

UNIVERSIDADE FEEVALE

JANICE LAROCA

**ANÁLISE E SUBSTITUIÇÃO DE PIGMENTO INORGÂNICO POR PIGMENTO
ORGÂNICO ISENTO DE METAIS PESADOS**

Novo Hamburgo

2012

JANICE LAROCA

**ANÁLISE E SUBSTITUIÇÃO DE PIGMENTO INORGÂNICO POR PIGMENTO
ORGÂNICO ISENTO DE METAIS PESADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Industrial Química, Habilitação
em Desenvolvimento de Matérias Primas,
pela Universidade Feevale.

Orientadora: Prof^a Dr^a Vanusca Dalosto Jahno

**Novo Hamburgo
2012**

JANICE LAROCA

Trabalho de Conclusão do Curso de Engenharia Industrial Química, com título Análise e substituição de pigmento Inorgânico por Pigmento Orgânico isento de metais pesados, submetido ao corpo docente da Universidade Feevale, como requisito necessário para obtenção do Grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química – Habilitação em Desenvolvimento de Matérias Primas.

Aprovado por:

Professora Orientadora Dr^a Vanusca Dalosto Jahno
Universidade Feevale

Professora Dr^a Patrice Monteiro de Aquim
Banca examinadora – Universidade Feevale

Professor Dr^o Fabrício Celso
Banca examinadora - Universidade Feevale

Engenheira Industrial Química Silmara Aparecida Cardoso
Banca examinadora – Killing S/A Tintas e Adesivos

Novo Hamburgo, 31 de outubro de 2012.

Dedico este trabalho exclusivamente à minha mãe, que com muita dificuldade me criou e batalhou para que tivesse o melhor, que sempre esteve ao meu lado, acreditando, apoiando, incentivando a ir à busca dos meus sonhos e ensinando que jamais devo desistir, mesmo que pelo caminho apareça obstáculos. Muito obrigado pelo amor incondicional dedicado e pela compreensão da ausência em todos esses anos de trajetória.

AGRADECIMENTOS

À minha amada mãe Jaci que é a minha família, minha base, meu exemplo, pelos ensinamentos, pela minha educação, pelo seu amor incondicional em todos os momentos da minha vida. Por ser minha amiga e saber me ouvir, me dar conselhos, incentivos, mesmo em momentos difíceis onde eu queria desistir. Meu muito obrigado. Te amo!

À Deus pela dádiva da vida e por me proporcionar a vontade de vencer, fazendo com que eu me levante sempre, depois dos tombos que a vida proporciona, e siga em frente.

À professora orientadora Dr^a. Vanusca Dalosto Jahno, com quem aprendi que se deve manter sempre a calma para não perder o foco diante da angústia. Obrigado pela confiança, credibilidade e otimismo nos momentos de desespero, preocupações, ao longo deste trabalho, bem como no estágio que o antecedeu.

Aos meus colegas e amigos da Universidade Feevale que dividiram muitos momentos durante essa jornada. Estes ficarão para sempre na memória junto aos mais nobres sentimentos de amizade e companheirismo.

À “Diretoria”: colegas de aula que se transformaram em amigos para a vida, que me acolheram, de forma que a amizade crescesse a cada dia, pois, com vocês dividi muitos momentos importantes da minha história.

À minha amada amiga Graziela Utzig, que fez parte dos últimos anos dessa jornada, estando sempre ao meu lado, com muito carinho, alegria, dando conselhos em momentos decisivos de minha vida, puxando minhas orelhas quando necess
Minha amiga, minha ”madrinha”, minha irmã.

Gostaria de expressar minha gratidão a Lucas Scherer Graff, um colega, um amigo, uma pessoa muito especial, que me incentivou muito durante a execução deste trabalho, tentando fazer com que eu mantivesse o foco no trabalho durante as

noites de muito sono e cansaço. Obrigado por estar presente nesta nova fase da minha vida.

Também quero expressar meus agradecimentos ao meu gerente Gerson Vandr  Wollmeister pelo apoio e aos colegas e amigos do Laboratório Química 1 Ltda. Além disso, nada seria possível sem a autoriza o e compreensão da dire o do Sr. Ant nio Carlos Correa da Silva, a quem também devo agradecer.

Enfim, a todos vocês o meu muito obrigado!

RESUMO

Conhecidas desde os tempos primórdios, as tintas foram se desenvolvendo ao longo dos tempos. Deixaram de ser utilizadas apenas por aspecto estético e passou a ser empregada para proteção. Com o passar dos anos e o surgimento da globalização houve um crescimento considerável neste setor, relacionando-se desenvolvimento de novos produtos e novas tecnologias. Com toda essa evolução surgiram também produtos que de alguma forma prejudicam o meio ambiente e/ou a saúde da população, seja por descarte de resíduos de produtos no meio ambiente, por exposição ou contato prolongado. Houve então, a necessidade de se produzir matérias-primas que não agridam o meio ambiente e nem coloquem em risco o bem estar do ser humano. Sendo assim, este trabalho apresenta um estudo experimental da atuação do pigmento orgânico isento de metais pesados no lugar do pigmento inorgânico que contem esses, na formulação de pasta pigmento universal. Para a obtenção de uma pasta pigmento universal de qualidade e com ótimo desempenho, é necessário o desenvolvimento de uma formulação adequada e controle do processo produtivo. Para isso, é fundamental que os produtos sejam escolhidos adequadamente de acordo com a aplicação que será direcionada. Foram preparadas composições de pasta pigmento, variando o pigmento, do qual se avaliou a densidade, viscosidade, poder de cobertura, tingimento e cor, variação de cor após exposição à alta temperatura e microscopia eletrônica de varredura (MEV) / espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Com os resultados obtidos, foi possível avaliar as características e propriedades final da formulação de pasta pigmento universal. Além disso, foi aprovada uma amostra de pigmento orgânico isento de contaminantes que será substituída e utilizada para a produção de todas as tintas serigráficas da empresa.

Palavras-chaves: Pigmento, Dispersão, Tintas, Metais pesados.

ABSTRACT

Known since the beginnings, inks has been developing throw the years. No longer use just for aesthetic appeal and started to be used for protection. It stopped to be utilized only by aesthetic aspect and started to be used to protection. Over the years and with globalization, there was a considerable growing in this section: new products developing, new technologies. With all this evolution, it also appears products that somehow damage the environment and population`s health, by disposal of products waste or by exposure or extended contact. So there was the need to produce raw material that don`t attack the environment and neither put in risk the welfare of human being. Therefore, this to work presents a experimental study of organic pigment`s performance, exempt of heavy metals, on the formulation of universal pigment paste based on inorganic pigment, which contains heavy metals on the formulation. To obtain a universal pigment paste of quality and great performance, it`s necessary to have adequate formulation and to control the product process. For that, it`s primordial that the products are chosen accordingly to the application there it`s going to be directed. Compositions of pigment paste were prepared, interlarding the pigment, so it was evaluated the possibility to prepare the paste at the same concentration that the standard paste had (based in inorganic pigment), density, viscosity, covering power, dyeing and color, color interlarding after exposure to high temperature and scanning electron microscopy (SEM) / energy dispersive spectroscopy (EDS). With the obtained results, it was possible to evaluate the characteristics and properties of the final formulation of universal pigment paste. Besides that It was approved an example of organic pigment exempted of contaminants that will be replaced and utilized to the production of all screen inks of the enterprise.

Keywords: Pigment. Mixing, Paints. Heavy metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pigmentos Metálicos em grãos, pastas, grumos.....	29
Figura 2 - Cartela de pigmentos fluorescentes.....	30
Figura 3 - Dispersão ideal – Vórtex (regime laminar).....	33
Figura 4 - Dispersão de pigmentos.....	34
Figura 5 - Misturador do tipo Cowless.....	38
Figura 6 - Aplicação o Grindômetro.	38
Figura 7 - Amostras de pastas pigmento Universal.....	39
Figura 8 - Picnômetro para determinação de densidade.....	40
Figura 9 - Determinação de viscosidade em copo DIN 04.....	41
Figura 10 - Extensão em leneta bicolor para visualização do poder de cobertura ..	42
Figura 11 - Extensão em leneta bicolor para visualização de tingimento e cor.....	43
Figura 12 - Poder de Cobertura: Amostras Padrão e Amostra 1.....	50
Figura 13 - Poder de Cobertura: Amostras Padrão e Amostra 2.....	50
Figura 14 - Teste de tingimento e cor Amostra 1.....	51
Figura 15 - Teste de tingimento Amostra 2.....	52
Figura 16 - Teste de cor: Extensão da Amostra 1 pura.....	53
Figura 17 - Teste de cor: Extensão da Amostra 1 com branco.....	53
Figura 18 - Teste de cor: Extensão da Amostra 2 pura 2.....	54
Figura 19 - Teste de cor: Extensão da Amostra 2 com branco.....	54
Figura 20 - Teste de envelhecimento: Amostra Padrão.....	55
Figura 21 - Teste de envelhecimento: Amostra 1.....	56
Figura 22 - Teste de envelhecimento: Amostra 2.....	56
Figura 23 - a) Pigmento com metal pesado (1000x), b) Pigmento com metal pesado demarcado para EDS e c) EDS da amostra de pigmento com metal pesado.....	57
Figura 24 - a) Pigmento sem metal pesado (1000x), b) Pigmento sem metal pesado demarcado para EDS e c) EDS da amostra de pigmento sem metal pesado.....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de resinas e solventes apropriados.....	22
Tabela 2 - Grupo de Aditivos.....	24
Tabela 3 - Composições dos pigmentos nas dispersões.	37
Tabela 4 - Resultados obtidos na determinação de massa específica.....	46
Tabela 5 - Resultados obtidos na determinação de viscosidade.	47
Tabela 6 - Impacto dos pigmentos no custo final da formulação.	58

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Determinação da densidade das amostras (em g/cm ³).....	46
Gráfico 2 - Análise da viscosidade das amostras (em segundos).....	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
CI	<i>Colour Index</i> – Índice de cor
COV	<i>Volatile Organic Compound</i> - Composto Orgânico Volátil
COV'S	<i>Volatile Organic Compounds</i> - Compostos Orgânicos Voláteis
DIN	Deutsches Institut für Normung - Instituto Alemão de Normalização
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
Hg	Hegman
MEK	Metil etil cetona
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NBR	Norma Brasileira
Pb(Cr)O ₄	Cromato de Chumbo
PU	Poli(uretano)
PVC	<i>Polyvinyl chloride</i> – Poli(cloreto de vinila)
TiO ₂	Dióxido de Titânio
TPU	<i>Thermoplastic polyurethane</i> – Poli(uretano) Termoplástico

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	15
OBJETIVOS.....	17
OBJETIVO GERAL.....	17
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
1 REVISAO BIBLIOGRÁFICA.....	18
1.1 TINTAS.....	18
1.1.1 Composição da Tinta.....	20
1.1.1.1 Resina.....	21
1.1.1.2 Solvente.....	22
1.1.1.3 Aditivos.....	23
1.1.1.4 Cargas.....	25
1.1.1.5 Pigmentos.....	25
1.1.1.5.1 Pigmentos Orgânicos	26
1.1.1.5.2 Pigmentos Inorgânicos.....	28
1.1.1.5.3 Pigmentos Metálicos	29
1.1.1.5.4 Pigmentos Fluorescentes.....	30
1.2 Pasta Pigmento Universal.....	30
1.2.1 Matérias- Primas.....	31
1.2.1.1 Cromatos de Chumbo.....	31
1.2.2 Processo de Dispersão.....	32
1.3 APLICAÇÕES DE TINTAS SERIGRÁFICAS.....	35
2 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
2.1 MATERIAIS.....	36
2.2 COMPOSIÇÕES.....	37
2.3 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	37
2.4 CARACTERIZAÇÃO	39
2.4.1 Determinação de Massa Específica.....	39
2.4.2 Determinação de Viscosidade.....	40
2.4.3 Poder de Cobertura.....	41
2.4.4 Poder de Tingimento e Cor.....	42

2.4.5 Teste de Envelhecimento	43
2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	44
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
3.1 DETERMINAÇÃO DE MASSA ESPECÍFICA.....	45
3.2 DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE.....	47
3.3 PODER DE COBERTURA	49
3.4 PODER DE TINGIMENTO E COR.....	51
3.5 TESTE DE ENVELHECIMENTO.....	54
3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) / ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS).....	56
3.7 ANÁLISE DE CUSTO DOS PIGMENTOS NA FORMULAÇÃO.....	58
CONCLUSÕES	60
SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	61
REFERÊNCIAS	62

INTRODUÇÃO

Conhecidas desde os tempos primórdios, as tintas foram se desenvolvendo com o passar dos anos, deixando de ser utilizadas apenas por aspecto estético, passando a serem empregadas também para proteção.

