silicone. O incremento na resistência ao risco e à abrasão em tintas alquídicas aquosas também pode ser alcançado com incorporação de nano ZnO. A Figura 12 apresenta fotomicrografias de MET, dos pigmentos ZnO e TiO<sub>2</sub>, com dimensão convencional e nanométrica.



**Figura 12 - Micrografia de MET, dispersões de: a) nano-TiO<sub>2</sub>, b) TiO<sub>2</sub> convencional, c) nano-ZnO, d), ZnO convencional**

**Fonte: SHI (2007)**

## 1.6 O USO DA ESTATÍSTICA

A pesquisa industrial não deve obedecer apenas à intuição do pesquisador, ou seja, um experimento bem conduzido é baseado em métodos matemáticos de planejamento e em análise estatística de resultados obtidos. Ou seja, técnicas de planejamento de experimento conduzem à seleção adequada de testes que devem ser realizados para que se obtenham resultados confiáveis com os menores recursos disponíveis. Os resultados precisam ser analisados estatisticamente porque estão sujeitos a erros que devem ser devidamente tratados (PINTO, 2001).

As pesquisas realizadas com o objetivo de fornecer respostas aos problemas ou aos desenvolvimentos, muitas vezes tomam vários meses de trabalho de pesquisadores e técnicos, a um custo bastante alto em termos de salários, reagentes, análises químicas e testes físicos. Usando planejamentos experimentais baseados em princípios estatísticos, os pesquisadores podem extrair do sistema em estudo o máximo de informação útil, fazendo um número de experimentos (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2003).

Como benefícios da utilização das técnicas de planejamento de experimentos pode-se destacar: redução do número de testes sem prejuízo da qualidade da informação; estudo simultâneo de diversas variáveis, separando seus efeitos; determinação da confiabilidade dos resultados, realização da pesquisa em etapas, adicionando novos testes aos anteriormente realizados, interpretando os resultados de forma global; seleção das variáveis que influem em um processo com número reduzido de testes; representação de processos em estudo através de equações matemáticas; e, obtenção de conclusões a partir de resultados qualitativos (PINTO, 2001).

### 1.6.1 Delineamento Experimental

O delineamento estatístico de experimentos teve suas origens em trabalhos de Ronald Fisher, sendo os livros “Statistical Methods for Research Workers” e “The design of Experiments” trabalhos clássicos. Ele mostrou, através da combinação de vários fatores simultaneamente, em uma ordem especial (delineamento experimental), a possibilidade de se obter informações em efeitos separados de inúmeros fatores. Testes, onde cada fator é variado isoladamente, podem levar à desperdícios e resultados falsos. O agrupamento de séries de

experimentos em blocos pode mostrar melhor as influências dos fatores, além da redução do número de experimentos. Proteção adicional contra tendências causadas por fatores desconhecidos ou não controláveis pode ser garantida pelo planejamento dos testes em ordem “randomizada” (PINTO, 2001).

Conforme Pinto (2001), o planejamento experimental consiste na realização de uma série de ensaios que são dirigidos para uma meta específica, podendo envolver mais do que uma resposta, incluindo todas as variáveis que sejam relevantes. O número de ensaios deve ser suficiente, para que todos os efeitos importantes sejam descobertos e as variáveis ou controles inertes sejam eliminados. Os experimentos devem ser arranjados de modo a dar o máximo de informações com o menor dispêndio de tempo e recursos. O controle experimental não significa a manutenção de variáveis em valores constantes, significa seu tratamento como variáveis verdadeiras, interagindo com outras variáveis.

#### *1.6.1.1 Delineamento Experimental Fatorial*

Segundo Pinto (2001), um importante tipo de delineamento experimental, para uso em química é o delineamento fatorial. Neste,  $m$  níveis de  $k$  fatores são trabalhados em várias combinações. Normalmente usa-se  $m = 2$ , onde os fatores assumem valores nível inferior e nível superior e dando um delineamento fatorial  $2^k$ , que permite estimar efeitos principais de cada fator, influência de primeira ordem e também pode estimar efeitos de interação, influências acopladas segunda e terceira ordem, nas respostas obtidas.

Ainda conforme Pinto (2001), quando tem-se um grande número de fatores e não se sabe quais são mais relevantes, pode-se optar por um delineamento fatorial fracionário  $2^{k-p}$ , sendo  $p$  um valor arbitrado pelo experimentador. Neste plano, por exemplo, pode-se estudar 7 fatores fazendo-se apenas 8 experimentos, enquanto que num plano fatorial completo seriam necessários 128. Os resultados podem não ser muito claros, mas repete-se a seqüência, fazendo uma triagem, até que os fatores significantes acabem emergindo.

Uma representação empírica de como um grupo de fatores influencia a resposta pode ser visualizada através de um modelo polinomial, conforme equação (1):

$$y = B_0 + \sum_i B_i x_i + \sum_i B_{ii} x_i^2 + \sum_{i \neq j} \sum B_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

Onde:

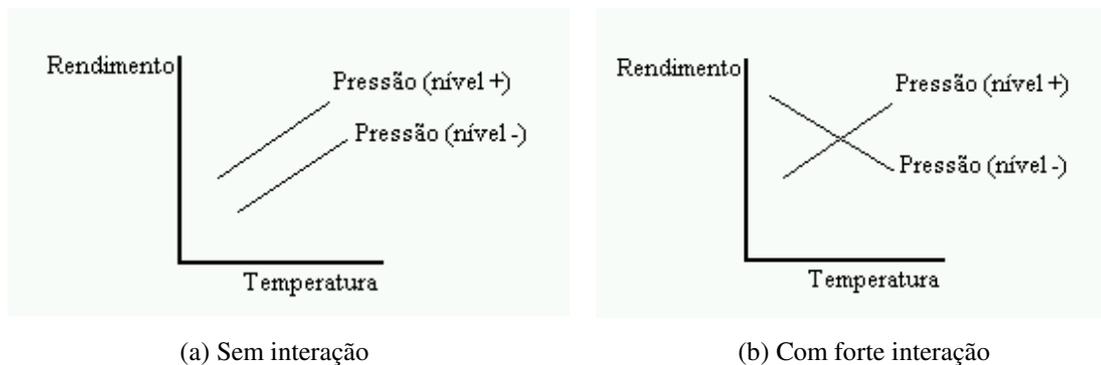
$y$  = valor predito;

$x_i$  = fatores controlados;

$B_0$ ,  $B_i$ ,  $B_{ii}$ ,  $B_{ij}$  são coeficientes, sendo estes, respectivamente, o termo constante (independente), coeficiente de primeira ordem, coeficiente quadrático (segunda ordem), e coeficiente de terceira ordem.

### 1.6.1.2 Interação de Fatores

Interação é a interdependência entre fatores, onde o efeito de um fator depende do nível em que encontra outro fator. Aparece como linhas não paralelas quando se plotam dois fatores. O delineamento fatorial é de grande utilidade por sua habilidade em determinar a presença de interações. Na Figura 13, vê-se exemplos hipotéticos, com e sem interação.



**Figura 13 – Exemplos de interação**

**Fonte: PINTO (2001)**

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho verificou a influência, através da análise estatística, de três variáveis, analisando seus efeitos nas propriedades finais de uma formulação de tinta aquosa à base de emulsão acrílica.

Elaborou-se um plano fatorial completo de três variáveis em dois níveis ( $2^3$ ). Os parâmetros de formulação avaliados foram: tipo de ZnO, percentual de ZnO e P+C/Binder. Além disto, optou-se por avaliar o efeito sem a adição de ZnO, originando a prova em branco.

Os procedimentos experimentais, assim como as análises de caracterização para estudo da influência do ZnO nas características das tintas aquosas foram realizados no laboratório de desenvolvimento da empresa Killing Tintas e Adesivos.

### 2.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizada uma emulsão acrílica comercial, identificada como EA. A mesma, foi desenvolvida pela Rohm and Haas para produção de tintas destinadas à manutenção industrial de superfícies ferrosas. Foram utilizados dois tipos de óxidos de zinco, ambos comerciais, sendo um de tamanho de partícula micrométrico igual a 0,22 micrometros (valor médio), denominado M, e outro de tamanho nanométrico igual a 20 nanômetros (valor médio), denominado N. Todas as matérias-primas necessárias para realização dos experimentos foram cedidas pela empresa.

As análises não foram realizadas em replicata, devido a restrições de quantidade de material e disponibilidade dos equipamentos para realização dos ensaios. Portanto, trata-se apenas de uma caracterização inicial exploratória, sendo que os resultados podem conter erros, e assim, não devem ser tomados como padrão. Este estudo serve como ponto de partida para trabalhos futuros, auxiliando na delimitação e escolha de variáveis.

### 2.2 COMPOSIÇÕES

Inicialmente foram preparadas oito amostras, através do planejamento fatorial, tendo sido adicionadas diferentes concentrações (0,5% e 1,5%) de ZnO. Para avaliar as propriedades do material com 0% de adição de ZnO, foi preparada uma prova em branco identificada como Branco. Na Tabela 1 são mostrados os níveis mínimos e máximos utilizados pelas variáveis independentes.

**Tabela 1 - Nível das variáveis dependentes**

| <i>A</i>           | <i>B</i>           | <i>C</i>          |
|--------------------|--------------------|-------------------|
| <i>Tipo de ZnO</i> | <i>Teor de ZnO</i> | <i>P+C/Binder</i> |
| Nanométrico (-)    | 0,5% (-)           | 1,00 (-)          |
| Micrométrico (+)   | 1,5% (+)           | 1,58 (+)          |

A elaboração da matriz de experimentos foi feita utilizando o programa *DESIGN-EXPERT*® 5.0.9 e está apresentada na Tabela 2.

**Tabela 2 - Matriz de experimentos**

| <i>Experimento</i> | <i>Tipo de ZnO</i> | <i>Teor de ZnO</i> | <i>P+C/Binder</i> |
|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| <b>N1</b>          | -                  | -                  | -                 |
| <b>N2</b>          | -                  | -                  | +                 |
| <b>N3</b>          | -                  | +                  | -                 |
| <b>M4</b>          | +                  | -                  | -                 |
| <b>M5</b>          | +                  | +                  | -                 |
| <b>M6</b>          | +                  | -                  | +                 |
| <b>N7</b>          | -                  | +                  | +                 |
| <b>M8</b>          | +                  | +                  | +                 |

### 2.3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As misturas foram processadas em um misturador tipo *cowles* e moídas em moinho vertical de esferas de zircônio. Na preparação foram seguidas as condições usuais de processo dos produtos para composições de mesma natureza. Os tempos de mistura e o número de

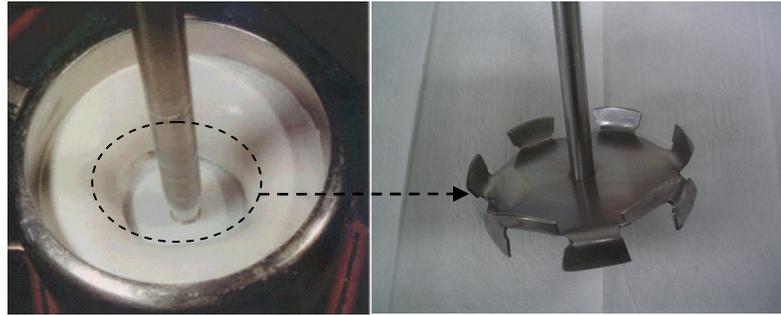
passagens da tinta pelo moinho não foram avaliadas, sendo mantidas fixas. Tais condições estão listadas na Tabela 3.

A etapa escolhida para a adição do ZnO foi a anterior à moagem, juntamente com os demais pigmentos e cargas. Assim, há probabilidade de uma melhor dispersão do ZnO devido ao atrito com as esferas de zircônio, tornando o sistema mais homogêneo.

**Tabela 3 – Processo de fabricação da tinta**

| <i>Processo</i>                      |   |
|--------------------------------------|---|
| <b>Operação</b>                      | <b>Matérias-primas</b>  |
| Adicionar                            | Água<br>Aditivos (dispersante / anti-bolha)   |
| Misturar 5 minutos em <i>cowles</i>  |   |
| Adicionar sob agitação               | Pigmentos<br>Cargas<br>ZnO  |
| Misturar 30 minutos em <i>cowles</i> |   |
| Moer em moinho de esferas<br>3 vezes |   |
| Adicionar lavagem pelo moinho        | Água  |
| Misturar 5 minutos em <i>cowles</i>  |   |
| Adicionar                            | Emulsão EA<br>Aditivos (de superfície / anti-bolha/<br>conservação)<br>Coalescente (glicol)<br>Água |
| Misturar 10 minutos em <i>cowles</i> |   |
| Controle do pH                       | Solução de amônia   |
| Controle da viscosidade              | Água  |

A Figura 14 ilustra o *cowles*, enquanto a Figura 15 apresenta o moinho de esferas, ambos equipamentos utilizados na produção de tintas.



