PARTE I

INTRODUÇÃO, POLÍMEROS E RESINAS

Introdução, história e composição básica

JORGE M. R. FAZENDA FRANCISCO D. DINIZ



| Introdução | 4 |
|---------------------------------|--|
| | 4 |
| Complexidade | 5 |
| História | 7 |
| Arte pré-histórica | 7 |
| Os primeiros materiais egípcios | 7 |
| | 7 |
| | 8 |
| Materiais dos índios americanos | 8 |
| A Europa Medieval | 8 |
| • | 8 |
| | 9 |
| Desenvolvimento no século XX | 9 |
| | História Arte pré-histórica Os primeiros materiais egípcios O Período Clássico A arte no Oriente Materiais dos índios americanos A Europa Medieval A Renascença na Europa A Revolução Industrial |

| 3 | Composição básica Introdução Componentes básicos | 9 9 9 |
|---|--|-------------|
| 4 | Referências bibliográficas | 10 |

4 ______ TINTAS _____

I INTRODUÇÃO

IMPORTÂNCIA

Talvez uma das formas mais felizes de expressar a importância das tintas, no contexto da realidade atual, tenha sido a descrita por Marco Wismar, vice-presidente da PPG Industries, Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento – Tintas e Resinas, no *Chemical and Engineering News* de fevereiro de 1984:

"O valor da tecnologia de tintas e vernizes tem sido altamente subestimado em todos os sentidos; a grande maioria das pessoas que não esteja de alguma forma relacionada com tintas e correlatos, seguramente não se dá conta de que esta tecnologia envolve muitas ciências tais como: química orgânica e inorgânica, química dos polímeros, eletroquímica, química de superfície, físico-química, química dos colóides, etc. O porte da indústria de tintas no mundo ocidental é de US\$ 22 bilhões. Nós protegemos e embelezamos casas e edifícios, carros, eletrodomésticos, além de uma variedade imensa de produtos industriais.

Sob o binômio custo-benefício, as tintas constituem provavelmente o produto industrial mais efetivo no nosso mundo. Por exemplo, uma tinta com espessura de 75 μm representa somente 0,8% do valor total de um carro médio e ainda assim o protege da corrosão, provê cor e aspecto 'glamuroso'. Uma tinta com a espessura de um décimo de um fio de cabelo humano protege a lata de alimento da corrosão, mantém o sabor, embeleza a lata, tudo a custo não superior a 0,4% do custo total de venda ao consumidor da lata com seu conteúdo."

O mercado brasileiro de tintas para revestimentos apresentou no ano de 2008 os seguintes números:

- Fabricantes: cerca de 300, espalhados por todo o País
- Empregados diretos: 17 mil
- Faturamento total 2008: US\$ 2,95 bilhões
- Volume produzido 2008: 1,13 bilhões de litros
- Capacidade instalada: aproximadamente 1,4 bilhões de litros

As Tabelas 1.1 e 1.2 apresentam os volumes produzidos e seus respectivos valores de faturamento anualmente desde 1999 até 2008 por segmento de mercado.

Tabela I.I Produção/vendas (milhões de litros)

| | 3 / | Ponintura | Automotriz | Indústria | |
|------|-------------|----------------------|------------|-----------|-------|
| Ano | Imobiliária | Repintura automotriz | original | geral | Total |
| 2008 | 864 | 49 | 48 | 171 | 1.132 |
| 2007 | 800 | 45 | 42 | 158 | 1.045 |
| 2006 | 741 | 40 | 40 | 147 | 968 |
| 2005 | 722 | 40 | 39 | 141 | 942 |
| 2004 | 701 | 37 | 37 | 138 | 913 |
| 2003 | 662 | 34 | 31 | 133 | 860 |
| 2002 | 663 | 33 | 30 | 131 | 857 |
| 2001 | 654 | 32 | 30 | 127 | 843 |
| 2000 | 653 | 30 | 28 | 119 | 830 |
| 1999 | 641 | 30 | 22 | 108 | 801 |

Fonte: ABRAFATI.

Tabela 1.2 Faturamento anual (milhões de dólares americanos)

| Ano | Imobiliária | Repintura automotriz | Automotriz original | Indústria geral | Total |
|------|-------------|-------------------------|------------------------|--------------------|-------|
| 2008 | 1.741 | 263 | 219 | 728 | 2.951 |
| 2007 | 1.448 | 223 | 171 | 600 | 2.442 |
| 2006 | 1.206 | 191 | 152 | 501 | 2.050 |
| 2005 | 1.110 | 180 | 135 | 455 | 1.880 |
| 2004 | 888 | 139 | 107 | 366 | 1.500 |
| 2003 | 792 | 119 | 79 | 330 | 1.320 |
| 2002 | 672 | 101 | 67 | 280 | 1.120 |
| 2001 | 837 | 128 | 90 | 350 | 1.405 |
| 2000 | 910 | 140 | 90 | 380 | 1.520 |
| 1999 | 891 | 135 | 85 | 328 | 1.439 |

Fonte: ABRAFATI.