Com o passar dos tempos e o surgimento da globalização houve um crescimento considerável neste setor com o desenvolvimento de novos produtos e novas tecnologias. Com toda essa evolução surgiram também produtos que de alguma forma prejudicam o meio ambiente e/ou a saúde da população, seja por descarte de resíduos de produtos no meio ambiente, por exposição ou contato prolongado.

A necessidade de proteger o meio ambiente se tornou essencial no setor de desenvolvimento de tintas, para isto, estão sendo utilizados e alcançados processos que tem permitido reduzir ou eliminar produtos considerados tóxicos na composição das tintas, como o caso dos metais pesados.

Os metais pesados são indesejáveis no setor de tintas serigráficas com aplicação no setor calçadista, pois muitos fabricantes deste ramo seguem as exigências internacionais, as quais relatam que não podem constar produtos tóxicos, como metais pesados na composição das tintas utilizadas na sua fabricação.

Os metais pesados podem ser encontrados não só em pigmentos, mas também em aditivos ou resinas, cuja fabricação é realizada com catalisadores à base metais.

A solução mais apropriada para minimizar os impactos associados a estes materiais é a sua substituição por produtos que apresentem um menor grau de toxicidade tanto ao homem quanto ao meio ambiente.

Este trabalho foi realizado com o objetivo principal de analisar e substituir o pigmento inorgânico amarelo ouro usado em tintas para serigrafia por um pigmento orgânico isento de metais pesados.

OBJETIVOS

OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi analisar e substituir o pigmento inorgânico amarelo ouro usado em tintas para serigrafia por um pigmento orgânico isento de metais pesados.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Este trabalho teve como objetivos específicos:

- Avaliação da cor e poder de cobertura das pastas produzidas com os pigmentos orgânicos amarelo ouro utilizados em tintas para serigrafia;
- Realizar testes comparativos de densidades e viscosidades entre as pastas que contenham pigmentos a base de metal pesado e isento.
- Analisar por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) o chumbo presente nas amostras de pastas contendo os pigmentos.
- Analisar a morfologia da superfície dos pigmentos utilizados.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 TINTAS

Tinta é um produto líquido ou em pó que quando aplicado sobre um substrato, forma uma película opaca, com características protetoras decorativas ou técnicas particulares (GNECCO, MARIANO, FERNANDES, 2003).

Segundo Fazano (1997), a tinta é composta basicamente por uma parte volátil - os solventes, e de uma parte sólida, esta constituída por pigmentos, cargas, e dos produtos residuais resultante da evaporação dos solventes.

Por muitos séculos o emprego da tinta era apenas pelo seu aspecto estético. Mas com o passar do tempo passou a ser utilizada também para proteção, principalmente quando foram introduzidas em países da Europa e norte da América, onde as condições climáticas eram mais severas (SILVEIRA, 2012; FAZENDA, 2009).

Conhecida desde os tempos primórdios, as tintas foram se desenvolvendo ao longo dos tempos. No século XIX, ocorreu o surgimento de revestimentos orgânicos, considerado a maior difusão. Mas foi somente no século XX que ocorreu o grande desenvolvimento tecnológico das composições de revestimento e matérias-primas (SILVEIRA, 2012; FAZENDA, 2009).

O primeiro pigmento sintético chamado de Azul do Egito foi descoberto pelo engenheiro romano "Vitruvius", composto por óxido de cálcio, alumina, sílica, resíduos de soda e óxidos de cobre e sintetizado pela calcinação de uma mistura de areia, soda e cobre (ZAMUNER, 2009).

Segundo Lambourne (1987), análises químicas realizadas em pinturas descobertas na Espanha e França indicam que os pigmentos mais utilizados pelos artistas eram à base de óxido de ferro e manganês, ou seja, preto, vermelhos e amarelos juntamente com as suas tonalidades intermediárias.

No período da Revolução Industrial, as principais resinas conhecidas eram a Copal e a Âmbar. Os pigmentos eram moídos com uma pedra de formato cilíndrico e o diluente utilizado era o Terpenteno (FAZENDA, 2009).

Os revestimentos deve apresentar um elevado grau de integridade tecnológica para poder atingir a função de proteção e estética. Para isso é essencial que apresente boa adesão ao substrato, boa resistência à permeabilidade a vapores, boa resistência à abrasão, boa resistência a agentes químicos e 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 (FAZANO, 1997; FAZENDA, 2009; CARDOSO, 2011).

As principais aplicações das tintas estão no mercado de tintas arquitetônicas, também chamada de linha decorativa, imobiliária que é um dos mais importantes segmentos para a indústria de tintas. Também o mercado de pintura e repintura automotiva, revestimento para plásticos e manutenção industrial (SILVEIRA, 2012; FAZENDA, 2009).

A necessidade de proteger o meio ambiente se tornou essencial no setor de desenvolvimento de tintas. Estão sendo utilizados e alcançados processos que tem permitido diminuir consideravelmente a emissão de solventes orgânicos quando da aplicação e cura das tintas. Estes desenvolvimentos são:

- A substituição dos sistemas a base solventes orgânicos por sistemas aquosos.
- Desenvolvimento de tintas em pó e cura por radiação.
- Desenvolvimento dos denominados sistemas alto sólidos.
- Redução ou eliminação de produtos considerados tóxicos na composição das tintas (CARDOSO, 2011; FAZENDA, 2009).

Embora o uso de tintas contendo pigmentos à base de metais pesados vem diminuindo cada vez mais, é sabido que diversos deles favorecem propriedades mecânicas justamente por serem produzidas à base de metais pesados, a exemplo tem-se os pigmentos anticorrosivos (FAZENDA, 2009).

Os metais pesados podem ser encontrados não só em pigmentos, mas também, em formulações de aditivos com alguma finalidade específica, em resinas, se fabricadas com catalisadores à base metais (ZAMUNER, 2009; FAZENDA, 2009).

Os resíduos provenientes de tintas contendo metais pesados são considerados perigosos tanto ao homem, quanto ao meio ambiente, portanto, devem ser descartados em locais apropriados seguindo rigorosamente as exigências da legislação (FAZENDA, 2009).

A solução mais apropriada para minimizar os impactos associados a estes materiais é a sua substituição por materiais que apresentem um menor grau de toxicidade tanto ao homem quanto ao meio ambiente (FAZENDA, 2009).

1.1.1 Composição da tinta

As tintas são basicamente constituídas de pigmentos, resinas, aditivos, cargas e solventes. A formulação é uma mistura destas substâncias químicas, na qual os quatro primeiros componentes resultam na parte sólida da tinta e os solventes constituem a parte volátil. Cada um destes componentes possuem funções e comportamentos peculiares e atribuem características específicas às tintas (FAZANO 1997; LAMBOURNE, 1987; CARDOSO, 2011).

Os principais componentes das tintas estarão descritos de forma mais abrangente, a seguir.

1.1.1.1 Resina

Resina é a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos e cargas, é responsável por formar um filme, conferindo-lhe propriedades significativas, como aderência ao substrato. As resinas também são conhecidas como veículo, agregante ou binder (FAZANO, 1998; GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003; ZAMUNER, 2009).

Dos principais constituintes (solvente, resina e pigmento) a resina é a essência da tinta e estabelece algumas das propriedades químicas e físicas do revestimento (FAZENDA, 2009; CARDOSO, 2011).

A formação do filme de tinta está relacionada com o mecanismo de reações químicas do sistema polimérico, embora outros componentes, como solventes, pigmentos e aditivos, tenham influência no sentido de retardar, acelerar e até inibir essas reações (FAZENDA, 2009).

Além de denominar o tipo de tinta ou revestimento, as resinas podem ser classificadas de acordo com sua massa molar e atribuem características e propriedades, tais como: dureza, flexibilidade, brilho, aderência ao substrato, resistência à abrasão, resistência ao ataque químico e a intempéries e condições de secagem/cura (LAMBOURNE, 1987; CARDOSO, 2011).

Os tipos de resinas mais utilizados em formulações de tintas decorativas são: resinas alquídicas, acrílicas, epóxi, vinílicas, poliuretânicas, óleo resinas, resinas celulósicas e látex (em emulsão) (SILVEIRA, 2012).

As resinas de látex são utilizadas na fabricação de tintas base água, não sendo as mesmas utilizadas em tintas base solventes.

Nas tintas base água podem ser utilizadas algumas famílias de solventes que, ajudam em algumas propriedades, como retardarem a secagem.

De acordo com o tipo de resina, deverá selecionar o solvente apropriado para a dissolução da mesma, conforme tabela 1.

Tabela 1: Tipos de resinas e solventes apropriados.

Tipo de resina	Tipo de solvente mais usado
Epóxi	Misturas de MEK com xileno e álcool butílico.
Poliuretano	Acetato de etila, misturas de acetato de butila e MEK.
Etil silicato de zinco	Álcool isopropílico e álcool butílico
Acrílica	Misturas de acetatos, xilenos, cetonas e alcoóis cíclicos.
Alquídica	Aguarrás ou Xileno ou mistura destes
Silicone	Xileno e tolueno

Fonte: GNECCO, (2003).

1.1.1.2 Solvente

Os solventes são substâncias voláteis, que solubilizam ou dissolvem a resina, diminuem a viscosidade da tinta, proporcionando fluidez necessária a uma aplicação adequada (FAZENDA, 2009).

Segundo Fazano (1997), os solventes devem ser incolores, anidros e de baixa toxicidade. Durante a escolha do solvente a ser utilizado na formulação, deve ser levado em consideração a eficiência em reduzir a viscosidade da resina e capacidade de dissolver um determinado produto.

Segundo Gnecco (2003), os solventes utilizados nas diversas tintas são de diferentes naturezas químicas: hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos, glicóis, cetonas e alcoóis.

O solvente tem a função de solubilizar resinas, diminuir a viscosidade das tintas para facilitar a aplicação, de melhorar a aderência e controlar a secagem (ZAMUNNER, 1999; GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

O uso de solventes inadequado pode ocasionar a má solubilização da resina, podendo ocasionar diversos problemas na tinta, tais como: coagulação ou precipitação da resina, perda de brilho, redução da resistência à água, falta de aderência, secagem muito rápida, entre outros. Além da escolha do tipo de solvente adequado, é importante também encontrar a proporção ideal. O excesso de solventes pode causar baixa cobertura, escorrimento ou baixa espessura, enquanto a falta dele ou sua excessiva volatilidade podem resultar em branqueamento ou casca de laranja. (SILVEIRA, 2012).

Na década de 1950 foram desenvolvidas as tintas base água com o propósito de substituir as tintas contendo solventes orgânicos e acrescentando as vantagens de ser incombustível e não tóxica. A substituição de solventes por água pode trazer vantagens como: produto não inflamável, menor toxicidade, reduções de poluentes no ar e fácil adaptação às linhas de pintura. As tintas base água tem ainda maior potencial em termos de aplicação, métodos de secagem e usos industriais, bem como possuem o apelo ecológico devido à diminuição da poluição ambiental, e essa tecnologia também proporciona vantagens quanto à redução da periculosidade, proveniente do processo de aplicação (CARDOSO, 2011; SILVEIRA, 2012).