**Figura 14 - Dispersor tipo**



**Figura 15 - Moinho de esferas laboratorial**

**Fonte: MOINHO PIRÂMIDE (2009)**

## 2.4 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

O substrato utilizado para a realização dos ensaios trata-se de painel padrão de aço carbono laminado a frio, com dimensão de 150 mm x 75 mm e espessura de 1 mm.

A preparação da superfície é fator importante para o bom desempenho da pintura. A superfície deve estar limpa, seca e isenta de poeira, gordura e oxidações. A rugosidade aumenta a superfície de contato e auxilia na ancoragem das tintas ao substrato. Preparar a superfície de aço significa executar operações que permitam obter limpeza e rugosidade necessária para um bom desempenho do produto.

Portanto, inicialmente, o substrato foi lixado com lixa Sic # 220 e o resíduo removido com solvente do tipo glicol. Finalmente, a limpeza foi realizada com acetona para remoção completa da gordura remanescente.

A viscosidade de aplicação da tinta foi mantida em 30 segundos em Copo Ford n°4 à 25°C. A aplicação foi realizada com pistola convencional tipo Devilbiss, com pressão de 10 kgf/cm<sup>2</sup>. A camada seca de aplicação foi estipulada entre 20 a 30 microns. A cura do produto foi realizada em estufa durante 30 minutos à 60°C, seguida de 7 dias ao ar. A Figura 16 ilustra o Copo Ford n°4.



**Figura 16 - Copo Ford n°4**

## 2.5 ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

As amostras foram submetidas a diversos ensaios para caracterização das propriedades. O pH das amostras foi mantido entre 8,5 e 9,0, não sendo avaliada a sua influência.

### 2.5.1 Resistência Anticorrosiva – Névoa Salina

O ensaio consiste em determinar a resistência do produto à corrosão (causada pela maresia à beira-mar), quando os painéis metálicos revestidos com o filme de tinta são submetidos à névoa salina. Foram utilizadas normas internas da empresa Killing, baseadas na ASTM B 117/03 para operação e parâmetros do equipamento. Para avaliação de bolhas/empolamento foi utilizada a norma ASTM D 714/02. O ensaio foi realizado no equipamento Salt-Spray Equilam, conforme Figura 17.

O ensaio consiste em pulverizar uma solução de cloreto de sódio a 5% em água deionizada no interior de uma câmara onde os corpos de prova são colocados com suas faces pintadas para cima, a um ângulo de 15° a 30° em relação à vertical. O pH da solução deve ser mantido na faixa entre 6,5 e 7,2. A temperatura de operação da câmara deve estar entre 33 e 37°C. Recomenda-se expor os painéis com um corte em forma de X na película até atingir o metal base. Este corte objetiva a verificação da progressão da corrosão a partir de uma falha, neste caso, provocada intencionalmente.



**Figura 17 - Câmara de Salt-spray**

**Fonte: ELM PINTURAS TÉCNICAS LTDA (2009)**

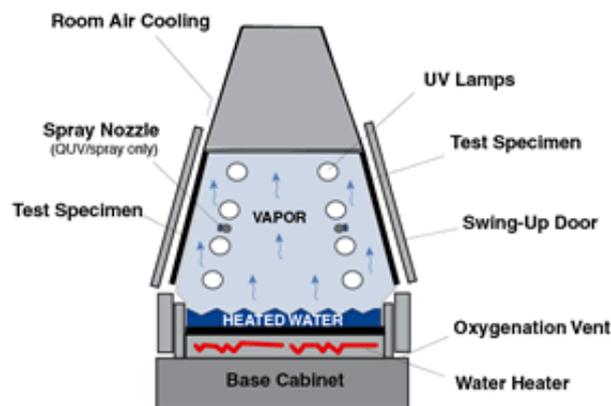
A avaliação é feita ao final do período de exposição determinado. O resultado é obtido através de comparações com padrões da norma ASTM D 714/02. Avalia-se a frequência e tamanho de bolhas/empolamento.

Os ensaios de exposição não indicam, por antecipação, o tempo de vida útil das pinturas, mas servem como indicativo de desempenho em comparação com especificações ou outras tintas.

### **2.5.2 Resistência ao Intemperismo Acelerado - QUV**

O ensaio consiste em determinar de forma acelerada a resistência do produto ao intemperismo, quando este é submetido a ciclos de umidade e radiação ultravioleta. Os ensaios foram realizados em um equipamento UUV/2004, segundo norma ASTM G 154/06.

A câmara de QUV possui uma bandeja na parte inferior, em que a água é aquecida. Há oito lâmpadas que emitem luz UV-B ou UV-A e as placas pintadas ficam fazendo parte da parede da câmara, de maneira que a face principal fique virada para o interior, exposta à luz e à umidade. O ar ambiente passa pela face oposta e resfria cerca de 5 graus a menos a temperatura do interior da câmara, provocando a condensação na face principal. O ciclo consiste em 8 horas de lâmpada UV, seguidas de 4 horas de condensação da umidade (orvalho). A temperatura do ciclo de UV é de 60°C e de 50°C para o ciclo de orvalho. Os ciclos de luz, condensação e controle de temperatura são programáveis para repetição automática. O tempo de exposição é variável. Os resultados são expressos através de valores numéricos em termos de % de retenção de brilho e delta E (DE) de cor. A Figura 18 ilustra a representação esquemática do equipamento de intemperismo acelerado.



**Figura 18 – Representação esquemática da Câmara de Intemperismo Acelerado – QUV**

Fonte: Q-LAB (2009)

### 2.5.3 Resistência à Umidade

Este ensaio visa determinar a resistência do produto à umidade, quando os painéis metálicos revestidos com o filme de tinta são submetidos à umidade relativa do ar de 100% e à temperatura de 37 a 43°C. O ensaio foi realizado segundo norma ASTM D 2247/02, em uma Câmara de umidade UK-MP-01/2004, ilustrada na Figura 19.

Os corpos de prova devem ser dispostos verticalmente no interior da câmara, na qual ocorre a evaporação da água do fundo e a condensação do vapor nas placas suspensas na parte

superior. Este ensaio é mais crítico do que o de névoa salina quanto a bolhas/empolamento, devido ao fenômeno de osmose, que é a passagem da água através da película devido à diferença de concentrações salinas. Assim, a água destilada passa pelo filme de tinta a fim de diminuir o diferencial de concentração de compostos solúveis que se formam na interface metal/tinta ocasionados pela corrosão, formando assim, as bolhas.



**Figura 19 – Câmara de Umidade**

A avaliação é realizada ao final do período de exposição. O resultado é obtido através de comparações com padrões da norma ASTM D 714/02, avaliando-se o empolamento através da frequência e do tamanho das bolhas.

#### **2.5.4 Imersão em água**

O ensaio determina a resistência do produto quando imerso em água durante um tempo pré-determinado, sendo realizado segundo norma interna da empresa Killing.

Neste sentido, prepara-se um recipiente com água destilada à temperatura ambiente, imergem-se os corpos de prova, conforme Figura 20, devidamente aplicados e curados.

Os resultados podem ser expressos em valores numéricos em termos de % de retenção de brilho e através de comparações com padrões da norma ASTM D 714/02, avaliando-se o empolamento, determinando a frequência e tamanho das bolhas.



**Figura 20 - Teste de imersão em água**

### **2.5.5 Resistência à Abrasão**

Este ensaio visa determinar a resistência à abrasão do filme, quando este é submetido à ação de uma força de atrito produzida por um elemento abrasivo em um movimento de vaivém, em um número de ciclos pré-estabelecidos. O ensaio trata-se de uma adaptação da norma NBR 12846:1999 utilizada para determinação da resistência da cor e do acabamento à fricção.

O procedimento, executado em um Fricômetro, consiste em fixar o corpo-de-prova com o lado revestido para cima e o elemento abrasivo no aparelho. Umedece-se o elemento abrasivo (tecido de algodão branco) com água destilada e determina-se o número de ciclos a serem realizados. O resultado é expresso em termos de agressão ou não ao filme em função do número de ciclos determinado.

### **2.5.6 Dureza König**

O método de Dureza König determina a dureza de tintas e produtos relacionados, através do amortecimento das oscilações de um pêndulo nas condições especificadas. O ensaio foi realizado conforme norma interna da empresa Killing, baseada na norma ASTM D 4366/95 em equipamento Pendulum Hardness Tester.

As oscilações de um pêndulo são mais fortemente amortecidas quanto mais macio for o filme de revestimento. A medida do amortecimento é o tempo em segundos ou oscilações na qual o movimento basculante do pêndulo decresce a menor valor.

Os corpos de prova para teste são preparados seguindo as condições especificadas para cada produto (substrato, camada e cura). O teste deve ser realizado num local livre de vibrações. O resultado pode ser expresso em número de oscilações ou segundos.

### 2.5.7 Aderência em grade

A adesão de uma ou mais camadas de tintas sobre o substrato é avaliada por este método, conforme norma ISO 2409:2007.

Deve-se realizar os testes sobre superfícies planas e fixas. No painel de teste realiza-se, com auxílio de um estilete, seis cortes paralelos verticais e seis cortes paralelos horizontais perpendiculares aos primeiros (formando um quadriculado, corte em grade). O espaçamento entre os cortes depende da espessura do filme e caracteriza o método do teste, conforme pode ser visualizado na Tabela 4.

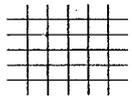
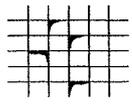
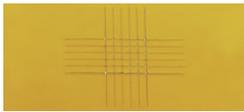
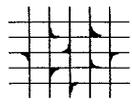
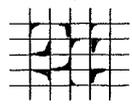
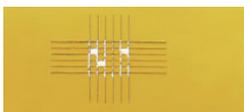
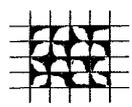
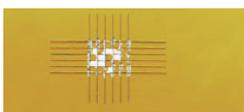
**Tabela 4 - Método de corte**

| <i>Método</i> | <i>Espaçamento</i> | <i>Espessura do filme</i>  |
|---------------|--------------------|----------------------------|
| A             | 1 mm               | Até 60 $\mu\text{m}$       |
| B             | 2 mm               | 60 a 120 $\mu\text{m}$     |
| C             | 3 mm               | Acima de 120 $\mu\text{m}$ |

Aplica-se uma fita adesiva (com filamentos) sobre a região cortada, passando a unha por cima a fim de eliminar bolhas de ar e garantir a completa adesão. Entre colocar a fita e removê-la, deve transcorrer um intervalo de tempo de 30 a 90 segundos. Remove-se a fita o mais rápido possível, de modo que a força de tração seja exercida perpendicularmente ao filme. Deve-se realizar os testes em dois pontos diferentes do painel.

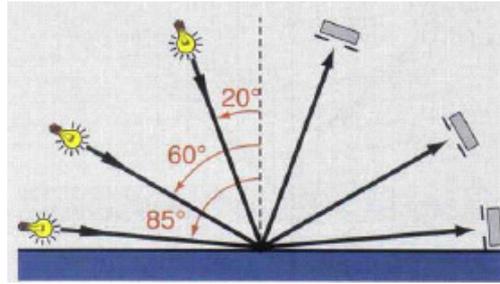
Logo após o teste, o painel deverá ser analisado e classificado conforme Tabela 5. Deve-se acrescentar ao código do corte, o método empregado na realização do teste (A, B ou C).

Tabela 5 - Código do corte em grade

| Código do corte em grade | Descrição   |  |   |
|--------------------------|---|--|---|
| Gr 0                     | Os cantos dos cortes em grade sem nenhuma parte destacada.  |    |    |
| Gr 1                     | Nos cruzamentos dos cortes em grade destacam-se pequenas partículas de pintura, cerca de 5% da área quadriculada.   |   |   |
| Gr 2                     | Nos cruzamentos ao longo dos cortes. Área destacada: cerca de 15% da área quadriculada.   |  |  |
| Gr 3                     | Destacou-se ao longo do corte em grade, parcial ou totalmente. Também destacando total ou parcialmente alguns quadriculos. Área destacada: cerca de 35% da área quadriculada. |  |  |
| Gr4                      | Destacou-se al forma de faixas ou de alguns quadriculos parciais ou totais. Área destacada: cerca de 65% ou mais da área quadriculada.  |  |  |

### 2.5.8 Determinação do brilho

O método consiste em determinar o brilho através da medida fotoelétrica da luz refletida pela superfície do filme do produto aplicado quando a luz incide sob um determinado ângulo, conforme ilustrado na Figura 21. O ensaio foi realizado conforme norma interna da empresa Killing, baseada na ASTM D 523/08. O equipamento utilizado para realização das medidas foi o Glossmeter da BYK Gardner.



