

08 a 11 de Outubro de 2018
Instituto Federal Fluminense
Búzios - RJ

AVALIAÇÃO REOLÓGICA DE TINTAS ACRÍLICAS COMERCIAIS

Monica Crisitna dos Santos Vieira¹ – monicauezo@hotmail.com

Wellington Fabiano dos Santos Vieira¹ -

Monica Feijó Naccache² – naccache@puc-rio.br

Alex da Silva Sirqueira¹ – assirqueira@gmail.com

¹Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Escola de Engenharia – Rio de Janeiro, RJ, Brazil

²Pontifícia Universidade Católica, Departamento de Engenharia Mecânica – Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Resumo. Neste trabalho foram avaliadas as propriedades reológicas de duas tintas acrílicas amplamente utilizadas no mercado nacional. A seleção das tintas acrílicas foi pautada pelo preço, cor, odor e brilho. Inicialmente foram comparados os valores dos teores de cinza e sólidos fornecidos pelos fabricantes e o obtido no laboratório. O uso da ferramenta de análise estatística ANOVA foi fundamental para o entendimento das diferenças encontradas nas medidas. Não houve variação significativa entre os teores de sólidos das duas tintas. Mas, o valor médio do teor de cinza houve variação significativa. A tinta catalogada como tinta 1, tem maior preço, maior percentual de cargas inorgânicas e maior viscosidade em altas taxas de deformação. Não foi verificada alteração em baixas taxas de cisalhamento, o que indica que para aplicações de pintura com pincel e por evaporação não há diferença entre as duas tintas. Entretanto, para aplicações em pistola, altas taxas de deformação, a tinta 2 é mais indicada pois apresenta menor tensão de cisalhamento.

Palavras-chave: Reologia; Curva de fluxo; Tinta acrílica; ANOVA

1. INTRODUÇÃO

Os chineses no século XII haviam desenvolvido tintas e vernizes que conferiam a madeira um ótimo revestimento, e era denominada “laca Chinesa”. O principal constituinte era um composto fenólico insaturado de origem vegetal.

No Brasil, a álcoolquímica, desenvolvida a partir do etanol, tem se mostrado, importante fonte de matéria-prima para a indústria de tintas e vernizes.

As principais resinas poliméricas utilizadas na produção de tintas são: resina epoxídicas, resina alquídicas, resinas fenólicas, resinas acrílicas e outras. As resinas dão o nome comercial às tintas como: tinta acrílica, tinta PVA e etc.

A tinta é formada por uma mistura de uma parte sólida e uma líquida volátil. A parte sólida formará uma película polimérica aderente à superfície a ser pintada. A parte sólida é constituída por pigmentos, cargas, aditivos e resinas. A parte líquida volátil é constituída de água, solventes orgânicos e/ou aditivos (desengraxantes, dispersantes, secantes, emulsificantes, antiespumantes, coalescentes e espessantes). A tinta tipo látex apresenta uma composição básica contendo: 24-26% de pigmentos, 29-31% de veículo sólido (com total de sólidos de 44-56%), material volátil correspondente aos solventes (diluente) de 44-46% e aditivos voláteis em quantidades variáveis.

O comportamento reológico de qualquer fluido é fortemente influenciado pela composição química deste material, bem como por todos os componentes participantes da formulação. As cargas orgânicas e inorgânicas são aditivos bastante empregados na formulação de tintas, e exercem grande influência no comportamento reológico das tintas. Quanto maior a quantidade de carga, em geral, há diminuição da viscosidade, que por sua vez definirá a forma de aplicação dessa tinta no substrato. A aplicação da tinta pode ser feita com, pincéis, rolos, pistolas ou spray.

As resinas acrílicas são amplamente empregadas na indústria de tintas e revestimentos, podendo ser extremamente versáteis do ponto de vista da aplicação. Os estudos iniciais datam de 1901. A produção industrial desses polímeros foi iniciada em 1927 por Rohm e Haas.

As lacas acrílicas formam filme através da evaporação do solvente, que significa que não existe mudança de natureza química durante a secagem. Tanto as lacas utilizadas na repintura automotiva, quanto às usadas em equipamento eletrônico em geral, são baseadas no homopolímero de metacrilato de metila. O PMMA é caracterizado por uma alta temperatura de transição vítrea ($T_g = 105$), alta dureza, excelente resistência a intempéries, boa resistência química e física, mas necessita ser plastificado externamente a fim de conferir flexibilidade a película. A copolimerização do metacrilato de metila com monômero com grupo substituinte maior tais como acrilato de butila origina copolímero com boa flexibilidade e ausência de trincas, dispensando o uso de plastificantes externos. Estes copolímeros são referidos como sendo plastificantes internos e a eles são atribuídas propriedades elevadas quando comparados com os plastificados externos.