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 compostos orgânicos voláteis (COV) como um meio de reduzir a poluição do ar. Alguns COV's sofrem reações fotoquímicas com óxidos de nitrogênio na atmosfera, produzindo o ozônio de baixo nível (CARDOSO, 2011).

1.1.1.3 Aditivos

Aditivos são produtos adicionados em pequenas quantidades à tinta, para proporcionar características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades. São utilizados para diversas finalidades, mas principalmente para

facilitar a dispersão de pigmentos, para alterar as características de consistência, bem como também são capazes de influenciar na estabilidade, na aplicabilidade, na qualidade e no aspecto do filme aplicado (CARDOSO, 2011; FAZENDA, 2009).

Os aditivos são agregados à tinta em pequenas quantidades, de 0,001% a 5% em peso, variando de acordo com a sua função e aplicação. Este teor total de aditivos não deve exceder a 5% (cinco por cento) da composição. O excesso de aditivos pode proporcionar em alguns casos a exsudação do mesmo, gerando crateras no filme aplicado (CARDOSO, 2011; FAZENDA, 2009).

Existe uma variedade de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes: secantes, anti-sedimentantes, niveladores, anti-pele (produtos que inibem o endurecimento da superfície da tinta), antiespumante, dispersantes, etc. (FAZENDA, 2009).

Os aditivos são normalmente divididos em grupos por função. A tabela 2 apresenta a divisão dos aditivos em grupos, com base no seu mecanismo de atuação (FAZENDA, 2009).

Tabela 2 – Grupo de Aditivos.

Aditivo de processo	Surfactantes, umectantes, dispersantes, antiespumantes e nivelantes.
Aditivo de preservação	Biocidas, fungicidas e estabilizantes de ultravioleta.
Aditivo de cinética	Secantes, catalisadores e anti-pele.
Aditivo de reologia	Espessantes e antiescorrimento.

Fonte: FAZENDA, 2009.

A escolha do aditivo a ser usado na formulação deve ser criteriosa atendendo basicamente alguns requisitos desejados, tais como: funcionalidade, disponibilidade, compatibilidade, preço, relação custo/benefício. A dosagem de alguns aditivos é crítica, devido à complexidade de uma formulação de tinta,

exigindo bastante estudo e atenção por parte do formulador (CARDOSO, 2011; SILVEIRA, 2012).

1.1.1.4 Cargas

As cargas são produtos inorgânicos de partículas sólidas, insolúveis em resinas. Não possuem cor e nem proporcionam mecanismo de proteção anticorrosiva, proporcionam baixo poder de cobertura. São utilizadas para reduzir custo, aumentar sólidos e proporcionar outras características específicas (ZAMUNNER, 1999; GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003).

As mais utilizadas são talco, caulim e sílicas. O talco tem a função de melhorar a estabilidade durante a estocagem, o caulim tem a função de reduzir o custo de fabricação e as sílicas são usadas como agentes fosqueante – reduz o brilho do filme aplicado, e como agente reológico, utilizado para espessar a tinta prevenindo a sedimentação e escorrimento (GNECCO; MARIANO; FERNANDES, 2003; FAZANO, 1997; FAZENDA 2009).

1.1.1.5 Pigmentos

A palavra "pigmento" é de origem latina (pigmentum) e originalmente denotava uma cor o sentido de um corante, mais tarde foi indicado para decoração colorida. No final da Idade Média, a palavra foi usada também para todos os tipos de planta e extratos vegetais, especialmente aqueles utilizados para colorir (BUXBAUM; PFAFF, 2005).

Os pigmentos são produtos constituídos de partículas sólidas, insolúveis no meio (resinas) e que quando dispersos proporcionam cor e opacidade a tinta (poder de cobertura) (ZAMUNNER, 1999; FAZENDA, 2009).

Os pigmentos são compostos que dependem fundamentalmente da sua aplicação final, por isso seu estudo pode se basear na divisão por campo de aplicação: tintas e vernizes, plásticos, tintas gráficas, têxtil, papel entre outros (BASF, 2002).

Os pigmentos são classificados basicamente em orgânicos ou inorgânicos, sendo subdivididos em naturais - encontrados na natureza, e os sintéticos - produzidos através de processos químicos. Os pigmentos podem ser divididos também com base na origem, na cor ou constituição química (BONDIOLI, 1998).

Os pigmentos podem ser coloridos e não coloridos. Os principais representantes no grupo dos pigmentos não coloridos seriam o dióxido de titânio (TiO_2) (pigmento branco) e o negro de fumo (pigmento negro) ambos inorgânicos. O dióxido de titânio (TiO_2) tipo rutilo é um dos mais importantes pigmentos brancos produzidos e o mais comumente utilizado em tintas. (BASF, 2002; FAZENDA, 2009; SILVEIRA, 2012).

No setor de pigmentos a garantia de produtos e processos químicos mais seguros e ambientalmente limpos é uma tendência crescente, buscando para isso, soluções e processos ecológicos que não agridam o meio ambiente (TINTAS E VERNIZES, 2012).

1.1.1.5.1 Pigmentos Orgânicos

Os pigmentos orgânicos são insolúveis no meio em que estão sendo utilizadas, sendo obtidos através de síntese orgânica e apresentando-se na forma de pequenos cristais de variadas formas, com tamanho de partícula na ordem de 0,1 a 0,5 μm . Apresentam na sua estrutura química, grupos cromóforos (conjuntos de átomos da molécula), responsáveis por proporcionar a cor; e o grupo auxocromos (grupo ligado ao cromóforo), responsáveis por intensidade de cor e limpeza (FAZENDA, 2009; ZAMUNNER, 1999).

Dentre os pigmentos orgânicos podemos citar como mais importantes os pigmentos azóicos amarelos, laranjas e vermelhos, os azuis e verdes de ftalocianinas de cobre, as quinacridonas, indantronas, flavantronas, quinoftalonas, pirazo-quinazolonas e perilenos. Os pigmentos orgânicos vêm sendo alvo de grande parte dos desenvolvimentos da indústria de pigmentos atualmente, incorporando inclusive características até então exclusivas dos pigmentos inorgânicos (BASF 2002).

Esta classe de pigmentos apresenta um grande poder de tingimento. Para avaliar essa capacidade em relação aos outros pigmentos, costuma-se relacionar a quantidade ou proporções entre o pigmento e o dióxido de titânio (TiO_2), com o qual se atinge uma intensidade de cor padronizada. Quanto maior o teor de titânio a ser misturado com o pigmento colorido para obter a intensidade padrão, maior será a intensidade ou poder de tingimento desse pigmento em relação a outro (FAZENDA, 2009).

Segundo Fazenda (2009), os pigmentos orgânicos possuem uma pequena solubilidade em solventes orgânicos, variando conforme o tipo de pigmento. A solubilização deve ocorrer lenta e gradativamente, caso contrário, pode ocasionar certos efeitos indesejados nas propriedades, como alterações de brilho, viscosidade, intensidade de cor, entre outros.

Os pigmentos orgânicos devem apresentar uma boa solidez ao sangramento. O sangramento é definido pela passagem de um pigmento de um filme de tinta para outro aplicado sobre ele. Para uma melhor detecção deste fenômeno é aplicado uma camada de tinta branca sobre a camada de tinta contendo o pigmento. O sangramento está diretamente relacionado com a solidez a solventes (FAZENDA, 2009; ZAMUNNER, 1999).

1.1.1.5.2 Pigmentos Inorgânicos

Pigmentos inorgânicos naturais são conhecidos desde tempos pré-históricos. O pigmento ocre natural foi usado há mais de 60000 anos como um material de coloração (BUXBAUM; PFAFF, 2005).

Segundo Basf (2002), é considerado como pigmento inorgânico todos os pigmentos brancos, cargas e uma grande faixa de pigmentos coloridos, sintéticos ou naturais, de classe química de compostos inorgânicos. Os mais utilizados são os óxidos de ferro, que dão origem a uma coloração de vermelho (conhecido como vermelho óxido) e amarelo (amarelo óxido).

Os pigmentos inorgânicos são substâncias que são insolúveis em resinas, apresentam uma menor variedade de cores, menor intensidade, mas um alto poder de cobertura. Possui um menor poder de tingimento comparado aos orgânicos. Os pigmentos inorgânicos naturais – encontrados a natureza, mais utilizados são os óxidos de ferro, que dão origem a uma coloração de vermelho (conhecido como vermelho óxido) e amarelo (amarelo óxido) (FAZENDA, 2009).

Dentre os pigmentos inorgânicos destacam os óxidos de ferro, os cromatos e molibdatos de chumbo, os pigmentos de azul de ferro, os titanatos, os derivados de bismuto (FAZENDA, 2009; BASF, 2002).

Os pigmentos inorgânicos que contêm metais pesados em sua composição vêm sendo substituídos por outras famílias de pigmentos orgânicos e inorgânicos, principalmente nas aplicações onde o contato com o ser humano é maior (BASF, 2002).

Nos últimos anos, os pigmentos inorgânicos sofreram um forte impacto comercial/econômico por apresentarem em sua composição metais como cromo, chumbo, que tiveram alto custo. Observou-se então a necessidade de substituição de pigmentos inorgânicos com metais pesados por pigmentos orgânicos. Essa substituição se dá também devido à grande preocupação que se tem com contaminação por esses metais. Visando isso, cada vez mais, órgãos

governamentais criam legislações que fazem com que os produtores de tintas adotem essa medida para proporcionar a segurança e o bem estar do consumidor bem como a preservação do meio ambiente (TINTAS E VERNIZES, 2005).

1.1.1.5.3 Pigmentos Metálicos

Os pigmentos metálicos são chamados assim por fornecerem características de brilho metálico e alterações de reflexão segundo o ângulo de observação da camada de tinta aplicada (FAZENDA, 2009).

Os pigmentos se apresentam em forma de flocos de partículas metálicas fornecidos sob a forma de pós, pastas, granulados, concentrados de suspensões. Incluem alumínio ("bronze de prata") e de cobre e zinco / *zincalloys* ("Bronze ouro"), como mostra a Figura 1 (BUXBAUM; PFAFF, 2005).



**Figura 1 – Pigmentos Metálico em grãos, pastas, grumos.
Fonte: Catálogo Schelenk (2012).**

Estes pigmentos são produzidos a partir da moagem de microesferas de alumínio, transformando-os em lâminas de espessura fina e irregular. Os granulados de alumínio são revestidos por ácidos graxos. Esse revestimento e a espessura do granulado são responsáveis pelos mais variados efeitos estéticos, como a prata natural e a pintura perolizada. A granulação ideal do pó de alumínio varia conforme a aplicação na indústria (FAZENDA, 2009, ALUMÍNIO, 2007).

1.1.1.5.4 Pigmentos fluorescentes

O pigmento fluorescente possui cor extremamente intensa, como mostra a Figura 2. Devido a determinadas reações químicas, as partículas depois de ativadas por raios ultravioletas ou luz, refletem enquanto a luz o está atingindo. Certas matérias fluorescentes são evidenciadas à exposição ultravioleta de uma luz negra, esse sistema é usado, por exemplo, em placas de sinalização de trânsito que quando atingidas pelos faróis dos carros “se acendem”. Os pigmentos fluorescentes permitem ao produto no qual será aplicada, visibilidade a longas distâncias (TRÍPLICE COR, 2010).



Figura 2 – Cartela de pigmentos Fluorescentes
Fonte: Catálogo Fornecedor – Day Glo (2011).