**Figura 21 - Ângulos de medição**

Fonte: MAST (2009)

Os resultados da medição realizada com um medidor de brilho estão relacionados com a quantidade de luz refletida a partir de um padrão de vidro preto com um índice refrativo definido, e não com a quantidade de luz incidente. O valor de medição para este padrão definido é igual a 100 unidade de Brilho (calibração).

A luz incidente, sob superfícies lisas e altamente polidas, reflete-se diretamente sobre a superfície, ou seja, somente na direção principal da reflexão. Sob superfícies foscas e ásperas, a luz se dispersa difusamente em todas as direções.

O método consiste em colocar o aparelho sobre o filme de tinta e realizar no mínimo três medições em locais diferentes do substrato. O resultado é expresso em UB (unidades de brilho) pela média das três leituras.

### **2.5.9 Resistência à metiletilcetona (MEK)**

A resistência química do filme ao solvente agressivo, neste caso o MEK, é determinada quando este é submetido a fricções constantes. A norma de referência utilizada para o ensaio trata-se de uma norma interna da empresa Killing.

Utilizando um algodão embebido em MEK, fazem-se fricções sobre o filme de tinta. O número de fricções pode ser um número fixo ou até que ocorra a agressão / ataque do filme. É importante que a força executada durante o teste seja constante.

O resultado do ensaio é expresso em termos de agressão ou não ao filme, sendo indicado o número de fricções realizadas.

## 2.6 TRATAMENTO DOS DADOS

### 2.6.1 Programa Computacional

Para a realização dos gráficos e análises estatísticas, utilizou-se o programa computacional *DESIGN-EXPERT*<sup>®</sup>, versão 5.0.9, da empresa STAT-EASE Incorporated, o qual opera em ambiente Windows<sup>™</sup>.

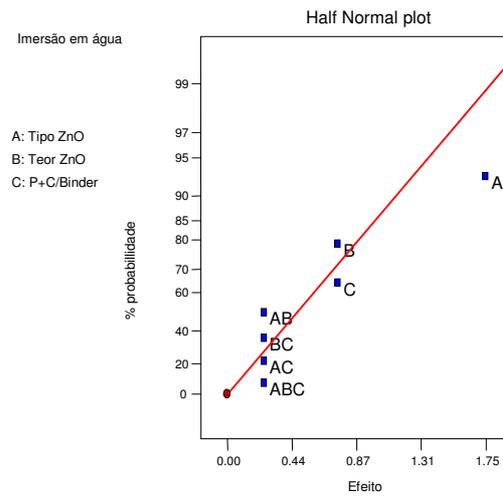
### 2.6.2 Análise de Efeitos

Utilizando-se o programa *DESIGN-EXPERT*<sup>®</sup> 5.0.9, as respostas foram analisadas levando-se em consideração a seleção dos principais efeitos através do gráfico normal de probabilidade (Figura 22).

A interpretação dos resultados foi realizada através da análise dos principais efeitos e influências das variáveis independentes, além das interações entre as variáveis. Os gráficos de efeitos, conforme Figura 22 indicam os efeitos lineares de mudança de nível de um fator simples. São construídos prognosticando as respostas para o nível inferior (-) e superior (+) de um fator.

A barra no gráfico de efeitos é o resultado da menor diferença significativa (LSD- Least Significant Difference), isto é, os efeitos próximos a ela indicam que estão próximos a zero, cálculo representado por um nível de confiança de 95%. Por outro lado, se um ponto no gráfico fica fora da barra de LSD, podemos assumir que ele é significativamente diferente dos demais, causando uma maior influência na variável analisada.

As interações ocorrem quando as variações combinadas de dois ou mais fatores produzem um efeito maior ou menor do que aquele esperado a partir do somatório de efeitos de cada fator. Em outras palavras, o efeito de um fator depende do outro.



**Figura 22 - Gráfico normal de efeitos**

**Fonte: Próprio autor (2009)**

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A matriz de experimentos para o plano fatorial  $2^3$ , bem como os resultados das propriedades finais das tintas são encontrados nas tabelas a seguir. Os dados obtidos nos experimentos práticos foram inseridos no programa *DESIGN-EXPERT® 5.0.9*, escolhido para a análise estatística.

Para viabilizar a obtenção dos resultados por design experimental e plotagem em gráficos, a coluna denominada resultado de empolamento das tabelas abaixo refere-se a um conceito de 1 a 5, na qual 1 é a pior alternativa e 5 a melhor.

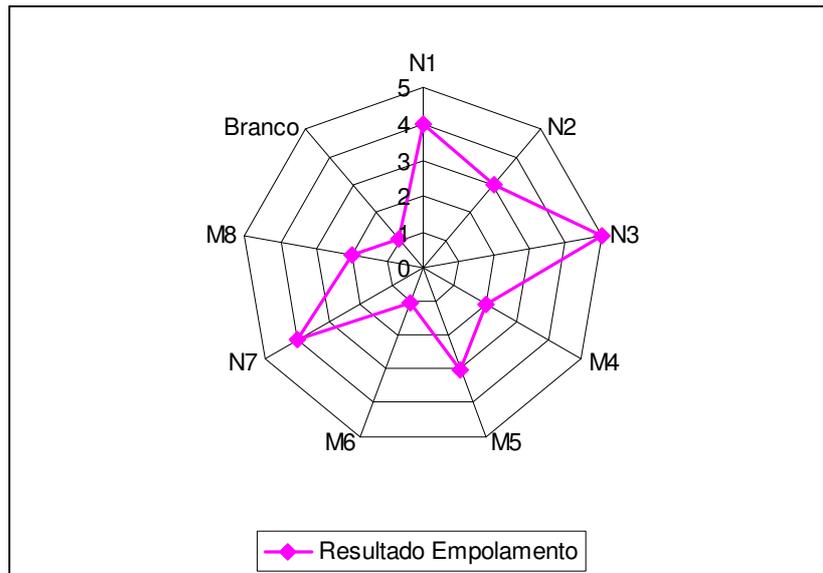
#### 3.1 Resistência Anticorrosiva – Névoa Salina

Na Tabela 6 estão listados os resultados encontrados no ensaio de resistência anticorrosiva para as composições de tinta aquosa com micro e nano ZnO, incluindo o teste em Branco. O tempo de exposição à névoa salina foi de 96 horas.

**Tabela 6 – Resultados de resistência anticorrosiva das alternativas**

| <i>Experimento</i> | <i>Empolamento</i> | <i>Resultado de Empolamento</i> |
|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| N1                 | 9-8-6M             | 4                               |
| N2                 | 9-8MD / 6F         | 3                               |
| N3                 | 9F / 8-6FM         | 5                               |
| M4                 | 9FM / 8-6MD        | 2                               |
| M5                 | 9-8MD / 6F         | 3                               |
| M6                 | 9-8D / 6FM         | 1                               |
| N7                 | 9-8M / 6F          | 4                               |
| M8                 | 9-8-6D             | 2                               |
| Branco             | 9-8D / 6FM         | 1                               |

O Gráfico 1 ilustra os resultados de empolamento obtidos no ensaio de resistência anticorrosiva para os experimentos.

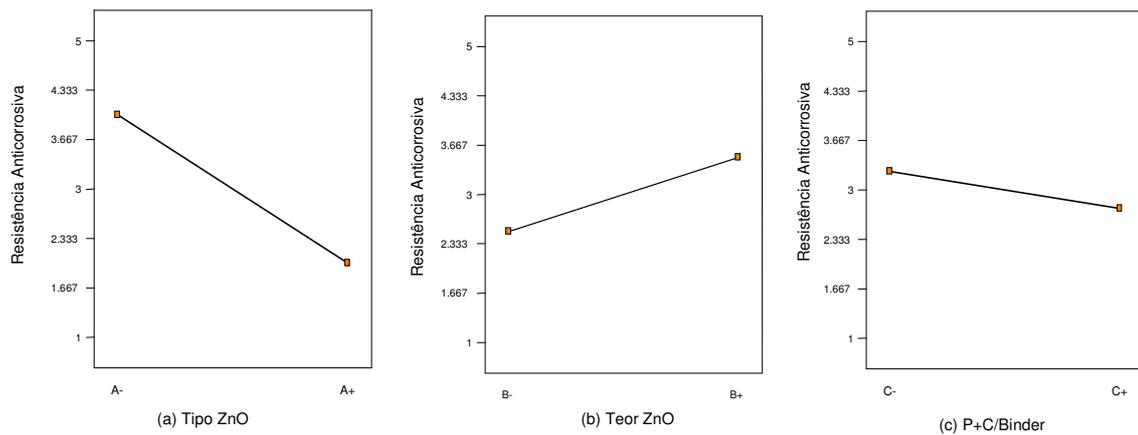


**Gráfico 1 – Resistência anticorrosiva das alternativas**

Como pode ser verificado no Gráfico 1, houve acentuada melhora no grau de empolamento com o uso de nano ZnO. O experimento N3, a qual possui o maior teor da nanocarga, apresentou melhores resultados em relação ao teste Branco. Todas alternativas com adição de nano ZnO apresentaram melhores resultados em relação às alternativas com micro ZnO. Os experimentos, com exceção da alternativa M6 que apresentou resultado semelhante ao teste Branco, apresentaram melhores resultados que a alternativa sem adição de ZnO.

Os resultados de empolamento sugerem que a adição do ZnO auxilia na resistência anticorrosiva de tintas aquosas. Esta melhoria, possivelmente está relacionada à redução da permeabilidade do filme com o uso de nanopartículas, conforme visto na página 36.

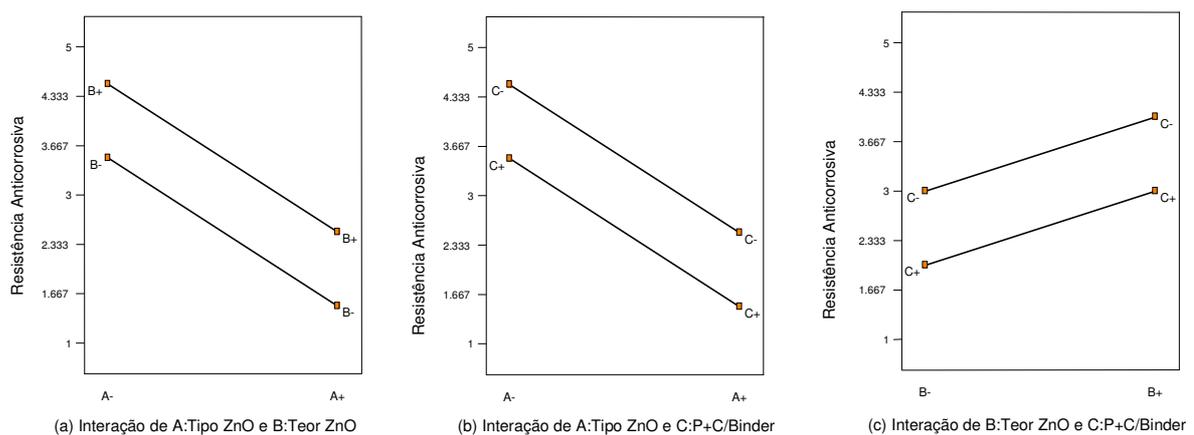
O Gráfico 2 apresenta os efeitos principais das variáveis em estudo. O efeito mais acentuado trata-se do tipo de ZnO utilizado (a). Alterando-se de nanométrico para micrométrico observa-se um decréscimo na resistência anticorrosiva. Já com o aumento do teor de ZnO (b) nota-se um incremento no desempenho anticorrosivo. Constata-se também, que o aumento da relação  $P+C/Binder$  (c) ocasiona uma ligeira tendência no aparecimento de bolhas, o que resulta em maior empolamento.



**Gráfico 2 – Efeitos principais das variáveis analisadas na resistência anticorrosiva**

A influência do P+C/Binder nos resultados de resistência anticorrosiva pode estar relacionada com a porosidade do filme. Quanto maior for a relação P+C/Binder, maior será a porosidade do filme e conseqüentemente maior a permeabilidade do mesmo. Quanto maior for o percentual de pigmento e carga no sistema, menor será o de resina para preencher os espaços vazios da película de tinta, e assim, o líquido permeará facilmente até o substrato (BASTOS, 1999).