UEMOTO realizou estudos de caracterização por análise de microscopia eletrônica de varredura com tintas acrílicas e observou a influência da flexibilidade da resina. A matriz polimérica engloba as cargas, e quando a resina era menos flexível apresentava rigidez microestrutural, a matriz não conseguia deformar o suficiente para formar um filme isento de poros, formando fissuras na interface pigmento /resina. Logo, a eficiência do desempenho das tintas acrílicas varia de acordo com a formulação, sofrendo influência do tipo de resina e do teor de pigmento na formulação.

Neste trabalho foi avaliado o comportamento reológico de duas tintas acrílicas de diferentes fabricantes. Inicialmente foi realizado o comparativo entre as tintas (teor de sólidos e cinzas). Testes de curva de fluxo e tensão constante foram realizadas para mensurar o desempenho das tintas com o comportamento reológico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Duas tintas acrílicas comerciais amplamente utilizadas para pinturas de paredes com características de baixo odor e foscas, foram estudadas neste trabalho. Dois fornecedores líderes do segmento de tintas acrílicas foram escolhidos, e classificadas como tinta 1 e tinta 2. O volume de produção, consumo e valor são superiores para a tinta 1. O critério de escolha das tintas foram: fosca, baixo odor, produtores nacionais e valores de venda diferenciados. A avaliação reológica foi determinada utilizando viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos (Anton Paar), geometria cilíndrica com 27 mm de diâmetro. A temperatura de análise foi mantida em 20°C utilizando banho termostático (Lauda R-8), acoplado ao viscosímetro. O teor de cinzas foi determinado com auxílio de Mufla (marca EDG), programada com rampa de temperatura de 10 °C/min até 1000 °C, sendo mantida por 30 minutos.

2.2 Metodologia

As duas tintas acrílicas foram catalogadas com as codificações: Tinta 1 e Tinta 2. Antes de utilizar as tintas, ambas foram agitadas manualmente por cerca de 5 minutos com auxílio de misturador mecânico, a temperatura ambiente e rotação de 1000 RPM. Em seguida, alíquotas das tintas foram retiradas para determinação dos teores de sólidos e de cinzas.

O teor de sólidos das tintas foi calculado em razão mássica, cinco alíquotas foram testadas para validação estatística dos resultados.

O teor de cinzas foi determinado após queima do material em mufla. Uma alíquota da tinta foi vertida em um cadinho, que foi aquecido até 1000°C com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, manteve-se por 30 minutos a temperatura de 1000 °C. Após a queima total do material no cadinho de porcelana, este foi pesado novamente e determinado o percentual de cinzas. O teste foi repetido cinco vezes.

As caracterizações reológicas foram obtidas com auxílio do viscosímetro rotacional. A curva de fluxo foi alcançada variando-se a taxa de cisalhamento de 1 até 1000 s⁻¹. A temperatura de análise foi mantida a 20°C com variação aceitável de 0,1 °C. O ensaio de tensão controlada foi realizado impondo 2 Pa de tensão constante nas tintas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as principais características das tintas comerciais estudadas. Nota-se que o percentual de sólidos na tinta 1 é superior ao da tinta 2. A mesma tendência foi observada para o percentual de cinzas.

Tabela 1. Principais características das tintas comerciais.

	Tinta 1	Tinta 2
Teor de sólidos calculado, %	51,35	48,88
Teor de cinzas calculado, %	32,64	25,67
VOC- Compostos Orgânicos Voláteis (ASTM D 3960-05)*	37 - 55	49,7 – 51,7
Sólidos / Massa *, %	37-55	49-52
Densidade *, g/cm ³	1,19 - 1,39	1,323 - 1,383

* Informações divulgadas pelos fornecedores em catálogos dos produtos.

Com o intuito de avaliar se existe diferença estatística entre os valores das médias encontrados. Fez-se o tratamento ANOVA para um fator.