1.2 Pasta Pigmento Universal

Pasta pigmento é a denominação dada para dispersões de pigmentos utilizados na preparação de tintas. Cada pasta (cor) tem uma concentração específica de pó, de acordo com o do tipo de pigmento utilizado e o poder de cobertura proporcionado, o que garante um bom desempenho no produto final (tinta). Para o preparo da tinta, esta pasta é dissolvida em resinas e solventes da

formulação especificada. Possui uma vasta gama de cores, que são misturadas entre si para formar a cor desejada (DO AUTOR, 2012).

Estas pastas geralmente se apresentam em forma pastosa, contendo alta concentração de pigmentos e cargas específicas para a tinta que se deseja formular (CARDOSO, 2011).

1.2.1 Matérias- primas

1.2.1.1 Cromatos de chumbo

Os pigmentos cromatos de chumbo são uma classe de pigmentos inorgânicos amarelos e laranja cuja tonalidade varia desde o amarelo de cromo primrose (esverdeado), passando pelo amarelo cromo claro, médio e ouro. As tonalidades obtidas são influenciadas conforme as formas cristalinas, composição e o tamanho das partículas do composto cromato de chumbo (FAZENDA, 2009).

Amarelo cromo, molibdato de laranja e vermelho de molibdato são utilizados na produção de tintas, revestimentos, e plásticos, e são caracterizadas por cores brilhantes, bom poder de tingimento, e poder de cobertura boa. Devido a tratamento especial os pigmentos tem apresentado melhoria contínua de sua resistência à luz, intempéries, produtos químicos, e temperatura (BUXBAUM; PFAFF, 2005).

Segundo Fazenda (2009), estes pigmentos são obtidos a partir da reação entre sal solúvel de chumbo – normalmente nitrato de chumbo com um sal solúvel de dicromato. Dependendo do tipo de classe desejada, os íons sulfato (amarelo) e molibdato (laranja) estarão presentes em quantidades variáveis.

Os pigmentos amarelos a base de cromato de chumbo são denominados *Pigment Yellow 34*, com *Colour Index (CI)* na classe de 77600 e 77603. São cromato

de chumbo puro ou de fase mista de pigmentos com a fórmula geral $Pb(Cr)O_4$ e densidade em cerca de 6 g/cm^3 . É insolúvel em água (BUXBAUM; PFAFF, 2005).

Colour Index (CI) é um banco de dados de referência internacional mantido pela *British Society of Dyers and Colourists* e a *American Association of Textile Chemists and Colorists* utilizado para identificar os mesmos corantes, comercializados com diferentes nomes e por diversos fornecedores (ABIQUIM, 2012).

1.2.2 Processo de dispersão

O processo de dispersão é frequentemente (e inadequadamente) chamado de moagem e se caracteriza pela aplicação de forças de cisalhamento aos agregados de pigmento. É realizado com o propósito de quebrar os aglomerados mecanicamente permitindo a mais completa umectação a superfície externa /interna da partícula (FAZENDA, 2009).

As etapas de fabricação das tintas e/ou pastas mais importantes do processo, são a pré-mistura e a moagem. A primeira consiste em dispersar os pigmentos, que estão na forma de pós-finos e a fase seguinte, a moagem, em que ocorre uma distribuição homogênea dessas partículas. Na verdade, a moagem é uma dispersão mais eficiente e tem função de desagregar os aglomerados de pigmentos que ainda permanecem intactos mesmo tendo passado pelo dispersor (FAZENDA, 2009).

A dispersão de pigmentos em meio aquoso envolve os mesmos elementos que em um meio orgânico: umectação, separação e estabilização.

A qualidade de um revestimento é altamente dependente da condição de dispersão das partículas de pigmento. A completa dispersão dos pigmentos é

essencial para um desenvolvimento de cor ideal, bom poder de cobertura, alto brilho e resistência a intempéries e também as propriedades mecânicas do filme de tinta são dependentes do nível de dispersão das partículas de pigmento (CARDOSO, 2011).

Segundo Fazenda (2009) existem duas ações de dispersão: o atrito e o impacto. O disco dispersor é considerado um equipamento híbrido, isto é, produz os dois tipos de forças de dispersão. Os dispersores de alta velocidade têm chance de operar com maior eficiência se o atrito for considerado como fator primário. A dispersão de pigmentos em uma base de moagem por atrito é atingida por fluxo laminar e qualquer ocorrência de turbulência simplesmente prejudica o atrito, sendo que as partículas do pigmento tendem a girar em torno das mesmas, ao invés de se agregarem entre si, como mostra a Figura 3.



Figura 3 - Dispersão ideal – Vórtex (regime laminar).
Fonte: Do Autor.

O sistema turbulento pode parecer melhor que o laminar, mas na turbulência formam-se bolsões de materiais (grumos) que não se dispersam e, ao contrário do que parece, o fluxo laminar garante dispersão efetiva, promovendo o arraste de uma camada sobre a outra rompendo acúmulos de pigmentos e separando-os. Quanto mais viscoso for o veículo da base de moagem, mais efetiva será a dispersão dos agregados. A mistura é feita em regime turbulento e a dispersão, em regime laminar (FAZENDA, 2009).

Para a realização do processo de dispersão é necessário utilizar dispersantes - aditivos específicos que melhoram a dispersão de partículas sólidas em meio líquido, diminuindo a tensão superficial em uma interface, por exemplo,

sólido/líquido, líquido/líquido ou líquido/ar. Estas moléculas podem trazer propriedades fundamentais como a umectação, dispersão e estabilização de partículas sólidas, tais como pigmentos no líquido. Após a umectação inicial da superfície do pigmento, os aglomerados, são ainda quebrados por moagem mecânica, então o dispersante adsorve sobre a superfície formando uma camada de polímero de estabilização (CARDOSO, 2011).

Segundo Fazenda (2009), o dispersor a disco de alta velocidade é provavelmente o mais simples, rápido e de custo baixo. Tem a vantagem de ser empregado em todas as fases da preparação da tinta, é de fácil operação. A maior desvantagem é dispersar mal ou pouco os aglomerados, mesmo quando apenas uma pequena fração dos pigmentos está acima do tamanho, aglomerados duros ou contaminantes estranhos não são eficientemente dispersados.

Os aglomerados de pigmentos são reduzidos de tamanho durante a fase da dispersão, o ideal é a produção de partículas primárias, conforme Figura 4. Aglomerados significam pigmentos “agrupados” no qual o espaço intersticial entre partículas de pigmentos contém ar nas misturas. Essas partículas de pigmentos individuais só estão em contato umas com as outras somente nos cantos e arestas (CARDOSO, 2011).

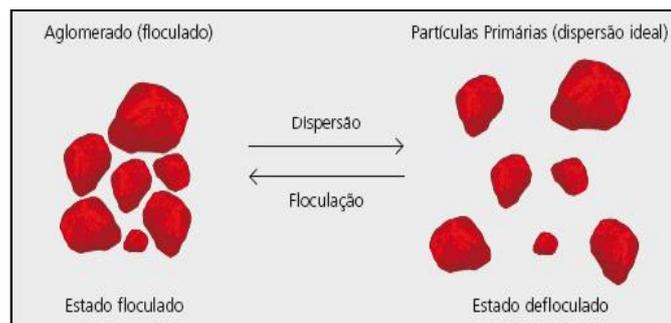


Figura 4: Dispersão de pigmentos.
Fonte: CARSOLO 2011.

Segundo Fazenda (2009) uma vez obtida a umectação, o próximo estágio consiste em cercar cada partícula com veículo suficiente, prevenindo o contato de partícula contra partícula, ou seja, a prevenção de floculação.

1.3 APLICAÇÕES DE TINTAS SERIGRÁFICAS

A impressão serigráfica é um sistema milenar, pois japoneses e chineses já imprimiam seus tecidos por processo permeográfico - baseado na permeabilidade, que consiste em vedar as tramas de uma rede fina de nylon, onde não se quer imprimir, e deixar passar a tinta apenas nas áreas onde se deseja a impressão (COLLARO, 2007).

A impressão pelo processo *Silk-Screen* é a prática mais usada atualmente para a realização de trabalhos de boa qualidade, e de baixo custo. O campo de aplicação deste processo é bem vasto, podendo realizar esta impressão sobre qualquer material. Existem tintas que podem ser empregadas sobre superfícies diferentes (BELMIRO, 1990).

Atualmente este processo é muito empregado no setor calçadista - linha esportiva, onde são aplicados em materiais sintéticos, como poli(uretano) termoplástico TPU, poli(cloreto de vinila) PVC, poli(uretano) PU. Para cada tipo de material é desenvolvido um tipo específico de tinta, com propriedades específicas, devendo apresentar uma boa aderência no material. O processo de aplicação é o mesmo para qualquer tipo de tinta. A impressão em tênis é muito utilizada para a pintura do logo (marca), detalhes laterais, mas podendo ser aplicado sobre quase toda a extensão da gáspea (parte dianteira do calçado) (DO AUTOR, 2012).

Os principais aspectos ambientais da impressão serigráfica são os resíduos resultantes da preparação da forma, como restos de madeira, alumínio e da própria tela. Há também os resíduos do processo, como toalhas industriais e aparas; os efluentes compostos por produtos químicos diluídos, provenientes da etapa de limpeza das formas; as emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (VOC's), resultantes da evaporação dos solventes, tintas, vernizes ou adesivos, além do consumo de água e energia elétrica (TECNOLOGIA GRÁFICA, 2009).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho verificou a possibilidade de substituição do pigmento inorgânico contendo metal pesado por pigmento orgânico isento de metal pesado (chumbo) em sua composição. Analisaram-se dois pigmentos orgânicos, verificando as propriedades finais como: cor, viscosidade, poder de cobertura em uma formulação de pasta pigmento universal.

É importante destacar que antes desta definição das amostras de pigmentos amarelo ouro a serem testadas fez-se necessário um comparativo visual entre o amarelo utilizado pela empresa e as cartelas de cores fornecidas pelos fabricantes, devido ao elevado número de tonalidades de amarelo existentes no mercado.

As amostras das dispersões foram produzidas no laboratório de desenvolvimento da empresa Química 1 Ltda.

2.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizado o pigmento inorgânico em pó amarelo ouro a base de sulfato cromato de chumbo, identificado como Amostra Padrão, pigmentos orgânico em pó amarelo ouro, identificado como amostra 1 e pigmento orgânico em pó amarelo ouro de fornecedor diferente, identificado como amostra 2.

2.2 COMPOSIÇÕES

Para a realização dos testes foram preparadas três amostras de pasta pigmento universal (dispersões), identificadas como Amostra Padrão, Amostra 1 e Amostra 2 avaliando o poder de tingimento, e cor, conforme a Tabela 3.

As quantidades de pigmentos utilizados nas dispersões das amostras 1 e 2 foram determinadas experimentalmente, já que, em testes prévios foram produzidas com a mesma concentração da pasta padrão e não se obteve um produto satisfatório.

Posteriormente, as dispersões foram iniciadas com a adição da metade da concentração do padrão, e foi acrescentando o pigmento até que obtivesse uma massa de moagem de fácil agitação.

Tabela 3 – Composições dos pigmentos nas dispersões.

Dispersões avaliadas	Composições
Amostra Padrão	Pigmento Inorgânico
Amostra 1	Pigmento Orgânico
Amostra 2	Pigmento Orgânico

Fonte: Do Autor.

2.3 PREPARAÇÕES DAS AMOSTRAS

Como a empresa onde se realizou os ensaios possui apenas moinhos para produção em grande escala, todas as quantidades menores são moídas com esferas de vidro sobre agitação de alta rotação até obterem a moagem desejada.

A amostra padrão juntamente com as amostras em teste foram dispersadas em bancada para a realização dos ensaios de caracterização.

As amostras foram processadas em um misturador tipo *cowless* e moídas com esferas de vidro. Os tempos de mistura e de moagem não foram avaliados. Foi considerada a avaliação do grau de moagem (acima de 6,5 Hegman).