As interações de segunda ordem entre os parâmetros analisados estão apresentadas no Gráfico 3.

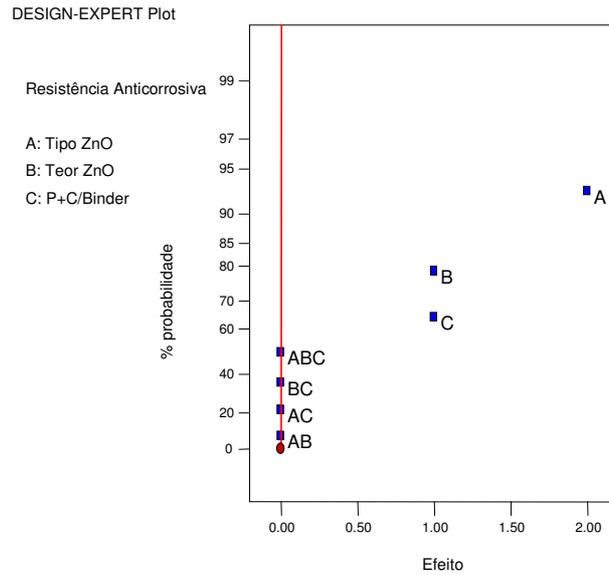


**Gráfico 3 – Interações entre as variáveis na resistência anticorrosiva**

Observa-se que não há interações de segunda ordem significativas entre as variáveis, já que não há tendência a intersecções entre as linhas. Este comportamento é reforçado no Gráfico 4, no qual as interações aparecem todas sob a mesma linha vertical, no ponto zero,

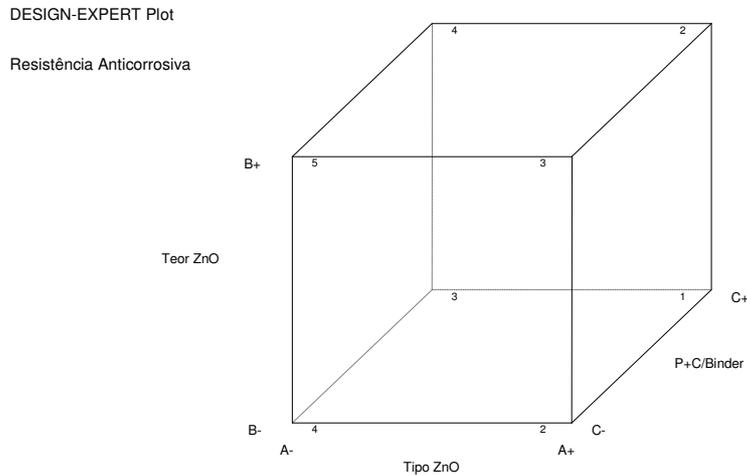
demonstrando que realmente não há interações secundárias. Verifica-se ainda no gráfico 3, que independente das granulometrias, quanto maior o teor de ZnO utilizado e menor a relação de P+C/Binder, melhores resultados de resistência anticorrosiva foram obtidos.

De acordo com o Gráfico 4, a interação de terceira ordem, representado pelo ponto ABC, não é significativa, já que também aparece sob o zero no eixo do efeito.



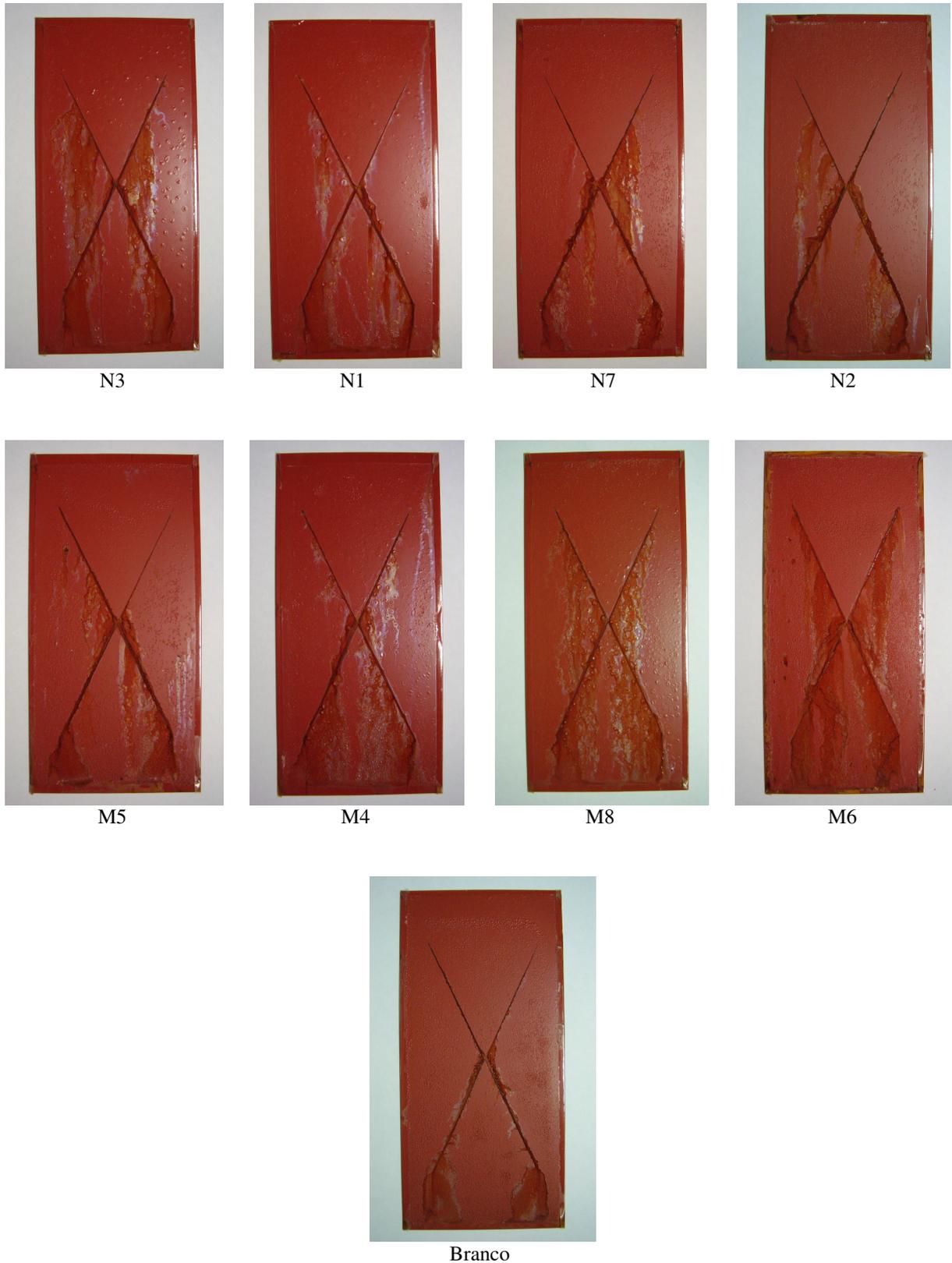
**Gráfico 4 – Efeitos e interações na resistência anticorrosiva**

Observa-se no Gráfico 5 tendências dos efeitos principais. Quanto maior o teor de ZnO, menor a granulometria e menor o P+C/Binder utilizados, verifica-se uma forte tendência de obtenção de melhores resultados em termos de empolamento.



**Gráfico 5 – Análise dos efeitos principais na resistência anticorrosiva através do cubo**

A Figura 23 apresenta as fotografias do ensaio de resistência anticorrosiva para as alternativas com e sem ZnO. Elas estão dispostas do melhor para a pior experimento.



**Figura 23 - Fotografias das alternativas avaliadas**

### 3.2 Resistência ao Intemperismo Acelerado

Na Tabela 7 seguem os resultados de Resistência ao Intemperismo Acelerado, quanto à cor e retenção de brilho à 60°. O ensaio foi realizado por um período de exposição de 1000 horas, utilizando-se lâmpadas UV-A.

Tabela 7 – Resultados de resistência ao intemperismo acelerado para as amostras

| <i>Experimento</i> | <i>Cor DE*94</i> | <i>Retenção de brilho 60° (%)</i> |
|--------------------|------------------|-----------------------------------|
| N1                 | 1,05             | 52,4                              |
| N2                 | 0,98             | 62,2                              |
| N3                 | 0,97             | 66,3                              |
| M4                 | 0,89             | 81,0                              |
| M5                 | 0,85             | 89,3                              |
| M6                 | 0,86             | 85,7                              |
| N7                 | 0,93             | 74,2                              |
| M8                 | 0,72             | 91,7                              |
| Branco             | 0,91             | 78,5                              |

A adição de partículas micrométricas nas misturas, promoveu uma melhora nos resultados de retenção de brilho no ensaio de resistência ao intemperismo acelerado. Tal comportamento pode ser visualizado no Gráfico 6.

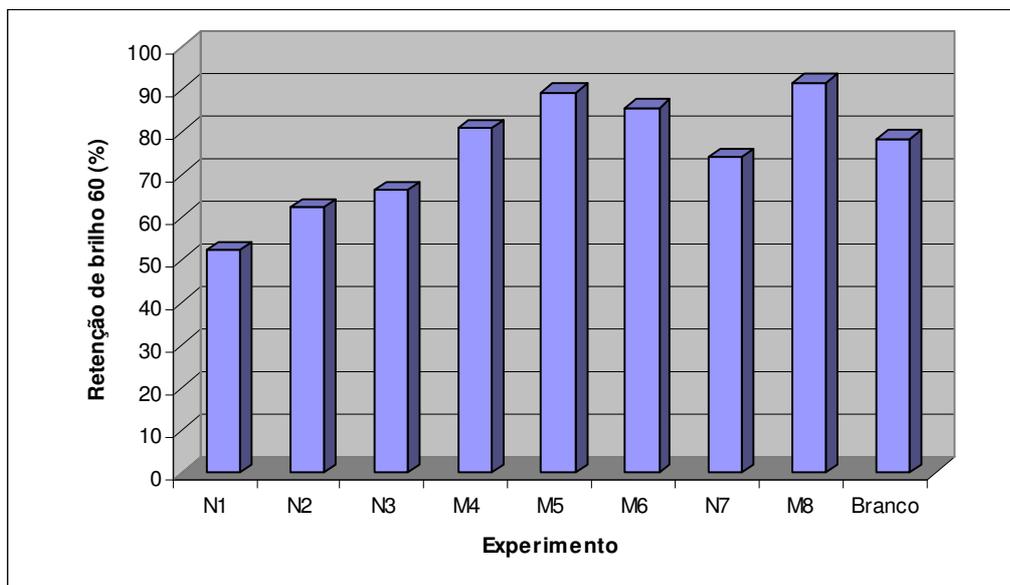
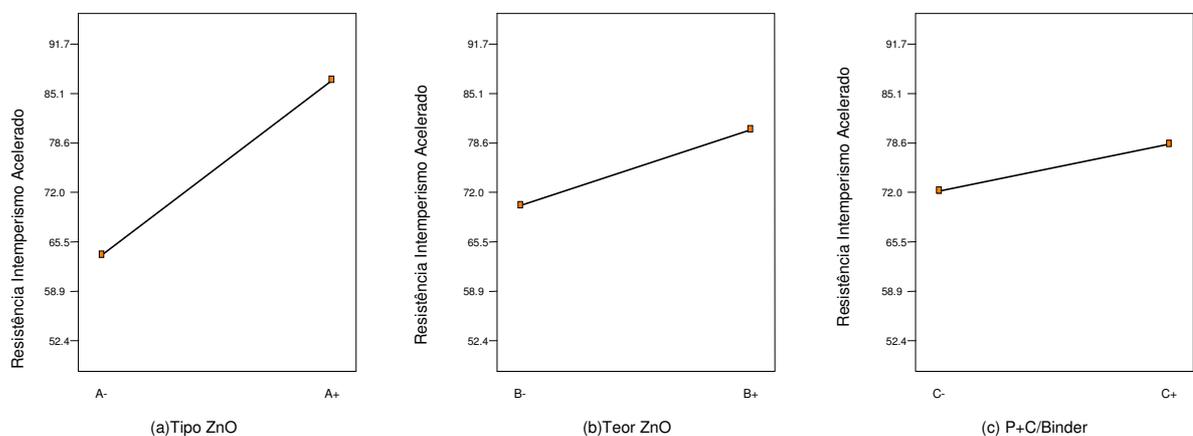