A Tabela 2, apresenta os resultados do tratamento estatístico ANOVA para os dados de cinzas e sólidos. Nota-se que não há variação estatística entre os valores de teor de sólidos. Entretanto, há diferença estatística entre os valores percentuais de cinzas. Desta maneira pode-se especular que as variações encontradas nas análises podem ser atribuídas as diferenças no teor de cinzas. Ou seja, existe uma maior concentração de material inorgânico na tinta 1 em relação a tinta 2.

Tabela 2. ANOVA para o teor de cinzas e sólidos das tintas acrílicas.

ANOVA: fator único		Teor de cinzas			
RESUMO					
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	
Tinta 1	4	130,5585	32,63964	6,336072	
Tinta 2	4	102,6951	25,67378	0,292485	

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	97,04623	1	97,04623	29,28125	0,001646	5,987378
Dentro dos grupos	19,88567	6	3,314278			
Total	116,9319	7				

ANOVA: fator único		Teor de sólidos			
RESUMO					
Grupo	Contagem	Soma	Média	Variância	
Tinta 1	4	205,4031	51,35077	0,574297	
Tinta 2	4	195,5559	48,88898	2,295779	

ANOVA						
Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	12,12072	1	12,12072	8,446273	0,027113	5,987378
Dentro dos grupos	8,610228	6	1,435038			
Total	20,73095	7				

3.2 Análise reológica

As medidas reológicas são consideradas ferramenta analítica por fornecer uma introspecção da organização estrutural dos polímeros (HOLDSWORTH,1971), sendo os dados reológicos essenciais em processos, controle de qualidade, avaliações sensoriais, estabilidade e aceitação dos produtos pelos fornecedores, em alguns casos (ABU-JDAYIL et al., 2002; STEFFE, 1996).

Nas avaliações reológicas normalmente são utilizados reômetros. Esses equipamentos têm grande aceitação no controle de qualidade e desenvolvimento de produtos. As vantagens

são inúmeras, principalmente por possibilitar a determinação do valor absoluto da viscosidade, pois esses equipamentos dispõem de sensores dentro das normas ISO e adequados para diferentes tipos de problemas (cilindros concêntricos para produtos poucos viscosos e placa/cone para amostras de alta viscosidade ou altas taxas de cisalhamento).

Os reômetros são equipamentos muito práticos de usar, porém é necessária uma análise crítica dos resultados para que a situação ensaiada não seja avaliada de forma simplista. A descrição do comportamento reológico não-newtoniano é feita através de modelos empíricos que são usados para relacionar os dados de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. O modelo mais prático para uma análise reológica é o modelo de Ostwald-de- Waelle (Lei da Potência), Equação 1.

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

A Figura 1 apresenta a curva de fluxo para as duas tintas estudadas. Nota-se que o comportamento não é Newtoniano, pois as curvas não apresentaram uma reta. Ocorre variação na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, o que caracteriza o comportamento de fluidos não-Newtonianos. Vale destacar que em baixas taxas de cisalhamento, ou seja, em processos de pintura como espalmagem, pincel ou sedimentação, não se observa variação entre as duas tintas. Porém em altas taxas de cisalhamento, aplicação com pistola ou spray, a tinta 1 apresenta maior valor de tensão de cisalhamento. E conseqüentemente, maior viscosidade. É válido afirmar que a tinta 1 consumirá mais energia para pintar um mesma superfície. Ao tentar explicar este comportamento, pode-se especular que devido o teor de carga ser maior para a tinta 1, esta irá produzir maior resistência ao fluxo. Em aplicações com pistola, é comum observar evaporação do solventes antes do contato com a superfície. Ou seja, a tinta 1 poderá atingir a superfície do revestimento com menor número de moléculas de água, o que facilitará a secagem, reduzindo o escorrimento da tinta. Porém, a tendência de entupimento da pistola é maior.

Ao ajustar os dados experimentais com o modelo da Lei das Potências, obteve-se os parâmetros da equação 1, com coeficiente de correlação de 0,998. A Tabela 3, apresenta os resultados obtidos para o ajuste da equação. Nota-se que o índice de consistência, k , é maior para a tinta 1, confirmando o efeito observado na Figura 1. Este parâmetro pode ser relacionado com a viscosidade do material. Assim a tinta 1 apresenta maior consistência.