Embora estes números coloquem o Brasil entre os cinco maiores países ocidentais produtores de tintas, o consumo *per capita* de 5,2 litros continua a ser um dos mais baixos, conforme mostra a Figura 1.1.

O Brasil representa, pois, um grande mercado potencial de tintas e correlatas, já que existem grandes possibilidades de crescimento no seu consumo $per\ capita$. Historicamente, esse crescimento tem sido superior ao crescimento do PIB $per\ capita$.

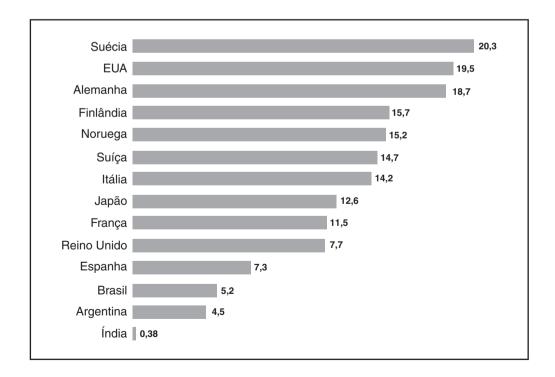


Figura 1.1 Consumo de tintas no ano de 2005 (litros per capita

COMPLEXIDADE

A complexidade da indústria de tintas advém de uma série de fatores que podem ser de natureza tecnológica, comercial e/ou administrativa.

O elevado número de matérias-primas, isto é, de produtos que realmente participam da composição das tintas e vernizes, é um fator de complexidade. Um produtor de tintas que atue na maioria dos mercados de revestimentos necessita de 750 a 1.000 diferentes matérias-primas; parte delas é usada para fabricar produtos intermediários, destacando-se entre eles as resinas e emulsões. Uma fórmula típica de um esmalte sintético de secagem ao ar contém em torno de 10 componentes (matérias-primas e intermediários); porém, se forem levadas em conta as matérias-primas necessárias para a obtenção desses intermediarmos, o número total de matérias-primas que participa da composição subirá para cerca de 30.

A evolução constante das indústrias química e petroquímica resulta no aparecimento de novas matérias-primas, algumas das quais responsáveis por verdadeiras revoluções tecnológicas na indústria de tintas. É, pois, importante que as novas matérias-primas sejam estudadas cuidadosamente, no sentido de se determinar o seu potencial de uso na indústria das tintas.

A diversidade de mercados a atingir é outro importante fator de complexidade, já que a indústria de tintas tem de atendê-los no que se refere às exigências particulares de cada um. Pode-se afirmar que as tintas estão presentes em cada parte que constitui o PIB de um país, e existe uma competitividade constante por parte de outros produtos industriais como substitutos de tintas: papel, tecidos, plásticos, etc.

A tecnologia de aplicação das tintas e vernizes está em constante evolução numa forma permanentemente sintonizada com o próprio desenvolvimento das tintas. Em outras palavras, sendo a aplicação uma etapa importante do processo industrial do revestimento de uma certa superfície, existe sempre a preocupação de se pesquisar novas formas de aplicação, de tal forma a aumentar a produtividade desta operação e simultaneamente melhorar a qualidade do revestimento. O aparecimento de novas técnicas de aplicação demanda profundas modificações na tecnologia das tintas, havendo, por vezes, a necessidade de desenvolvimento de novas formas tecnológicas.

Quando se pensa em aplicação, logo vem à nossa mente a forma de cura da tinta. Entende-se por cura a última etapa do processo industrial de uma tinta, que ocorre após a aplicação, através de importantes fenômenos químicos e físicos; é durante a cura que ocorre a formação da película protetora sobre a superfície, evidenciando-se, então, todas as propriedades desejadas da tinta; na maioria dos casos, a cura é conseqüência de reações químicas que transformam a estrutura polimérica linear em estrutura polimérica tridimensional. A formação de película através da simples evaporação dos solventes é menos comum e ocorre em casos especiais, como por exemplo nas lacas.

O processo de cura de uma tinta é, pois, um fator de complexidade devido, entre outros, aos seguintes aspectos:

- a) O processo de cura faz parte integrante do desenvolvimento de uma tinta; em outras palavras, quando do desenvolvimento de uma tinta deve sempre ser levada em consideração a forma pela qual vai ser curada.
- b) Os processos de cura estão em constante desenvolvimento, tanto por parte do produtor de tintas quanto por parte do fabricante do equipamento de cura; a cura por radiação ultravioleta constitui um exemplo de integração entre a indústria de tintas e a de fabricação do equipamento; por um lado, a tinta necessita ter uma composição que permita a ocorrência da cura quando submetida, após a aplicação, à ação da radiação ultravioleta e, por outro lado, o equipamento de cura tem de fornecer a radiação adequada.