Gráfico 6 – Retenção de brilho após 1000 horas de intemperismo acelerado

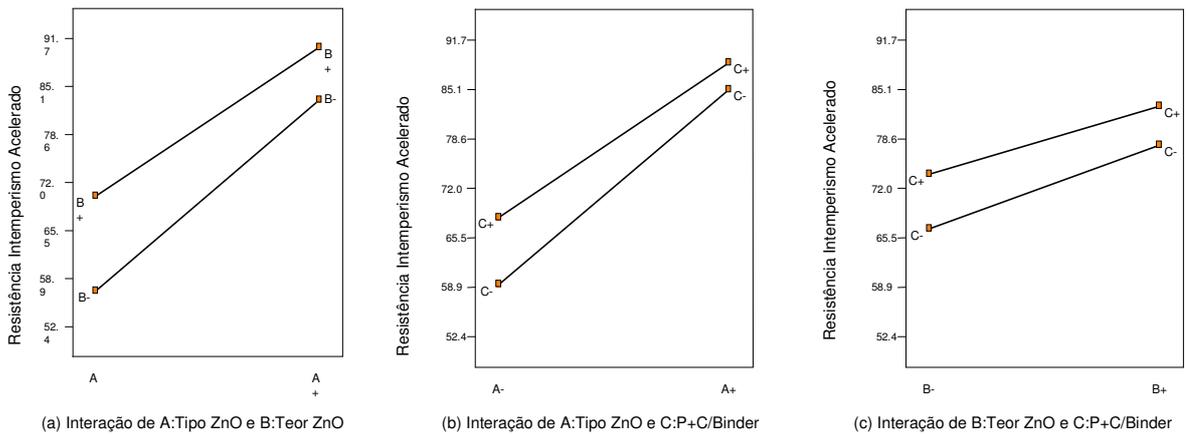
Pode-se constatar que, o experimento M8 possui melhor retenção de brilho a 60°, seguida de M5, M6 e M4, respectivamente. Observa-se ainda, que as formulações com maior teor de P+C/Binder apresentaram melhores resultados, sugerindo que as cargas e pigmentos, como o óxido de ferro vermelho, auxiliam na absorção da radiação UV (HARE, 1994). Efeito contrário pode ser observado para as alternativas com uso de nano ZnO, as quais apresentaram maiores reduções de brilho comparadas à alternativa sem ZnO. A alternativa N1 apresentou a maior perda de brilho para o ângulo de medida, assim como as demais alternativas com nano ZnO, que também apresentaram elevada perda de brilho. Estes resultados sugerem que o uso desta nanocarga não foi eficiente em termos de absorção dos raios ultravioletas, já que houve piora na retenção de brilho quando comparado ao teste sem adição do ZnO.

Observa-se no Gráfico 7 que o tipo de ZnO foi o efeito mais significativo (a), pois quando há mudança de nanocarga para microcarga pode-se observar um incremento acentuado no resultado de retenção de brilho. Ainda, verifica-se que quanto maior o teor de ZnO e maior a relação de P+C/Binder, efeitos que podem ser visualizados nos gráficos 7b e 7c respectivamente, menores foram as quedas de brilho.



**Gráfico 7 – Efeito das variáveis na retenção de brilho**

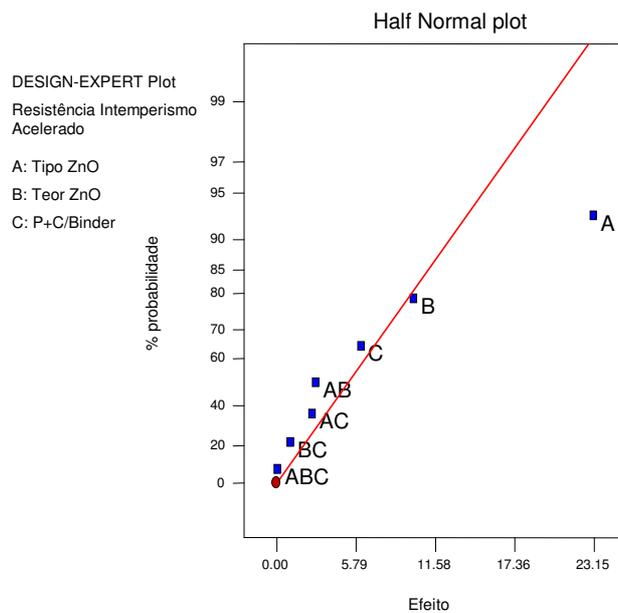
No Gráfico 8, o qual mostra as interações de segunda ordem, todas as retas, em seus respectivos gráficos, tendem à intersecção, indicando leve interação entre as variáveis.



**Gráfico 8 – Interações entre as variáveis na avaliação de retenção de brilho**

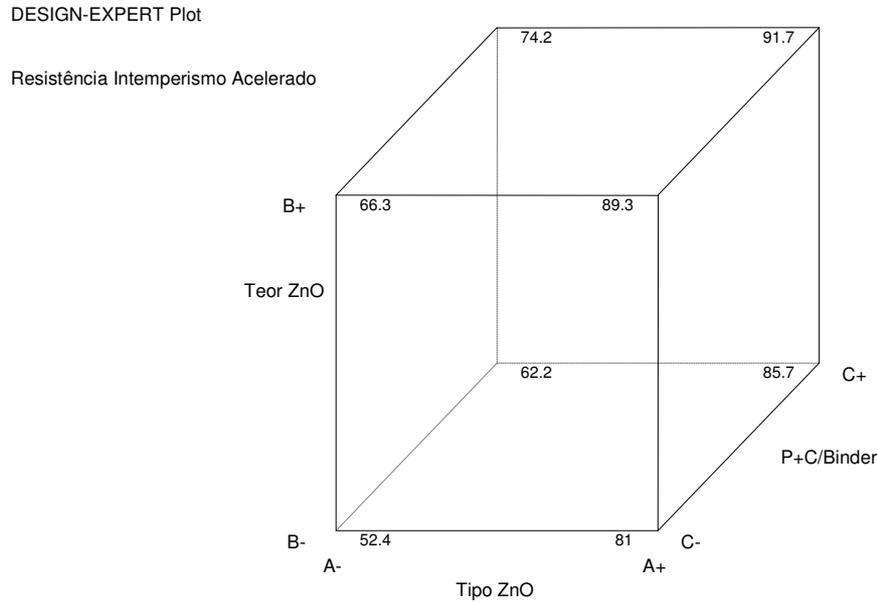
Observa-se no Gráfico 9, que as interações mais relevantes são a relação entre o tipo e o teor de ZnO e o tipo de ZnO e a relação P+C/Binder, conforme pontos AB e AC respectivamente.

Evidencia-se, ainda no Gráfico 9, que os efeitos principais são os mais significativos. Os resultados de interação de segunda ordem mostram que há interação entre as variáveis, porém com menor intensidade quando comparados aos efeitos principais. Já a interação de terceira ordem é praticamente inexistente.



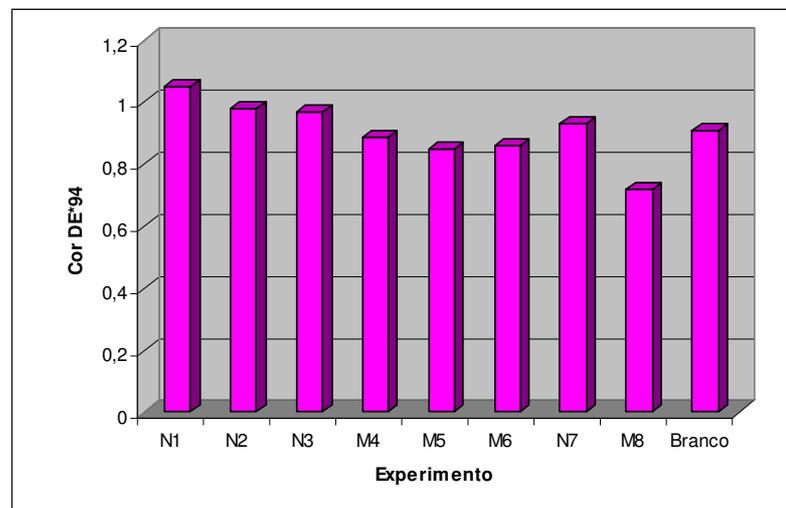
**Gráfico 9 – Efeitos e interações na retenção de brilho**

Reforçando os resultados já apresentados nos Gráficos 7, 8 e 9, observa-se no Gráfico 10 uma tendência na obtenção de melhores resultados na retenção de brilho, quando ocorre aumento tanto na granulometria, quanto no teor de ZnO e na relação de P+C/Binder.



**Gráfico 10 – Análise dos efeitos principais na retenção de brilho através do cubo**

Quanto à avaliação de cor, analisando o Gráfico 11, observa-se que a alternativa M8 apresentou menor alteração da cor. Em contrapartida, a alternativa N1 apresentou maior variação de cor em termos de DE\*94. Porém, todas as alternativas apresentaram valores muito próximos, e na maioria, inferiores a 1 não podendo ser analisada a influência da adição do ZnO.



**Gráfico 11 – Leitura de cor (DE\*94) após 1000 horas de Intemperismo acelerado**

No Gráfico 12, percebe-se leve destaque para o tipo de carga utilizada, porém os efeitos e interações entre as variáveis analisadas são pouco significativas, demonstrando que os parâmetros avaliados possuem pouca influência sobre as propriedades de cor.

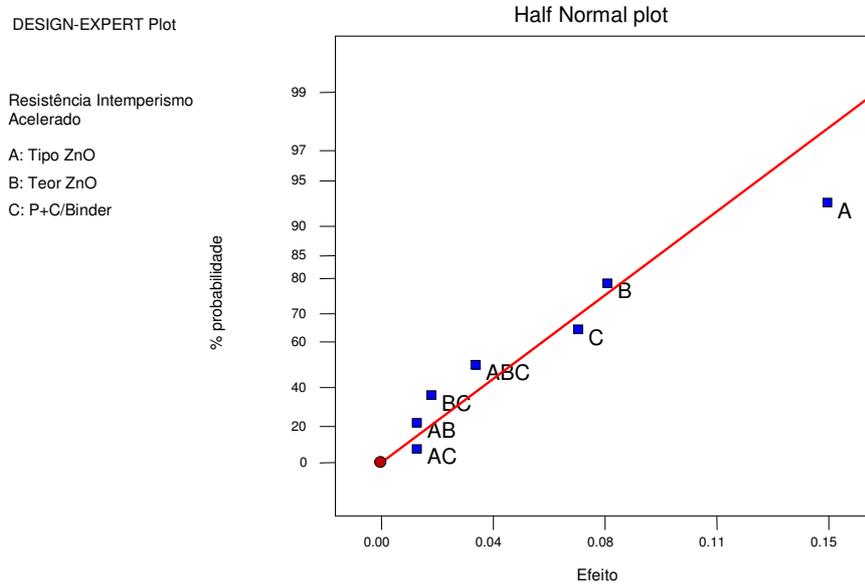


Gráfico 12 – Efeitos e interações na leitura de cor

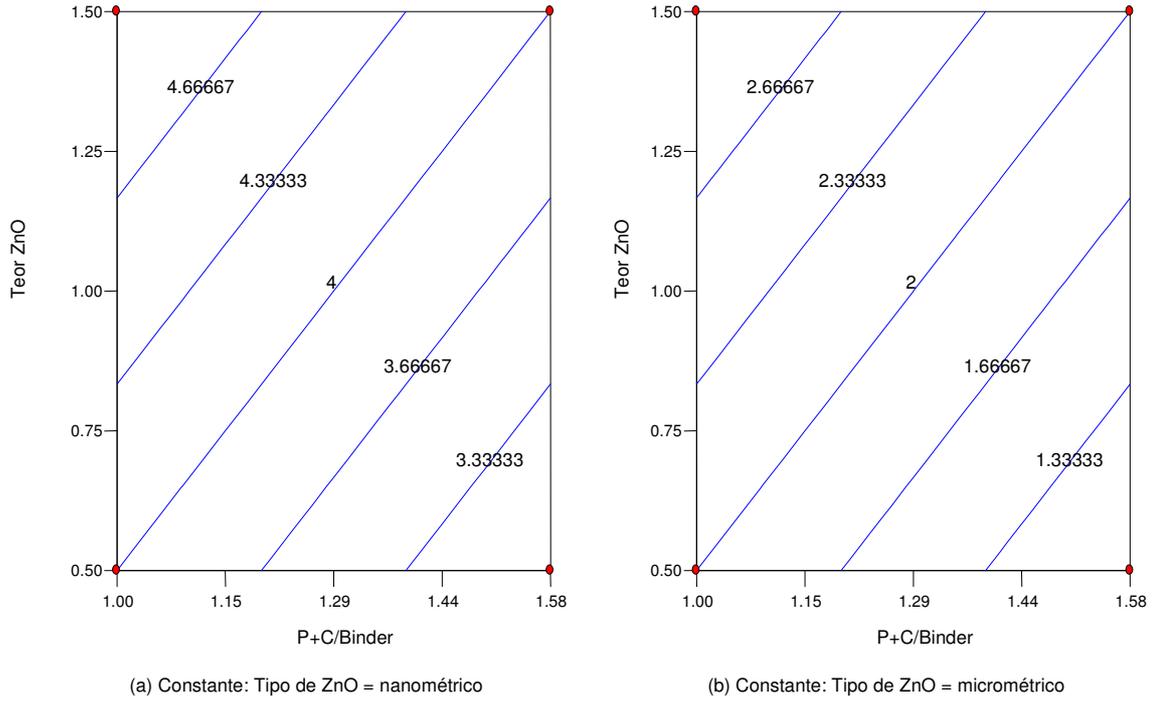
### 3.3 Resistência à Umidade

A Tabela 8 apresenta os resultados de Resistência à Umidade. O ensaio foi realizado com tempo de exposição de 100 horas em câmara com 100% umidade.