A Figura 5 mostra um misturador tipo *Cowless*, o qual foi utilizado para fazer a mistura do pigmento com os aditivos, dispersante, solventes e resina, ou seja, a base de moagem.



Figura 5: Misturador do tipo *Cowless*.
Fonte: Do Autor.

Após a agitação por tempo pré-determinado para a homogeneização dos produtos, colocou-se as esferas de vidro para a realização da moagem do pigmento e aumentou-se a rotação do agitador. Essa agitação acelerada auxiliou na moagem e manteve o sistema homogêneo.

Como controle de processo, foi avaliada a dispersão através do grindômetro, Figura 6. O método consiste em espalhar certa quantidade de tinta ao longo da caneleta em forma de cunha e verificar a partir de que profundidade as partículas de pigmento começam a aflorar à superfície da tinta analisada, visando verificar o grau de fineza da base de moagem, o qual deve ficar acima de 6,5 Hg (Hegman).

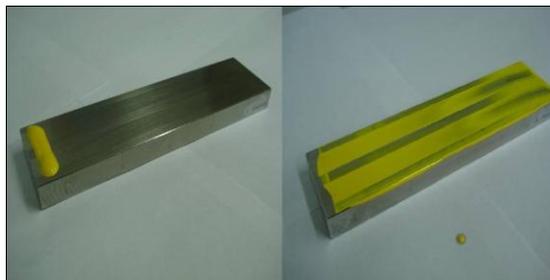


Figura 6: Aplicação o Grindômetro.
Fonte: Do Autor.

As amostras de pastas pigmento testadas podem ser observadas na Figura 7.



Figura 7: Amostras de pastas pigmento universal.
Fonte: Do Autor.

2.4 CARACTERIZAÇÃO

Para caracterização das propriedades, as amostras de dispersão foram submetidas à avaliação de densidade, viscosidade, de cor e a ensaios instrumentais, a seguir descritos.

2.4.1 Determinação de massa específica

A determinação de massa específica baseou-se na norma ABNT NBR 5829:1984, na qual se utiliza o picnômetro. Segundo a definição desta norma técnica, a massa específica é uma característica da substância que constitui um corpo, obtida pelo quociente entre a massa e o volume, onde sua unidade é representada em gramas por centímetro cúbico (g/cm^3). Portanto, a massa resultante da diferença do peso final pelo inicial, dividida pelo volume interno real do picnômetro, resulta na medida da massa específica da tinta.

Para a realização do ensaio, utilizou-se picnômetro de 100 mL, termômetro de vidro com bulbo de mercúrio (faixa de 0 – 50°C, graduação de 1°C) e balança semi-analítica (com precisão de 0,01 g). Padronizou-se a temperatura da amostra em 23°C ($\pm 1^\circ\text{C}$).

Primeiramente tarou-se o picnômetro de metal, limpo e seco. Colocou-se a amostra no picnômetro e tampou-se cuidadosamente, foi extravasado o excesso pelo orifício da tampa, como mostra a Figura 8. Após o final do transbordamento, foi limpo o picnômetro e efetuado a pesagem. Os testes foram realizados em quintuplicatas.



Figura 8: Picnômetro para determinação de densidade.
Fonte: Do Autor, 2012.

2.4.2 Determinação de viscosidade

Este método descreve o procedimento para determinar a viscosidade de tintas, vernizes e outros produtos viscosos. O método se baseia na contagem do tempo de escoamento de um volume de tintas através de um orifício calibrado.

A realização do ensaio foi baseada em norma interna da empresa, na qual, se utiliza viscosímetro tipo DIN 04, um termômetro com escala de 0 a 50°C, cronômetro digital, banho-maria ou banho de água gelada e chapa de vidro.

As amostras apresentaram viscosidade elevada, devendo realizar uma diluição para as determinações. Todas as amostras foram diluídas em 60 partes de

tintas com 40 partes de solvente. O solvente utilizado foi o mesmo utilizado na formulação da produção da pasta.

Foi observado o fluxo durante o escoamento como mostra a Figura 9, e à primeira interrupção ou subida de gota, foi parado o cronômetro. Os testes foram realizados em quintuplicatas.



Figura 9: Determinação de viscosidade em copo DIN 04.
Fonte: Do Autor, 2012.

2.4.3 Poder de cobertura

O poder de cobertura de uma tinta é a capacidade de encobrir e impedir a visualização de cor de um substrato. Para tal avaliação, aplicou-se uma camada de 100 μ m (micrometros) de espessura de pasta pura em uma cartela de papel denominada leneta bicolor (branca e preta), de modelo *Typ 24/6* – 125 cm². Considerou-se o poder de cobrir a faixa preta no filme seco. A avaliação foi visual e comparativa (em relação ao padrão) para expressar o poder de cobertura da pasta. A pasta que apresentou a menor evidência da parte preta da leneta foi considerada com maior poder de cobertura, como mostra a Figura 10. A norma de referência utilizada para o ensaio foi à norma interna da empresa.

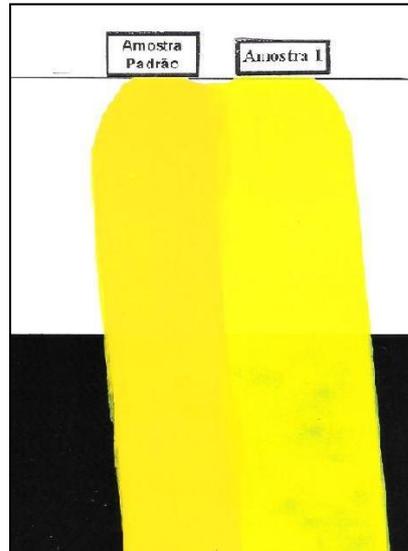


Figura 10: Extensão em leneta bicolor para visualização do poder de cobertura.
Fonte: Do Autor, 2012.

Esta propriedade da pasta pode ser afetada por diversos fatores: por não apresentar moagem correta (acima de 6,5 Hegman), a viscosidade está abaixo do padrão ou o lote de pigmento pode estar fora do especificado. A viscosidade interfere diretamente no poder de cobertura tanto das pastas como das tintas. Por isso, este é um teste básico e obrigatório na avaliação e aprovação de qualquer matéria-prima nova. Além disso, a análise desta propriedade é de grande importância, pois é considerada um dos parâmetros para qualificar um pigmento apropriado para a utilização em pasta pigmento universal.

2.4.4 Poder de tingimento e cor

O ensaio de poder tintorial e de cor consistem na análise visual e comparativa (em relação ao padrão). A norma de referência utilizada para o ensaio trata-se de uma norma interna da empresa, na qual é realizado corte da pasta universal amarelo ouro com pasta universal branca padrão. A mistura (resina, pasta branca e pasta amarela) foi homogeneizada e aplicada em leneta de papel bicolor (branca e preta), modelo *Typ 24/6* – 125 cm², com auxílio de extensor *BIRD* de 100µm (micrometros),

como mostra a Figura 11. A Amostra Padrão foi colocada do lado esquerdo e a Amostra em teste no lado direito da leneta. A leneta foi colocada em estufa a 80°C por aproximadamente 5 minutos para a secagem do filme.

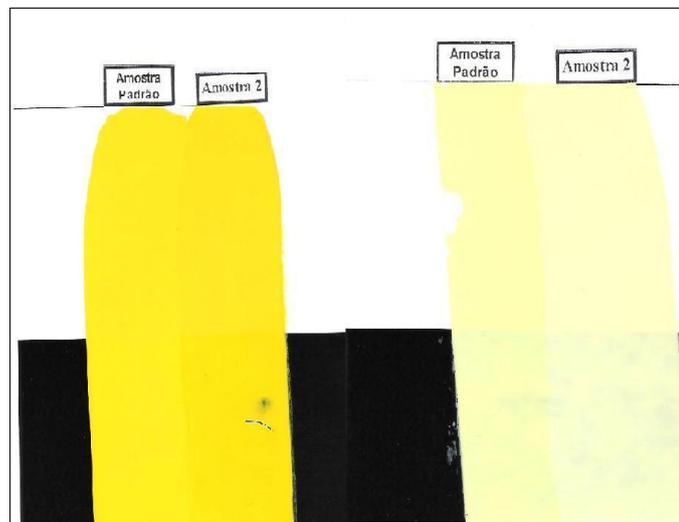


Figura 11 - Extensão em leneta bicolor para visualização de tingimento e cor.
Fonte: Do Autor, 2012.

2.4.5 Teste de envelhecimento

O ensaio de envelhecimento consiste em submeter à amostra a mudanças bruscas de temperatura para avaliar se há o risco de variação nas tonalidades com o passar do tempo em decorrência da exposição ao calor e ao frio.

As amostras foram deixadas em estufa por 10 horas a temperatura de 80°C, retiradas e colocadas imediatamente em congelador com temperatura em torno de 2°C por 14 horas. Este processo foi repetido por 5 dias. Depois de passado este tempo, as amostras foram condicionadas em temperatura ambiente para a realização dos ensaios. As amostras foram embaladas em recipientes metálicos, os quais não deixam a umidade interferir no ensaio.

Foi realizada uma extensão em leneta bicolor com a amostra submetida ao calor/frio e com a amostra que foi reservada em temperatura ambiente. Colocou-se a amostra que permaneceu fora da intempérie no lado esquerdo da leneta e a amostra a ser testada no lado direito da leneta, e foi feito a extensão e colocado em estufa a 80°C por aproximadamente uns 5 minutos para a secagem do filme. Se a cor não sofrer alteração significativa é considerado aprovado neste ensaio. A norma de referência utilizada para o ensaio trata-se de uma norma interna da empresa.

2.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

As análises morfológicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas em equipamento JEOL, Modelo JSM-6510LV, disponível no Laboratório de Estudos Avançados de Materiais da Universidade Feevale. A análise de dispersão foi feita para identificar elementos químicos elementares presentes nas amostras, foi usado um espectrômetro acoplado ao equipamento JEOL, Modelo JSM-6510LV, disponível no Laboratório de Estudos Avançados de Materiais da Universidade Feevale.

As amostras foram dispostas sob “stubs” e recobertas com uma fina camada de ouro, conforme procedimento padrão. Para a obtenção das micrografias foi aplicada um voltagem de 5 kV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de iniciarem-se as discussões referentes aos ensaios realizados, deve-se destacar que as concentrações utilizadas de pigmentos testados nas dispersões das pastas não foram às mesmas que a pasta padrão. De acordo com Fazenda (2009), os pigmentos orgânicos possuem maior área superficial e absorção de óleo que os pigmentos inorgânicos, necessitando quantidade maior de dispersantes para um bom processo de moagem quando comparados aos inorgânicos. Portanto, para não agregar custo muito elevado à pasta, optou-se por manter a mesma concentração de dispersantes que a pasta padrão e verificar durante o processo de moagem em qual concentração era possível chegar mantendo as mesmas condições de moagem que o padrão.

A pasta padrão possui uma concentração de 50% pigmento inorgânico amarelo ouro, enquanto que a concentração conseguida da dispersão com a Amostra 1 foi de 22,50% e com a amostra 2 foi de 28% de pó. Ambas as amostras apresentaram o processo de moagem e o grau de dispersão de pigmentos satisfatórios, atingindo a escala mínima de 6,5 Hg (*Hegman*).

3.1 Determinação de massa específica

Os parâmetros adotados para avaliação deste ensaio não foram decisivos, visto que as concentrações das amostras não foram iguais à concentração padrão e conseqüentemente as densidades apresentaram diferenças.

As densidades das Amostras 1 e 2 foram similares entre si, havendo pouca variação entre elas; mas muito inferiores quando comparadas com a densidade da Amostra Padrão, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4: Resultados obtidos na Determinação de massa específica.