O índice das potências, n , classifica o comportamento do material: se $n > 1$ o fluido é dilatante; se $n = 1$ o fluido é Newtoniano e se $n < 1$ o fluido é pseudoplástico. Cerca de 97 % dos polímeros são pseudoplásticos. Com os resultados nota-se que a tinta 1 tem características pseudoplásticas maiores ($n = 0,4843$). E a tinta 2 ($n = 0,6482$) tende a aproximar-se do comportamento Newtoniano. O perfil de um fluido pseudoplástico é parabólico, facilitando a entrada no capilar do dispersor da tinta, durante a aplicação. Assim, embora a tinta 1 apresente maior viscosidade, o que aumentaria o consumo de energia, o perfil parabólico pode atenuar o consumo de energia.

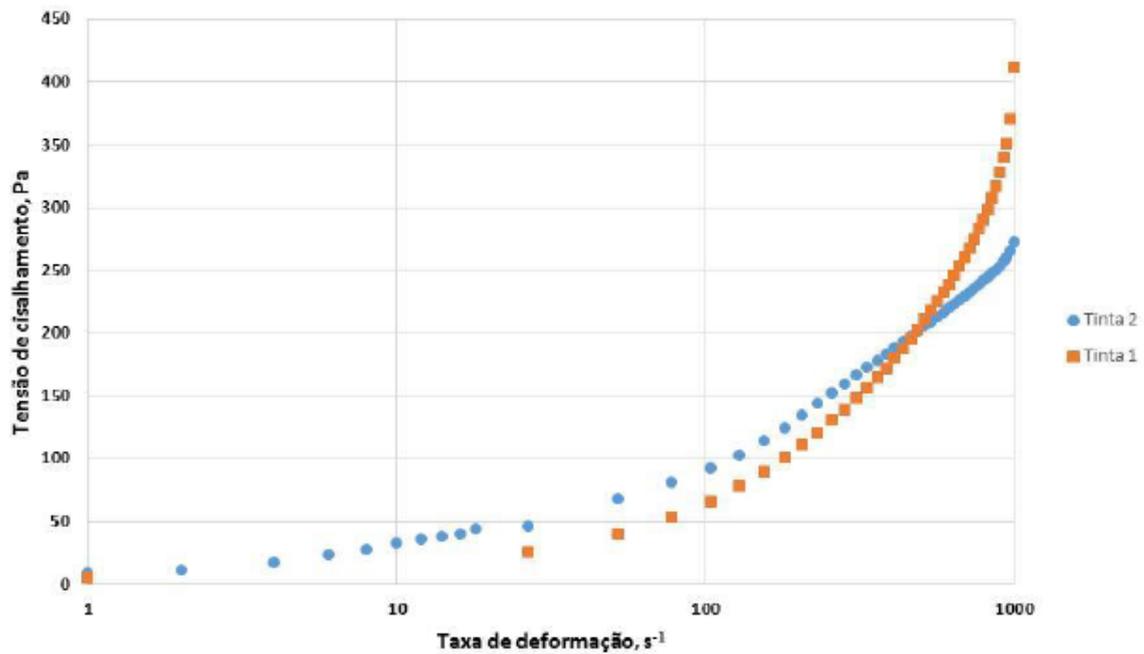


Figura 1- Curva de Fluxo para as tintas acrílicas.

Amostras	K (Pa.s ⁿ)	n	R ²
Tinta 1	9,88	0,4843	0,998
Tinta 2	3,72	0,6482	0,997

O ensaio reológico com tensão controlada permite determinar a tensão em que ocorre o fluxo do material. É uma maneira de mensurar o ponto de escoamento do material (yield point). Naccache apresentou recentemente várias maneiras de determinar o ponto de escoamento de fluidos não Newtonianos. Nesta estada do trabalho não conseguimos medir o ponto de escoamento das duas tintas. Novas análises serão conduzidas para determinar precisamente o ponto de escoamento, utilizando as metodologias de ajuste da curva, varredura de tensão e tensão controlada. Com a Figura 3, nota-se que não ocorre variação na taxa de cisalhamento em função do tempo, mantendo a tensão controlada em 2 Pa. Pode-se verificar que a viscosidade é maior para tinta 1 em relação a tinta 2.