Tabela 8 – Resultados de resistência à umidade para as alternativas

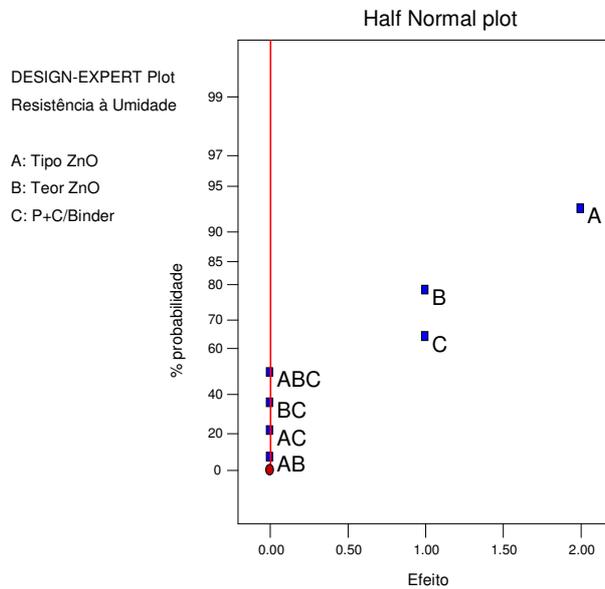
| <i>Experimento</i> | <i>Empolamento</i> | <i>Resultado de empolamento</i> |
|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| N1                 | 9M / 8F            | 4                               |
| N2                 | 9MD / 8F           | 3                               |
| N3                 | 9-8FM              | 5                               |
| M4                 | 9D                 | 2                               |
| M5                 | 9-8MD              | 3                               |
| M6                 | 9-8MD / 6F         | 1                               |
| N7                 | 9-8M               | 4                               |
| M8                 | 9D / 8FF           | 2                               |
| Branco             | 9D / 8F            | 1                               |





**Gráfico 14 - Efeito entre as variáveis na resistência à umidade**

O Gráfico 15 demonstra que as interações de segunda e terceira ordem não são significativas, já que as interações aparecem no ponto zero.



**Gráfico 15 – Efeitos e interações para empolamento**

### 3.4 Imersão em água

Na Tabela 9 são apresentados os resultados do teste de Imersão em água. O tempo de ensaio foi de 300 horas em água destilada à temperatura ambiente.

Tabela 9 – Resultados do ensaio de imersão em água

| <i>Experimento</i> | <i>Retenção de Brilho<br/>60° (%)</i> | <i>Empolamento</i> | <i>Resultado de<br/>Empolamento</i> |
|--------------------|---------------------------------------|--------------------|-------------------------------------|
| N1                 | 84,8                                  | 9FM                | 4                                   |
| N2                 | 87,6                                  | 9-8FM              | 3                                   |
| N3                 | 88,8                                  | 9F                 | 5                                   |
| M4                 | 93,1                                  | 9-8M               | 2                                   |
| M5                 | 94,7                                  | 9-8FM              | 3                                   |
| M6                 | 95,5                                  | 9-8M               | 2                                   |
| N7                 | 90,3                                  | 9FM                | 4                                   |
| M8                 | 98,9                                  | 9-8M               | 2                                   |
| Branco             | 36,0                                  | 9-8D               | 1                                   |

O Gráfico 16 ilustra os resultados de retenção de brilho no ensaio de Imersão em Água para os experimentos com e sem ZnO.

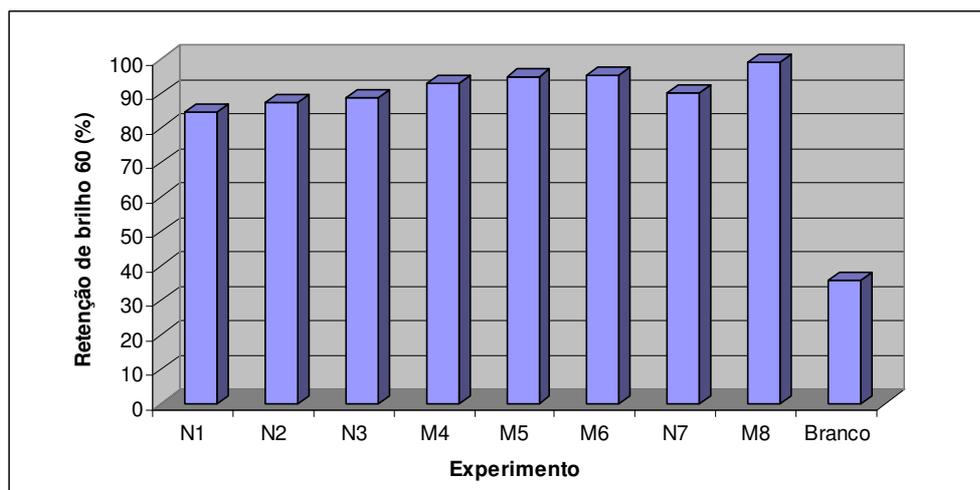
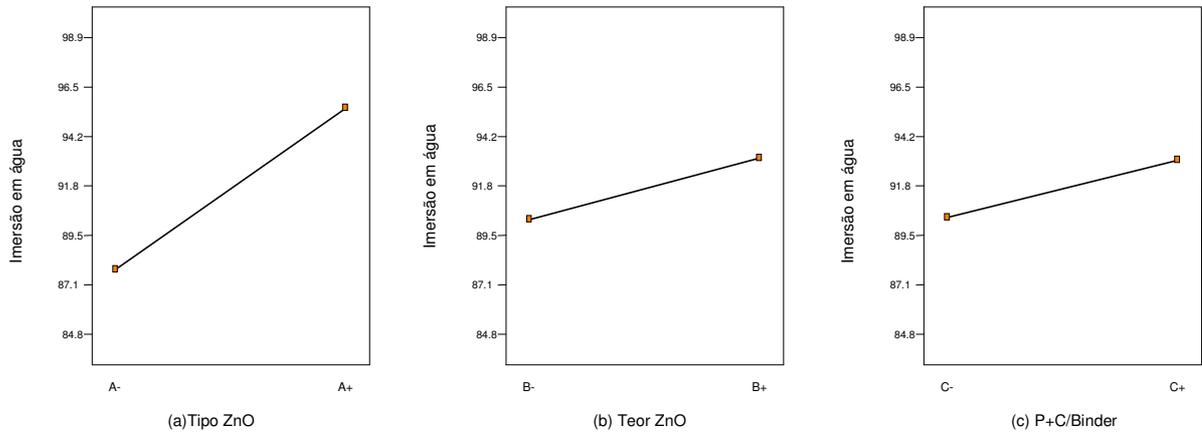


Gráfico 16 – Retenção de brilho no ensaio de imersão em água

Observa-se que a amostra M8 foi a melhor alternativa em termos de menor perda de brilho. Pode-se observar que todas alternativas com nanocarga apresentaram resultados

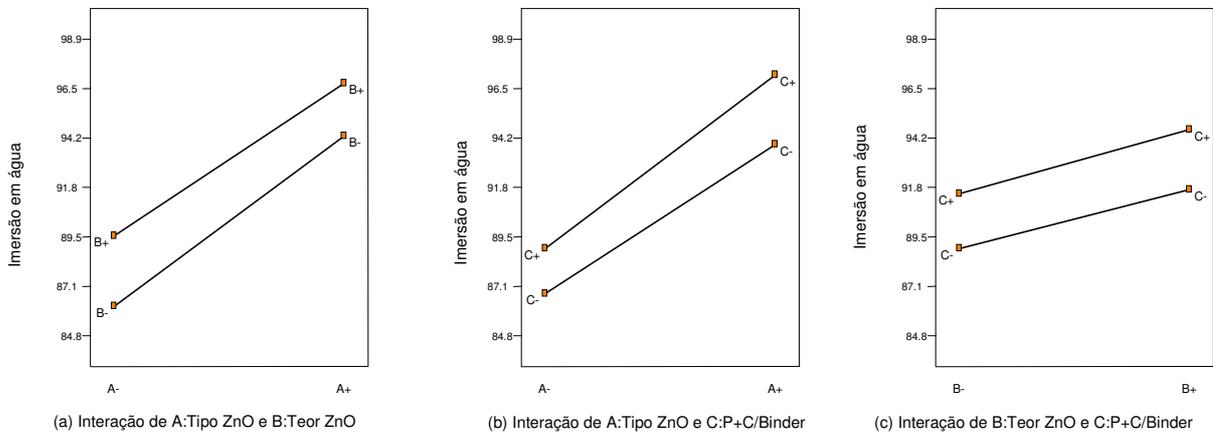
levemente inferiores às alternativas com uso da microcarga. Porém, constata-se que a adição de ZnO, independente da granulometria, promove um grande incremento no resultado de retenção de brilho. Este salto, indica a ação do ZnO na melhoria da retenção de brilho.

O Gráfico 17 apresenta os efeitos primários das variáveis estudadas. O efeito mais significativo para obtenção de melhores resultados em termos de retenção de brilho trata-se do tipo de ZnO empregado (a), ou seja, quanto maior o tamanho de partícula, menor a redução de brilho. Os demais efeitos, registrados nos gráficos 17b e 17c, têm significância reduzida.

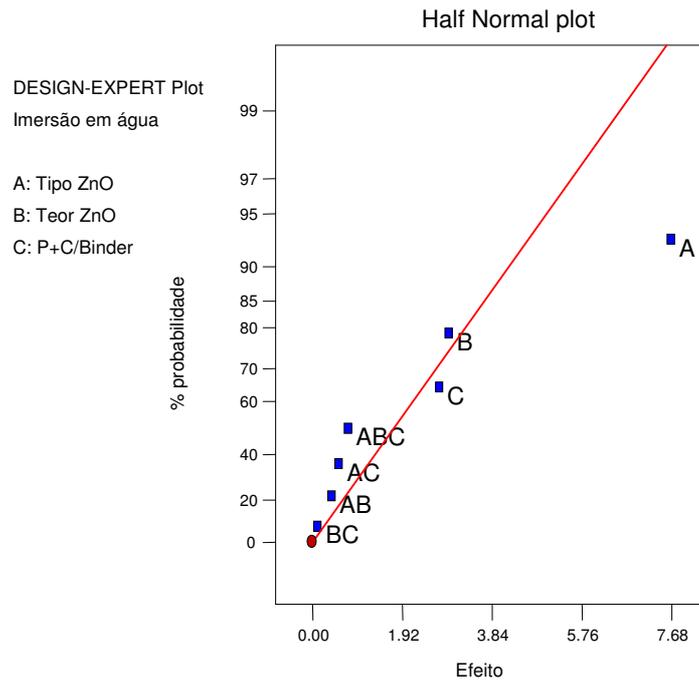


**Gráfico 17 – Efeitos principais na retenção de brilho após imersão em água**

O Gráfico 18 demonstra que há uma leve tendência à intersecção das retas nos casos 18a e 18b, comprovando que há uma pequena interação entre as variáveis. Já no gráfico 18c a tendência é mais remota. Estes indicativos são reforçados no Gráfico 19, o qual apresenta os efeitos e interações de segunda e terceira ordem.