Densidade	Amostra Padrão	Amostra 1	Amostra 2
Densidade 1	1,6834	1,0585	1,0787
Densidade 2	1,6843	1,0569	1,0787
Densidade 3	1,6838	1,0575	1,0781
Densidade 4	1,6836	1,0575	1,0785
Densidade 5	1,6840	1,0579	1,0788

Fonte: Do Autor, 2012.

Como mencionado anteriormente, as concentrações das amostras em testes ficaram bem inferiores ao padrão, conseqüentemente, refletindo-se nas densidades dos produtos, como mostra o Gráfico 1. Verificou-se que os sólidos entre as amostras testadas foram próximos, com uma diferença de apenas 5,5% de pó, (a Amostra 1 apresentou 22,50% de concentração e a Amostra 2 apresentou 28%), enquanto que a Amostra Padrão possui concentração de 50% de pigmento em pó.

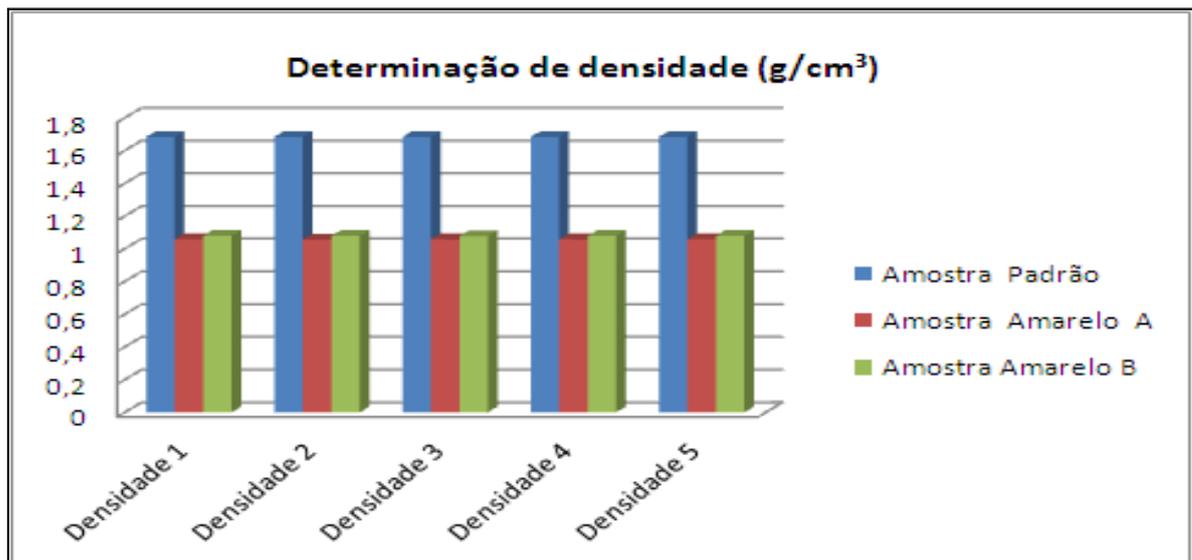


Gráfico 1: Determinação da densidade das amostras (em g/cm³).

Fonte: Do Autor, 2012.

Como este ensaio não foi o decisivo para alcançar o objetivo final do estudo e mesmo se obtendo resultados inferiores ao padrão as amostras foram consideradas aprovadas neste ensaio, por se tratarem de pigmentos de classificação diferente do padrão.

3.2 Determinação de viscosidade

Os resultados obtidos nos ensaios de viscosidade são de grande importância, pois está diretamente relacionado com o poder de cobertura da pasta. Quanto mais viscosa a pasta pigmento, maior é o seu poder de cobertura, apresentando assim, uma camada de filme mais uniforme.

Os resultados de viscosidades da Amostra 1 e da Amostra 2 apresentaram-se diferentes umas das outras. A Amostra 1 apresentou sua viscosidade mais próxima da viscosidade Amostra Padrão, e a Amostra 2, mais elevada, como mostra a Tabela 5.

Tabela 5: Resultados obtidos na determinação de viscosidade.

Viscosidade (segundos)	Amostra Padrão (segundos)	Amostra 1 (segundos)	Amostra 2 (segundos)
Viscosidade 1	12"87	14"53	21"35
Viscosidade 2	12"87	14"69	22"12
Viscosidade 3	13"00	14"46	22"30
Viscosidade 4	13"03	14"83	22"37
Viscosidade 5	13"00	14"59	22"50

Fonte: Do Autor.

Analisando visualmente a viscosidade com auxílio de uma espátula e agitação manual, verificou-se que a Amostra 1 apresentou uma viscosidade tixotrópica, ou seja, quando em repouso apresentou uma viscosidade alta, como um gel, após agitada, a viscosidade aparente diminui, essa viscosidade visual não se assemelhou ao padrão.

O fato da Amostra 1 apresentar viscosidade mais baixa, com mostra a Tabela 5, pode ser decorrente de sua concentração ser bem inferior e o pigmento possuir boa afinidade com o solvente utilizado na formulação da pasta e na diluição para a realização deste ensaio. O ideal seria adicionar espessante na fórmula, para tentar atingir uma textura mais espessa e chegar a um aspecto visual próximo a Amostra Padrão. Mas não se deseja realizar esta etapa, pois, ao se adicionar espessante diminuiria a proporção dos outros produtos como resina, aditivos, podendo ocasionar

em perda de propriedades e afetar no brilho da tinta final. Sendo assim, se optou por realizar os demais ensaios nesta condição encontrada de pasta pigmento.

A amostra 2 apresenta conforme os resultados na Tabela 5 e aspecto visual, uma viscosidade mais elevada e não tixotrópica, ou seja, após agitação ela continua espessa (pesada). A viscosidade visual, textura da Amostra 2 é a desejada para este tipo de produto, pois proporciona uma filme de melhor aparência, essa viscosidade elevada não afeta em grande proporção a viscosidade final das tintas em que serão utilizadas.

Nota-se que com o decorrer das medições os tempos de escoamento sofrem um acréscimo em relação à medição anterior. Esta alteração pode ser decorrente das amostras possuírem substâncias voláteis, pois quando há a evaporação do solvente, há o aumento da viscosidade.

Os valores apresentados de forma não linear, como no caso da Amostra Padrão, nas medições 4 e 5, conforme Tabela 5 podem ser decorrentes de erros operacionais durante a realização de ensaio, tais como: perda do ponto de corte do fio de escoamento, erro de pesagem na preparação da amostra.

Apesar da Amostra 2 apresentar uma viscosidade mais elevada que o padrão, conforme o Gráfico 2, esta apresentou uma textura desejável, visivelmente mais pesada, se mantendo viscosa após agitação manual.

Neste caso, as amostras testadas apresentaram viscosidade superior a do padrão, conforme o desejado, mas a preferência era em adquirir uma pasta com maior viscosidade que o padrão sem precisar alterar concentração de espessante. Portanto, a Amostra 2 apresentou este resultado desejado, sendo aprovada neste ensaio.

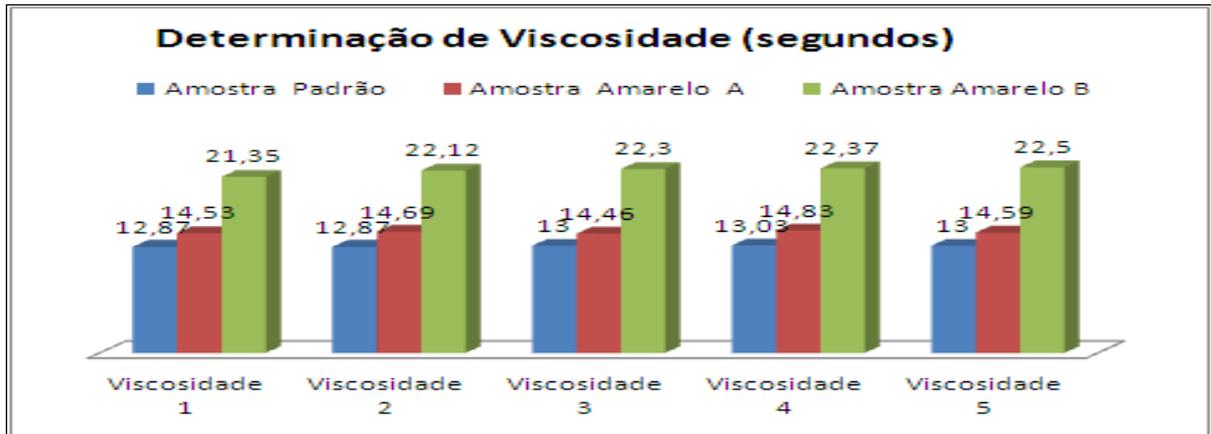


Gráfico 2: Análise da viscosidade das amostras (em segundos).
 Fonte: Do Autor, 2012.

3.3 Poder de cobertura

O poder de cobertura de um pigmento diz respeito à capacidade de não deixar a luz ser transmitida através do meio onde será aplicado. Pode ser influenciado por fatores como: tamanho de partículas, dispersão, veículo utilizado.

Analisando as extensões na leneta, como mostra a Figura 12, se observou que a Amostra 1 apresentou uma cobertura bem inferior ao padrão, deixando ser bem visível a parte preta da leneta. Observou também que o filme não foi homogêneo, apresentando um aspecto de separação entre produtos utilizados, dando um aspecto de incompatibilidade entre pigmentos e os demais produtos utilizados na formulação.

Este fator de possível incompatibilidade não foi detectado nos ensaios acima mencionados, apenas na extensão da pasta em leneta bicolor.

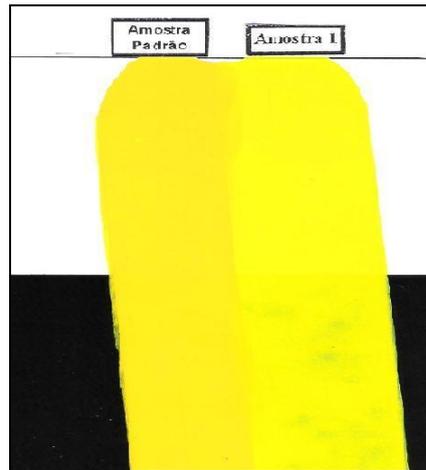


Figura 12- Poder de Cobertura: Amostras Padrão e Amostra 1.
Fonte: Do Autor.

Analisando as extensões em leneta da amostra 2, conforme Figura 13, se constatou que esta amostra apresentou um poder de cobertura um pouco inferior a Amostra Padrão, pois foi possível visualizar a parte preta da leneta, enquanto que na extensão do padrão não foi possível esta visualização. Mas mesmo assim, este poder de cobertura foi mais elevado que a Amostra 1.

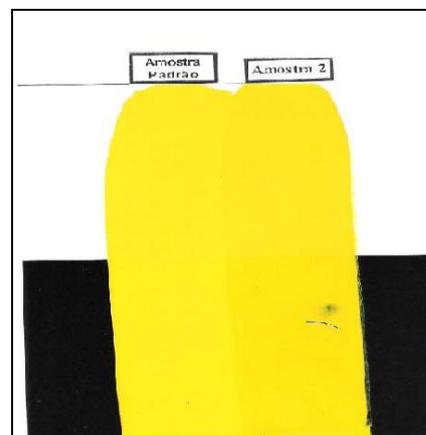


Figura 13 – Poder de Cobertura: Amostras Padrão e Amostra 2.
Fonte: Do Autor.

Pode-se avaliar o poder de cobertura desta amostra também na Figura 14, onde foi visível que a cobertura desta amostra não foi inferior ao padrão, pois no ensaio de tingimento, onde se realiza corte com branco, apresentou-se muito semelhante à Amostra Padrão.

Analisando as duas amostras no ensaio de poder de cobertura, se considerou a Amostra 2 aprovada para uso e a Amostra 1 reprovada.