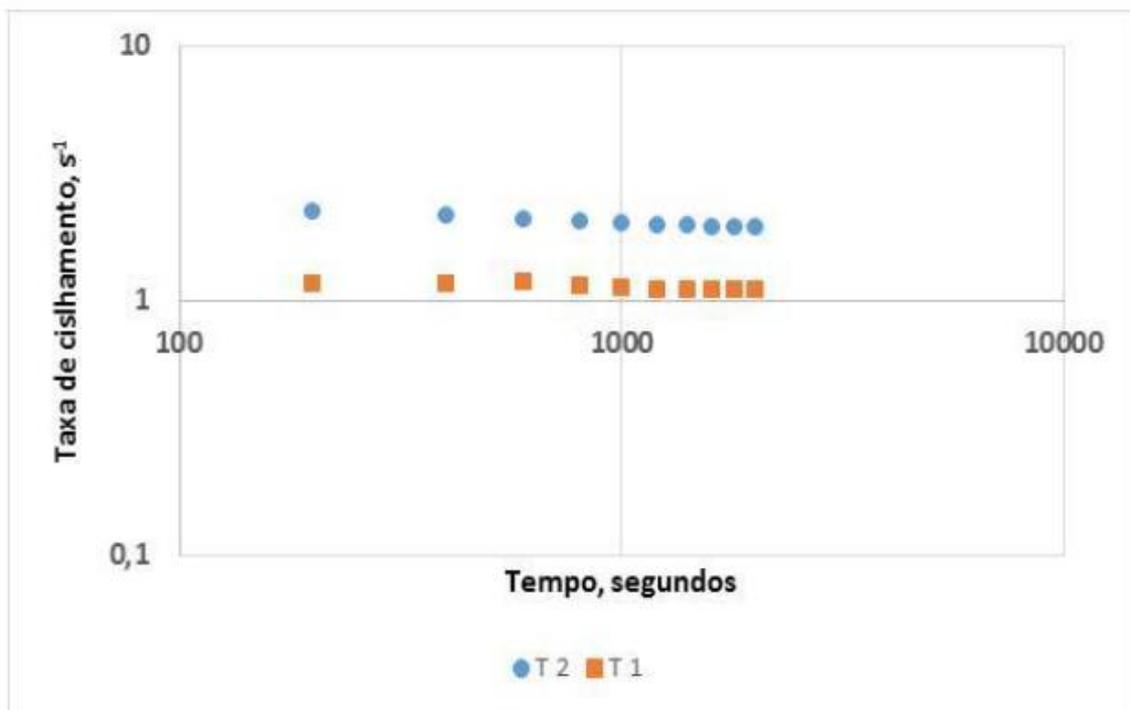


Figura 2. Variação da taxa de cisalhamento com tensão controlada de 2 Pa.

4. CONCLUSÕES

A análise reológica de duas tintas acrílicas comerciais foram avaliadas com auxílio de viscosímetro rotacional.

A tinta comercial 1 apresenta maior percentual de material inorgânico o que pode justificar o seu preço ser maior em relação a tinta 2.

A viscosidade a baixas taxas de deformação são aproximadamente iguais para as duas tintas, porém em altas taxas o alto teor de carga eleva a viscosidade da tinta 1.

O modelo da Lei das Potências respondeu ajustou plenamente aos pontos experimentais.

A tinta 2 apresenta maior valor de índice das potenciais em relação a tinta 1.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ e CNPq pelo apoio.

6. REFERÊNCIAS

Naccache, M.F. (2018) “determination of yielding stress”, IV Brazilian Conference on Rheology, São Leopoldo, RS, vol 1. 10.

SCHRAMM, G. (2006), *Reologia e reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos*, Artliber São Paulo.

Silveira, C. A (1991) “Uso do Viscosímetro Brookfield em Determinações Reológicas” *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. Vol.1. Nov/Dez.

RHEOLOGICAL EVALUATION OF COMMERCIAL ACRYLIC PAINT

Abstract. In this work the rheological properties of two acrylic paints widely used in the national market were evaluated. The selection of acrylic paints was based on price, color, odor and gloss. Initially, the values of ash and solids supplied by the manufacturers were compared with those obtained in the laboratory. The use of ANOVA statistical analysis was fundamental for the understanding of the differences found in the measurements. There was no significant variation between the solids contents of the two paints. However, the average value of the ash content was significantly different. The paint cataloged as paint 1, has higher price, higher percentage of inorganic loads and higher viscosity at high deformation rates. No change was observed at low shear rates, which indicates that for paint spraying and evaporation applications there is no difference between the two paints. However, for spray applications, high deformation rates, the paint 2 is more indicated because it presents a lower shear stress.