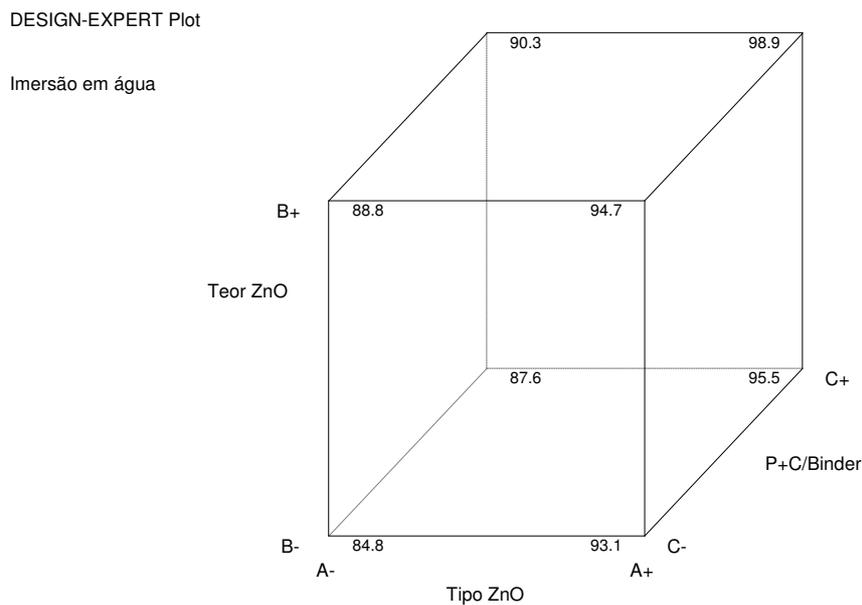
**Gráfico 18 – Interações de segunda ordem entre as variáveis**



**Gráfico 19 – Efeitos e interações das variáveis quanto à retenção de brilho**

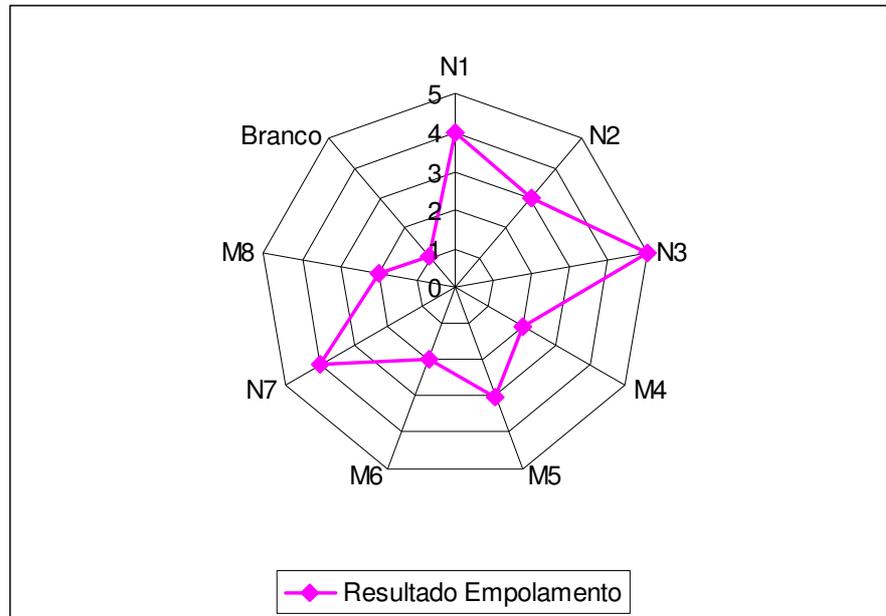
Observa-se que os efeitos primários apresentam maior influência sobre os resultados de retenção de brilho quando comparados às interações de segunda e terceira ordem.

Analisando o Gráfico 20 em forma de cubo, observa-se leves tendências das variáveis. Quanto maior o tamanho da partícula, maior o teor de ZnO e maior a relação de P+C/Binder, melhores resultados serão obtidos em termos de retenção de brilho.



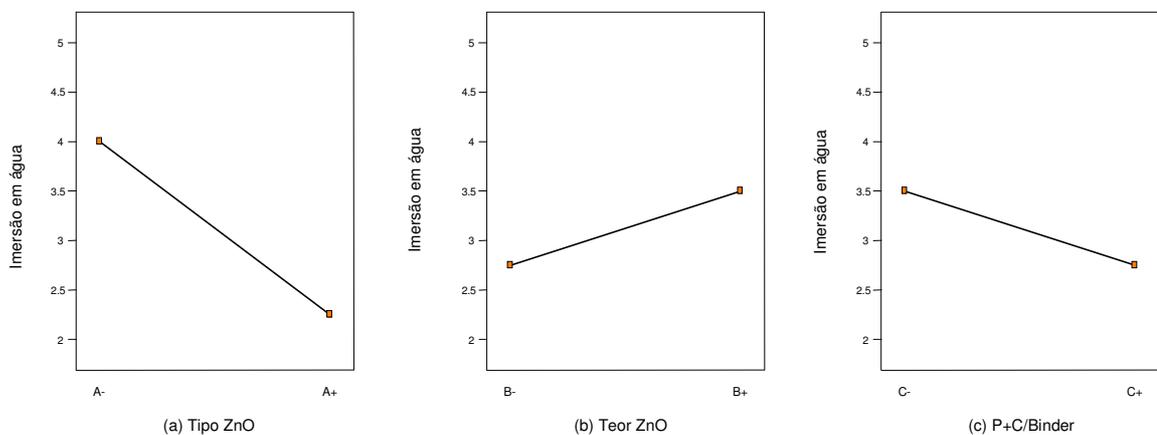
**Gráfico 20 - Análise dos efeitos principais na retenção de brilho através do cubo**

Na avaliação de empolamento, conforme Gráfico 21, o experimento N3 apresentou melhor resultado, sendo que as alternativas M4 e M8 apresentaram os piores resultados. No entanto, todas as formulações permaneceram melhores que o Branco, comprovando que a adição de ZnO influencia positivamente na obtenção de melhores propriedades.



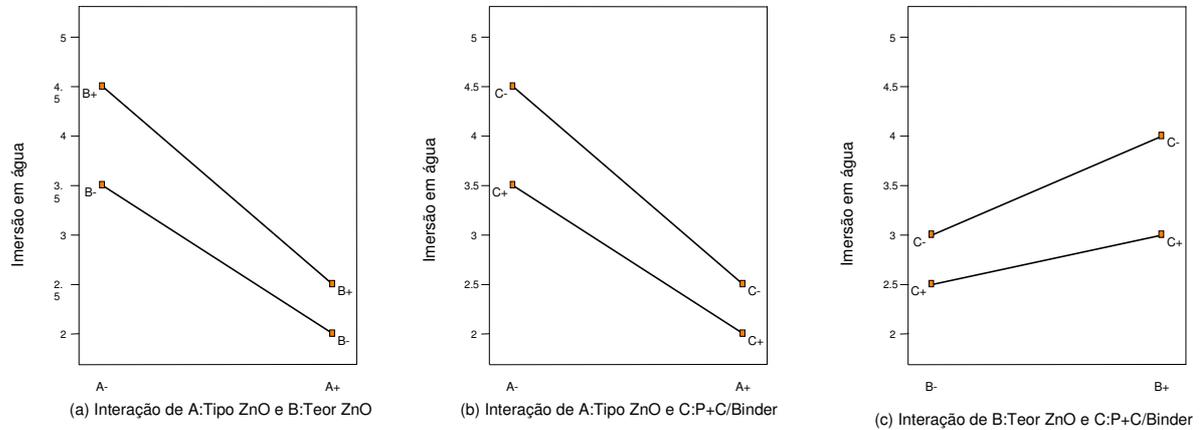
**Gráfico 21 – Resultado de empolamento no ensaio de imersão em água**

O efeito mais acentuado, que apresenta maior influência no resultado de empolamento, trata-se do tipo de ZnO. Este efeito pode ser verificado no Gráfico 22a, o qual possui maior inclinação da reta. Os demais efeitos possuem influência menos significativa nos resultados.



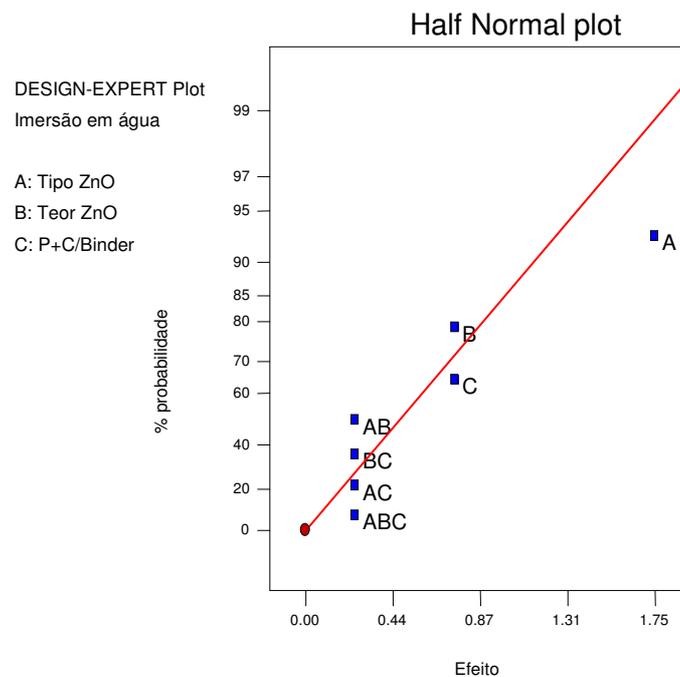
**Gráfico 22 – Efeito principal das variáveis quanto ao empolamento**

De acordo com o Gráfico 23, as interações entre as variáveis são pouco significativas, já que as linhas não se interceptam nos gráficos mas, indicam uma tendência ao cruzamento.



**Gráfico 23 – Interações entre as variáveis quanto ao empolamento**

A interpretação dos resultados do Gráfico 23 pode ser confirmada no Gráfico 24, através da verificação dos baixos valores de efeito para os pontos de interação de segunda e terceira ordem. Ainda no mesmo gráfico, pode-se comprovar que o efeito principal A é o mais significativo.



**Gráfico 24 – Efeitos e interações das variáveis em estudo quanto ao empolamento**

### 3.5 Dureza König

No Gráfico 25 estão apresentados os resultados obtidos no ensaio de Dureza König para as alternativas com e sem a adição de ZnO.

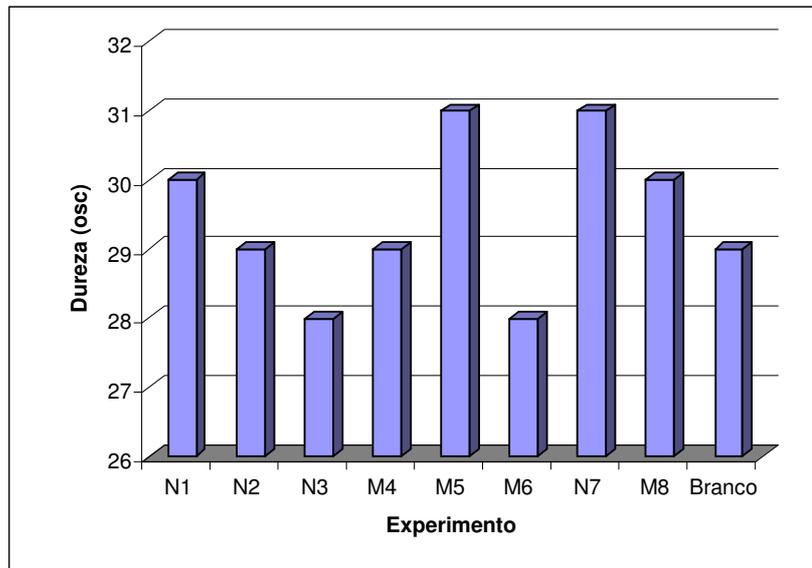


Gráfico 25 – Resultados de Dureza König

Analisando o Gráfico 25, percebe-se que as alternativas N7 e M5 apresentaram maiores valores de dureza. Por outro lado, os experimentos N3 e M6 apresentaram os menores valores. A pequena variação entre os valores obtidos e o fato da dureza da formulação Branco estar entre os valores obtidos, indica que o uso de ZnO não interfere na dureza do produto. Devido a este comportamento, os dados não foram tratados estatisticamente.

### 3.6 Aderência em grade, Resistência à Abrasão e Resistência à MEK

Os resultados de aderência em grade, Resistência à Abrasão e Resistência à MEK estão transcritos na Tabela 10. Tanto o ensaio de resistência à abrasão quanto o de resistência à MEK foram realizados com 100 ciclos.