3.4 Poder de tingimento e cor

A cor e o tingimento são testes simples e eficiente para diagnosticar se o processo de dispersão foi efetivo e é decisivo para a aprovação final do produto. Os ensaios foram feitos de maneira comparativa e visual.

a) Poder de Tingimento

Segundo Fazenda (2009), o poder de tingimento indica se o teste está mais forte ou mais fraco (tingindo mais ou menos) que o padrão (FAZENDA, 2009).

O padrão de referência citado acima se refere a uma pasta pigmento com especificações definidas, sendo ele utilizado para fazer a liberação dos lotes de produtos.

Analisando a Figura 14, se constatou que a Amostra 1 apresentou um tingimento e coloração muito inferiores ao padrão, apresentando uma tonalidade muito diferente, puxando para o amarelo esverdeado, ao contrário do padrão, que possui cor amarelo ouro, puxando para o vermelho e esta diferença se realça muito no ensaio de tingimento, onde se realiza o corte com a pasta branca padrão. Com isso, a Amostra 1 foi reprovada neste ensaio.

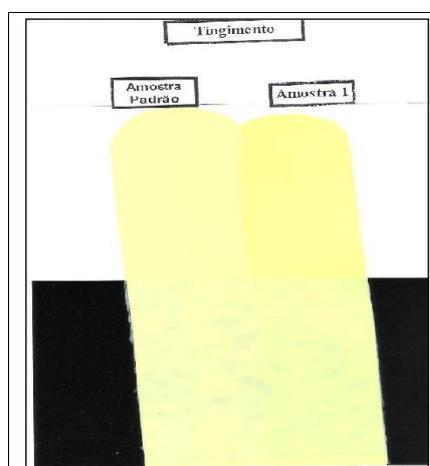
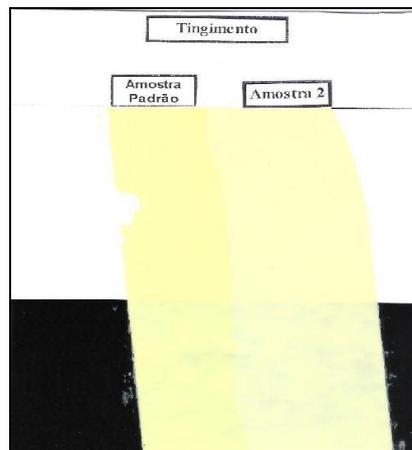


Figura 14 – Teste de tingimento e cor Amostra 1.
Fonte: Do Autor.

Analisando a Figura 15, foi constatado que a Amostra 2 possui uma coloração semelhante ao amarelo padrão, aproximando da tonalidade (mais vermelho), porém ela foi um pouco mais clara. Esta diferença de tonalidade foi considerada aceitável, pois se pode trabalhar nesta formulação e tentar aumentar um pouco mais a concentração de pigmento em pó, já que foi aprovada também no ensaio do poder de cobertura.

Com isso, a Amostra 2 foi aprovada no ensaio de comparação de cor.



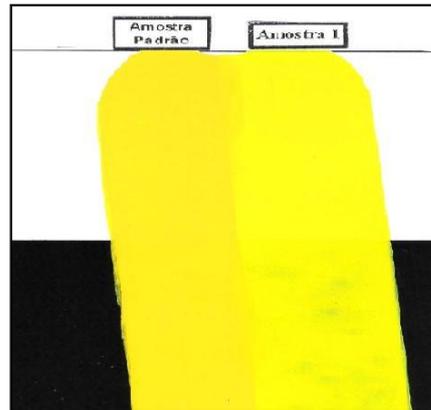
**Figura 15 – Teste de tingimento Amostra 2.
Fonte: Do Autor.**

b) Cor

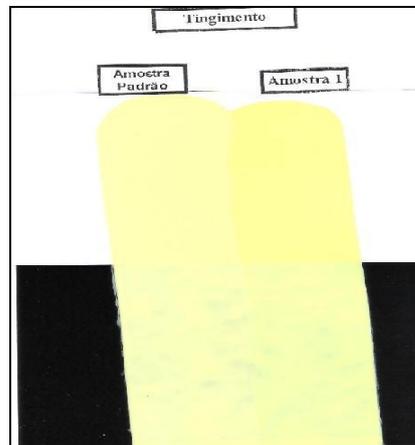
A avaliação da cor informa se existem diferenças inaceitáveis nas características espectrais do pigmento em relação ao padrão (FAZENDA, 2009).

A avaliação de cor foi realizada de maneira comparativa e visual, já que a empresa onde se realizou os ensaios não possui equipamento adequado para quantificar os resultados.

Conforme as Figuras 16 e 17 foi possível verificar a variação de cor com o pigmento Amostra 1 em relação ao padrão de referência. Observou-se que a Amostra 1 apresentou uma coloração de amarelo mais clara e mais “suja” (escuro) que o padrão, com uma tonalidade amarelo esverdeado, já o padrão possui uma coloração amarelo ouro puxando para o vermelho.



**Figura 16 – Teste de cor: Extensão da Amostra 1 pura.
Fonte: Do Autor.**

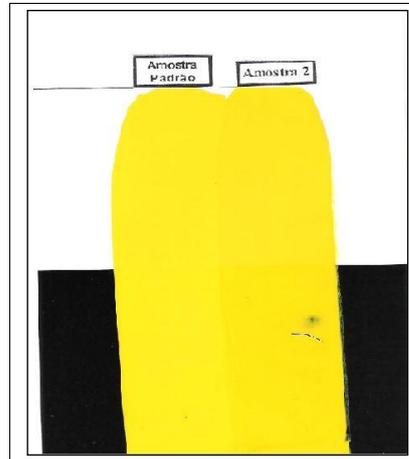


**Figura 17 – Teste de cor: Extensão da Amostra 1 com branco.
Fonte: Do Autor.**

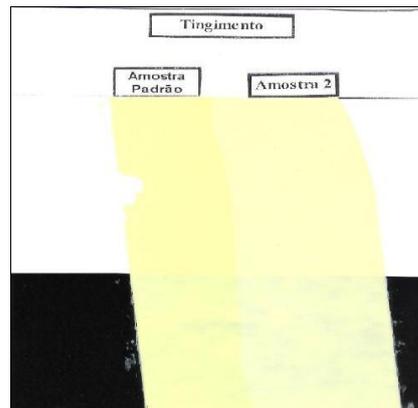
Esta tonalidade “suja”, não é apropriada e nem desejada para aplicação final, pois, se necessita de uma coloração muito limpa, já que, na colorimetria é mais fácil chegar em cores (tonalidades) mais escuras do que tentar deixar as tonalidades limpas. Portanto, a Amostra 1 foi reprovada na avaliação de cor.

De acordo com as Figuras 18 e 19, que mostra a variação de cor com o pigmento Amostra 2 em relação ao padrão de referência, a Amostra 2 apresenta uma coloração amarelo mais intenso e um pouco mais avermelhada que o padrão. Apresentou também uma coloração um pouco mais suja que o padrão, mas, este resultado foi considerado aceitável diante da coloração do padrão.

O padrão de referência citado acima se refere a uma pasta pigmento com especificações definidas, sendo ele utilizado para fazer a liberação dos lotes de produtos.



**Figura 18 - Teste de cor: Extensão da Amostra 2 pura.
Fonte: Do Autor.**



**Figura 19 - Teste de cor: Extensão da Amostra 2 com branco.
Fonte: Do Autor.**

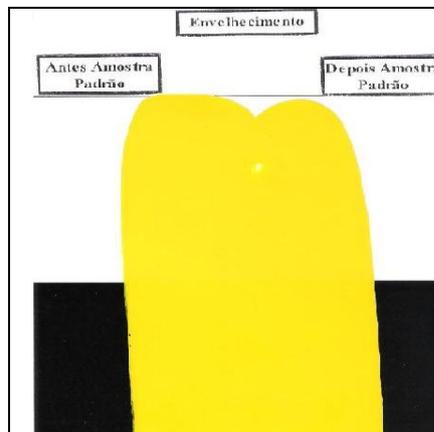
Analisando a Figura 19 considerou a amostra 2 aprovada.

3.5 Teste de envelhecimento

O ensaio de envelhecimento foi realizado para verificar a estabilidade do pigmento ao ser exposto a mudanças bruscas de temperatura. Também com o

propósito de avaliar se o pigmento pode ser indicado para determinadas aplicações/processos em que é necessário esse tipo de exposição.

Neste ensaio Amostra Padrão apresentou uma pequena alteração de cor, de tonalidade amarelo esverdeado, comparado com a amostra que não foi submetida à intempérie, como mostra Figura 20. Esta diferença de cor encontrada não foi considerada agravante, a ponto de impedir seu uso, já que esta pasta já é utilizada há bastante tempo e está havendo estudos para sua substituição. Não apresentou alteração no poder de cobertura.



**Figura 20 - Teste de envelhecimento: Amostra Padrão.
Fonte: Do Autor.**

Não foram avaliadas a densidade e viscosidade da amostra submetida ao intemperismo, pois o fator mais relevante neste ensaio é a coloração.

O envelhecimento é avaliado apenas visualmente a mudança de cor da pasta pura. Não havendo grandes alterações, considera-se aprovada neste ensaio.

As Amostras 1 e 2 não apresentaram alteração de coloração, poder de cobertura, como mostram as Figuras 21 e 22, apresentando boa estabilidade ao intemperismo sendo aprovadas no ensaio de envelhecimento.

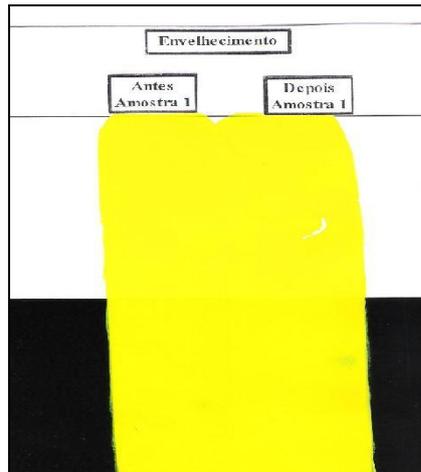


Figura 21 - Teste de envelhecimento: Amostra 1.
Fonte: Do Autor.

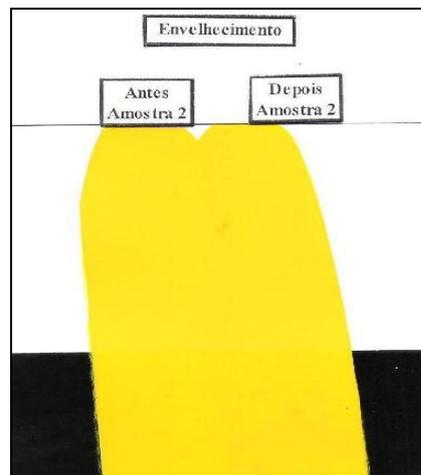


Figura 22 - Teste de envelhecimento: Amostra 2.
Fonte: Do Autor

3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) / Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A Figura 23 apresenta a micrografia do pigmento com metal pesado (Figura 23a). Observa-se uma morfologia porosa (Figura 23b) que pela técnica de EDS (Figura 23c) pode-se verificar a presença de chumbo na superfície do pigmento.

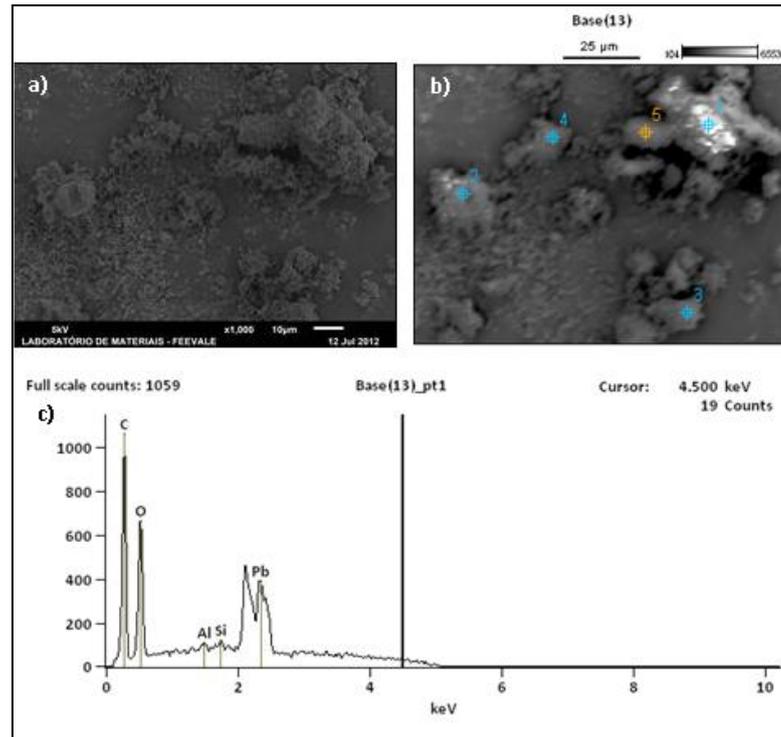


Figura 23: a) Pigmento com metal pesado (1000x), b) Pigmento com metal pesado demarcado para EDS e c) EDS da amostra de pigmento com metal pesado.

A Figura 24 apresenta a micrografia do pigmento sem metal pesado (Figura 24a). Observa-se uma morfologia porosa (Figura 24b) que pela técnica de EDS (Figura 24c) pode-se verificar a ausência de chumbo na superfície do pigmento.

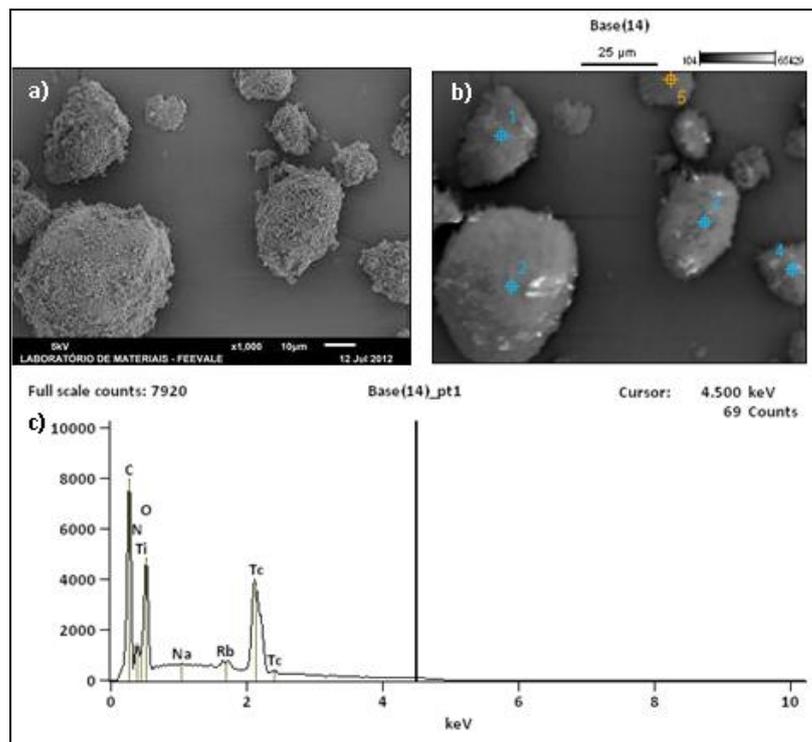


Figura 24: a) Pigmento sem metal pesado (1000x), b) Pigmento sem metal pesado demarcado para EDS e c) EDS da amostra de pigmento sem metal pesado.

3.7 ANÁLISE DE CUSTO DOS PIGMENTOS NA FORMULAÇÃO

A tendência de substituição de pigmentos tóxicos por atóxicos é um ponto conhecido, mas o grande desafio é obter pigmentos orgânicos com ganho de propriedades e cores nas tintas que tenham o mesmo baixo custo oferecido pelos pigmentos inorgânicos à base de metais pesados. A concorrência neste mercado de pigmentos é muito alta, e a principal dificuldade é de acompanhar as tendências de preços dos produtos de origem asiática. Possuir um bom preço não é o suficiente, mas sim, uma ótima qualidade do pigmento e a prestação de serviços técnicos também são fundamentais para o desenvolvimento desta matéria-prima (TINTAS E VERNIZES, 2012).

A Tabela 6 mostra a diferença de custo que os pigmentos testados proporcionam às fórmulas atuais, nas dosagens testadas. De forma a manter a confidencialidade, as diferenças estão representadas em acréscimo ou redução percentuais em relação à fórmula com o pigmento padrão atualmente utilizado. Também por este motivo não se demonstrará os preços dos pigmentos testados.

Tabela 6 - Impacto dos pigmentos no custo final da formulação.

Característica da tinta	Pigmentos	Dosagem utilizada (%) para produzir 100 gramas de tinta	Acréscimo/redução no custo final da formulação de tinta
Pasta Pigmento	Amostra Padrão	50,00	-
Pasta Pigmento	Amostra 1	22,50	Acréscimo 280%
Pasta Pigmento	Amostra 2	28,00	Acréscimo 25%

Fonte: Do Autor.

Todos os pigmentos pesquisados, incluindo os pré - analisados, apresentaram valores acima do pigmento utilizado pela empresa. As Amostras 1 e 2 foram as que apresentaram cores mais próximas do padrão visualizadas em cartelas de demonstração pesquisadas. Estes custos ainda podem variar, caso se faça alguma negociação específica, diretamente pela área de suprimentos da empresa. O aumento de custo para aprovação pode ser justificado pelo fato de que a empresa

necessita criar uma linha de pigmentos isentos de metais pesados para poder continuar fornecendo tintas a grandes fabricantes de calçados do mercado nacional.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho levaram a concluir que o objetivo principal de analisar e substituir pigmento inorgânico amarelo ouro por pigmento orgânico foi alcançado.

Nos ensaios de determinação de massa específica observou-se que as amostras 1 e 2 apresentaram densidades similares entre si, mas muito inferiores que a Amostra Padrão, decorrentes da diferença de concentração de pigmento em pó.

Na análise do teste de envelhecimento foi possível verificar que as amostras apresentaram boa estabilidade, pois não houve mudanças significativas de coloração.

No ensaio de poder de cobertura observou-se que a amostra 1 foi muito inferior ao padrão, sendo reprovada neste ensaio.

No ensaio de tingimento e cor a Amostra 2 apresentou resultados similares a Amostra Padrão, com um bom poder de cobertura e tingimento próximo ao desejado, sendo esta considerada a melhor opção para a substituição do pigmento em uso.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar outras cores de pigmentos isentos de metais em dispersões, como vermelho vivo e laranja;
- Avaliar a variação das quantidades de pigmentos nas dispersões;
- Avaliar a variação das quantidades de dispersantes sobre os pigmentos;
- Negociar junto ao fornecedor redução no preço do pigmento aprovado, buscando maior viabilidade econômica;

REFERÊNCIAS

ALUMÍNIO. **O brilho da indústria**. Edição 10. 1º Trimestre, 2007. Disponível em: <<http://www.revistaaluminio.com.br/recicla-inovacao/10/artigo210547-1.asp>>. Acesso em 05 set 2012.

ABIQUIM - Associação Brasileira da Indústria Química. **Corantes e Pigmentos**. Disponível:<http://www.abiquim.org.br/corantes/cor_aplicacoes.asp>. Acesso em 09 set 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5829: 1984-** Tintas, vernizes e derivados - Determinação da massa específica. Disponível em <<http://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?ID=9043>>. Acesso em 18 ago.2012.

BASF. **Pigmentos para tintas e vernizes**. [S.I.] 2002. 61p.

BELMIRO, Arnaldo. **Silk-Screen**. Rio de Janeiro, RJ. Editora TecnoPrint, 1990.92p.

BONDIOLI, F.; MANFREDINI T.; OLIVEIRA, A.P. Novaes. **Pigmentos Inorgânicos: Projeto, Produção e Aplicação Industrial**. Cerâmica Industrial, vol.3, 1998. p.13-17.

BUXBAUM, Gunter, PFAFF, Gerhard. **Industrial inorganic pigments**. 3rd Edition. Weinheim. Wiley – VCH. 2005. 313p.

CABOT. **Sílica Pirogênica**. Disponível em:<<http://www.cabot.com.br/cabo-silica-pirogenica.html>>. Acesso em 29 ago 2012.

COLLARO, Antônio Celso. **Produção Gráfica: Arte e técnica da mídia impressa**. São Paulo, SP. Pearson Prentice Hall, 2008. 155p.

CARDOSO, Silmara Aparecida. **Avaliação da eficiência de dispersantes poliméricos em concentrados de pigmentos a base de óxido de ferro**. Novo Hamburgo: FEEVALE, 2011. 84p.

DAY GLO. Disponível em: <<http://www.dayglo.com/>>, Acesso em 23 set 2012.

FAJARDO, Elias, SUSSEKIND Felipe, VALE, Márcio do. **Oficinas Gravuras**. Rio de Janeiro, RJ, SENAC/ DN. 1999. 144p.

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

FAZENDA, Jorge M. R. (Coord.). **Tintas – Ciência e Tecnologia, ABRAFATI**. 4. Ed. rev. e ampl. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2009. 1124p

GNECCO, Celso; MARIANO, Roberto; FERNANDES, Fernando. **Tratamento de superfície e pintura**. Rio de Janeiro, RJ: IBS, CBCA, 2003. 94 p. (Manual de construção em aço).

LAMBOURNE, R. **Paint and Surface Coating: Theory and Practice**. Chichester. Ellis Horwood Limited, 1987. 696p.

PRODANOV, Cleber Cristiano, FREITAS, Ernani Cesar. **Metodologia do trabalho científico: Métodos e Técnicas da Pesquisa e de trabalho Acadêmico**. Novo Hamburgo: FEEVALE, 2009.

MATHEUS, Marco Antônio. **Fiberglass: Aprenda fibra de vidro**. Disponível em:<http://books.google.com.br/books?id=W AAPcc8VZjkC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false>. Acesso em 16 set 2012.

REVISTA TINTAS E VERNIZES. **Pigmentos**. São Paulo: n. 217, fev - mar, 2005. 70 p.

REVISTA TINTAS E VERNIZES. **Pigmentos Orgânicos e Inorgânicos**. São Paulo: jun – jul, 2012. P. 26 – 34.

SCHELENK. Disponível em <<http://translate.google.com/translate?hl=pt-BR&langpair=en%7Cpt&u=http://www.schlenk.com/index.php%3Fid%3D30%26L%3D1>>. Acesso em 08 set 2012.

SILVEIRA, Graciela Machado da. **Avaliação dos efeitos de aditivos antiespumantes em tintas base água**. Novo Hamburgo. Feevale, 2012. 80p.

TECNOLOGIA GRÁFICA. **Produção mais limpa na serigrafia.** Edição, novembro, 2009. Disponível em:<http://www.revistatecnologiagrafica.com.br/index.php?option=comcontent&view=article&id=314:producao-mais-limpa-na-serigrafia_&ca_tid=93:gestao-ambiental&Itemid=208>. Acesso em 09 set 12.

TRIPLICECOR. **A diferença entre Fluorescente e Fosforescente.** Disponível em: <<http://www.triplicecor.com.br/corantes/qualidade/pigmentos-fluorescentes/>>. Acesso em 08 set 2012.

ZAMUNNER, José Antônio. **Tintas e Vernizes.** Guarulhos, SP. 1999.174p.