Tabela 10 – Resultados para os experimentos com e sem ZnO

| <i>Experimento</i> | <i>Aderência</i> | <i>Resistência à abrasão</i> | <i>Resistência à MEK</i> |
|--------------------|------------------|------------------------------|--------------------------|
| N1                 |                  |                              |                          |
| N2                 |                  |                              |                          |
| N3                 |                  |                              |                          |
| M4                 |                  |                              |                          |
| M5                 | Gr0 A            | Não agride                   | Não agride               |
| M6                 |                  |                              |                          |
| N7                 |                  |                              |                          |
| M8                 |                  |                              |                          |
| Branco             |                  |                              |                          |

O uso de ZnO, independente do tamanho de partícula e teor utilizado, não interferiu nos resultados dos experimentos. Igualmente ocorreu para os diferentes níveis de relação de P+C/Binder utilizados, os quais também não afetaram as propriedades medidas. Desta forma, este comportamento sugere que a adição de ZnO e a variação da relação P+C/Binder não interfere no desempenho do produto.

Estes resultados, possivelmente, estão relacionados com o tipo de emulsão acrílica utilizada. Segundo o boletim técnico da *Rohm and Haas* (2009), a emulsão acrílica utilizada fornece às tintas aquosas excelente adesão à diferentes tipos de substratos metálicos, alta resistência química e mecânica. Além disto, esta emulsão forma um compósito de partículas de pigmento-polímero, que propicia uma distribuição mais homogênea do pigmento, resultando em melhores propriedades.

### 3.7 Avaliação das propriedades dos experimentos

Na Tabela 11 estão dispostos todos os resultados obtidos nos ensaios em função dos parâmetros avaliados.

**Tabela 11 – Resultados das propriedades x variáveis**

| <i>Propriedade</i>  | <i>Tipo de ZnO</i> | <i>Teor de ZnO</i> | <i>P+C/Binder</i> |
|---|--------------------|--------------------|-------------------|
| Resistência Anticorrosiva – empolamento   | Nano               | 1,5%               | 1,0               |
| Resistência ao Intemperismo Acelerado –<br>% retenção de brilho   | Micro              | 1,5%               | 1,58              |
| Resistência à Umidade – empolamento   | Nano               | 1,5%               | 1,0               |
| Resistência Imersão em água – empolamento   | Nano               | 1,5%               | 1,0               |
| Resistência Imersão em água –<br>% retenção de brilho   | Micro              | 1,5%               | 1,58              |
| Resistência ao Intemperismo Acelerado –<br>DE de cor<br>Aderência<br>Dureza König<br>Resistência à abrasão<br>Resistência à MEK |                    | Não afetam         |                   |

De acordo com a Tabela 11, observa-se algumas tendências nos resultados obtidos nos diferentes ensaios de caracterização dos experimentos. O uso de maiores teores de ZnO, independente do tamanho de partícula, sempre promoveram melhores resultados.

Os resultados de empolamento, independente do ensaio, apresentaram-se melhores com uso de nano ZnO, ao contrário da propriedade de retenção de brilho, em que o uso da microcarga provocou melhores comportamentos.

Segundo os resultados, a influencia do parâmetro *P+C/Binder* depende da propriedade em avaliação. Melhores resultados de empolamento foram obtidos com menores relações, diferente dos resultados de retenção de brilho, nos quais, maiores relações de *P+C/Binder* ocasionaram melhores desempenhos.

Observa-se ainda, que algumas propriedades listadas na Tabela 11 não sofreram interferência dos três parâmetros avaliados.

## CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os ensaios realizados permitiram avaliar o efeito do uso de partículas de ZnO em função do tipo e teor de ZnO e da relação de *P+C/Binder*, nas propriedades de tintas aquosas de base acrílica.

A adição de ZnO na forma de nanopartículas, demonstrou ser uma boa técnica para aumento da resistência de filmes de tintas aquosas, quando submetidas aos ensaios de resistência anticorrosiva, resistência à umidade e imersão em água. Em todos os teores empregados de nano ZnO, os valores de empolamento foram melhores que os encontrados para as misturas com ZnO com tamanho de partícula micrométrico.

A maior resistência ao empolamento, foi verificada com a adição de 1,5% em massa de nano ZnO, e utilizando-se uma menor relação de *P+C/Binder*.

Os ensaios de resistência ao intemperismo acelerado e imersão em água indicaram uma diminuição na retenção de brilho das composições com o uso de nano ZnO e menor relação de *P+C/Binder*. A variação de cor, no ensaio de resistência ao intemperismo, não sofreu grande influência com uso de ZnO.

Os ensaios de dureza, aderência, resistência à abrasão e resistência à MEK não foram influenciados pela adição de ZnO.

Todos os ensaios com maior teor de ZnO, independente do tamanho de partícula, apresentaram melhores resultados em comparação ao menor teor.

Este estudo demonstra que o uso de 1,5% de ZnO pode ser uma estratégia importante para melhoria de certas propriedades, como empolamento e retenção de brilho. A incorporação de teores de nano ZnO ainda maiores do que os avaliados, indicam uma possível melhoria no resultados de empolamento. Já no caso de retenção de brilho, o uso de micro ZnO mostrou-se muito promissor, sendo que, possivelmente, maiores teores podem apresentar melhores resultados. A elevação da relação de *P+C/Binder* promoveu melhorias na propriedade de retenção de brilho, enquanto que a redução da mesma relação refletiu em melhores desempenhos em termos de empolamento. É importante salientar que dependendo

do tamanho de partícula de ZnO e da relação  $P+C/Binder$  utilizada, diferentes comportamentos puderam ser obtidos.

O presente trabalho contribui para avaliação da influência do uso de nanocargas de ZnO em tintas acrílicas aquosas em comparação a partículas de tamanho micrométrico do mesmo material, indicando ser viável a utilização deste material para incrementos de propriedades.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Avaliar diferentes processos de dispersão / incorporação.
- Avaliar a influência de nanopartículas de diferentes tamanhos.
- Avaliar maiores teores de nano ZnO.
- Avaliar amostras de outros fornecedores de ZnO, com diferentes processos de obtenção.
- Avaliar a distribuição de nanopartículas por TEM.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **NBR 12846**: couro-determinação da resistência da cor e do acabamento á fricção. Rio de Janeiro, mar. 1999.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMA TÉCNICAS. **NBR 12846**: couro-determinação da resistência da cor e do acabamento á fricção. Rio de Janeiro, mar. 1999.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM B 117**: Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. Estados Unidos, out. 2003.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 523**: Standard Test Method for Specular Gloss. Estados Unidos, jun. 2008.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 714**: Standard Test Method for Evaluating Degree of Blistering of Paints. Estados Unidos, dez. 2002.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2247**: Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100 % Relative Humidity. Estados Unidos, ago. 2002.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4366**: Standard Test Methods for Hardness of Organic Coatings by Pendulum Damping Tests. Estados Unidos, 1995.
- AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. **ASTM G 154**: Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials. Estados Unidos, jun. 2006.
- BÄR, Márcia. **Estudo da fotooxidação de nanocompósito PP/bentonita**. 2008. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa, UFRGS, Ponta Grossa, PR, 2008.
- Boletim técnico Nanobyk. Disponível em: < [www.european-coatings-show.com/LAN3englishDIN.pdf](http://www.european-coatings-show.com/LAN3englishDIN.pdf) >. Consultado em: 20 set. 2009.
- Boletim técnico. Disponível em: <<http://www.Rohmandhaas.com>>. Consultado em: 15 jul. 2009.
- CANEVAROLO JR, Sebastião V. **Ciência dos Polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002. 183p.
- CHALLENGER, C. Corrosion Prevention in Paint and Coatings. **JCT Coatings Tech**, p. 42-47. 2005.
- DHOKE, S. K., KHANNA, A. S., SINHA, T. J. M. Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 371-382. 2009.

ELM PINTURAS TÉCNICAS LTDA. Disponível em  
<<http://www.elmpintura.com.br/equipamentos.htm>>. Consultado em: 13 out. 2009.

FAZANO, Carlos Alberto T. V. **Tintas: Métodos de controle de pinturas e superfícies**. 5. ed. São Paulo: Hemus. 1998. 345p.

FAZENDA, J. M. R., et al. **Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia, ABRAFATI**. 3. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2005. 1064p.

FURTADO, Marcelo. European Coatings Show: Novas polimerizações, nanotintas e VOC-free deram o tom da feira alemã. **Revista Química e derivados**, São Paulo, Ed. 462, jun. 2007. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd462/europen1.html>. Acesso em 25 set. 2009.

GARBELOTTO, P., et al. **Solventes Industriais**. São Paulo: Editora Blücher, 2007. 420p.

HARE, C. H. **Protective Coatings: Fundamentals of Chemistry and Composition**. Pittsburg: Technology Publishing Company, 1994. 514p.

INTERNATIONAL ORGANIZATION STANDARDIZATION. **ISO 2409: Paints and varnishes — Cross-cut test**. Suíça, Mai. 2007.

KIM, S. K. Nano Thecnology in Marine Coatings. 2008. Disponível em:  
<<http://events.nace.org/conferences/IMCS2008/papers/22.pdf>>. Consultado em: 22 ago. 2009.

MANO, Eloisa B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1991. 197p.

MANO, Eloísa Biasotto; MENDES, Luís Cláudio. **Introdução à polímeros**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004. 191p.

MARANGON, Antônio Augusto dos Santos. **Compósitos de PVA/Caulinita e PVA/Caulinita Funcionalizada**. 2008. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MAST. Disponível em: <http://www.mastcom.com.br/PDFfiles/teoriabrilho.pdf>. Consultado em: 21 de setembro de 2009.

MISIRLI, Gabriel Mustafá . Formulando Detergente. **Household & cosméticos**. Disponível em: <[http://www.freedom.inf.br/artigos\\_tecnicos/20020919/20020919.asp](http://www.freedom.inf.br/artigos_tecnicos/20020919/20020919.asp)>. Acesso em: 02 nov. 2009.

Moinho Pirâmide. Disponível em:< <http://www.moinhopiramide.com.br>>. Acesso em: 15 set. 2009.

Nanotecnologia. Disponível em: <<http://www.suzanopetroquímica.com.br/>>. Acesso em: 02 set. 2008.

NETO, Benício de Barros; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. Como fazer experimentos. 2. ed. São Paulo: Editora Unicamp, 2003. 401p.

NUNES, Luciano R. **Tecnologia do PVC**. 2. ed. São Paulo: PróEditores, 2006. 448p.

PAIVA, Lucilene B. de; MORALES, Ana R. ; GUIMARÃES, Thiago R. Nanocompósito de polipropileno e montmorilonita: caracterização estrutural, morfológica e de opacidade. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17., 2006, Foz do Iguaçu, P. 3505-3515.

PINTO, Gustavo Augusto. **Análise da influência das matérias-primas nas propriedades finais de produtos contendo copolímero de etileno e acetato de vinil (EVA)**. 2001. 95f. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química, Universidade Luterana do Brasil, ULBRA, Canoas, RS, 2001.

Q-LAB. Disponível em: <[HTTP://www.q-lab.com/QUV-Moisture.html](http://www.q-lab.com/QUV-Moisture.html)>. Acesso em 14 jul. 2009

RABELO, Marcelo S. **Aditivação de Polímeros**. 1.ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2000. 242p.

RAYMOND, Fernando, R. **Nanotechnology Applications in Coatings**. In: ACS SYMPOSIUM SERIES, American Chemical Society: Washington, 2009. P. 2-21.

SAKOHARA, S., TICKANEN, L. D., ANDERSON, M. A. Luminescence Properties of Thin Zinc Oxide Membranes Prepared by the Sol-Gel Technique: Change in Visible Luminescence during Firing. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 26, p. 11086-11091. 1992.

SANTOS, Kelly Silva dos. **Avaliação das propriedades finais dos nanocompósitos de propileno com diferentes argilas organofílicas**. 2007. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

SCHOFF, C.K. Organic Coatings: the paradoxical materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 52, p. 21-27. 2005.

SHI, H., LIU, F., HAN, E., WEI, Y. Effects of Nano Pigments on the Corrosion Resistance of Alkyd Coating. **Journal of Material Science Technology**, v. 23, n. 4, p. 551-558. 2007.

SPANHEL, L., ANDERSON, M. A. Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids. **Journal of American Chemical Society**, v. 113, p. 2826-2833. 1991.

WASCHBURGER, Márcia Regina. **Compósito de propileno com nanocarga**. 2006. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2006.

WICKS, Z. W., JONES, F. N., PAPPAS, S. P., et al. **Organic coatings: science and technology**. 3. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007.