É importante frisar que os processos de aplicação e de cura são realizados pelo usuário e constituem a última e mais importante etapa de industrialização de uma tinta; isto significa que o fabricante de tintas entrega ao usuário um produto incompleto sob o ponto de vista da industrialização, porém, com todas as condições potenciais para que essas operações ocorram de forma adequada e previamente estabelecida. Este aspecto torna a tinta um produto ímpar entre os diferentes produtos industriais, já que estes, em sua grande maioria, são fornecidos ao usuário num grau completo de industrialização.

A necessidade de proteger o meio ambiente tem sido um fator importante no desenvolvimento tecnológico das tintas; nos últimos anos têm sido alcançados impressionantes progressos, que têm permitido diminuir consideravelmente a emissão de solventes orgânicos quando da aplicação e cura das tintas; são exemplos:

- A substituição dos sistemas à base de solventes orgânicos por sistemas aquosos.
- Desenvolvimento de tintas em pó e de cura por radiação.
- Desenvolvimento dos denominados sistemas de altos sólidos.
- Redução ou eliminação de produtos considerados tóxicos na composição das tintas.

Por todas estas razões, a indústria de tintas e vernizes está em processo constante de desenvolvimento e, com certeza, num futuro próximo, existirão novas formas tecnológicas de tintas, em uma extrapolação do que tem ocorrido durante as últimas décadas.

2 HISTÓRIA

Por muitos séculos, as tintas foram empregadas pelo seu aspecto estético. Mais tarde, quando introduzidas em países do norte da América e da Europa, em que as condições climáticas eram mais severas, o aspecto proteção ganhou maior importância. Sua utilização nas áreas de higiene e iluminação é resultado da ciência e da mecânica modernas. Por essa razão, descreveremos primeiramente a história e o desenvolvimento dos revestimentos através dos tempos até atingirmos a moderna tecnologia.

ARTE PRÉ-HISTÓRICA

Os arqueólogos têm descoberto desenhos em cavernas e gravuras sobre rochas que datam de antes da última Era Glacial. Alguns desses desenhos foram feitos em monocromia, com óxidos de ferro naturais ou ocre vermelho. Outros artistas paleolíticos usavam um conjunto de materiais que consistia de cal, carvão, ocre vermelho ou amarelo e terra verde. A técnica empregada era simples, pois as cores eram preparadas com os próprios dedos e algumas vezes prensadas entre pedras. Naturalmente estes desenhos não possuíam nenhuma durabilidade a não ser em ambientes favoráveis (como os das cavernas).

Os melhores espécimes foram achados em Altamira, Espanha, em que um desmoronamento, provavelmente no final da última Era Glacial, havia selado uma caverna por milhares de anos. Os trabalhos de duas escolas daquela época foram ali encontrados, e constatou-se que haviam sido desenhados por duas raças distintas. (Se essas raças eram capazes de se comunicar entre si, nós podemos imaginar sua conversação. Seus argumentos, provavelmente, não diferiam muito dos nossos quando discutimos o que chamamos Arte Moderna. A técnica desses artistas ainda é empregada em desenhos feitos com os dedos e em trabalhos com aquarelas).

Descobertas no deserto da Líbia revelaram um tipo de desenho que seria utilizado muitos anos depois pelos egípcios. Ele teria dado origem ao sistema de hieróglifos dos egípcios e, depois, ao alfabeto fenício. Este tipo de desenho e sua técnica, de uma forma geral, ainda são empregados por várias tribos do centro da África. No oriente, o homem desenvolveu lápis coloridos com propósitos decorativos por volta de 4000 a.C., feitos pela mistura de pigmentos com caulim.

OS PRIMEIROS MATERIAIS EGÍPCIOS

O clima seco do Egito não servia como estímulo para o desenvolvimento de revestimentos protetores, exceto para os navios. Entretanto, os egípcios são exemplo nas artes decorativas, utilizadas em pinturas de paredes, sarcófagos ou em papiros manuscritos, os quais pertencem à Arte Egípcia do período de 8000 a 5800 a.C. Foi durante esse período que surgiram os primeiros pigmentos sintéticos, embora algumas das primeiras cores egípcias fossem derivadas de solo natural. O que hoje é conhecido como Azul do Egito era composto de óxido de cálcio, alumina, sílica, resíduos de soda e óxidos de cobre. Era preparado segundo o método de Vitruvius, arquiteto e engenheiro romano, pela calcinação de uma mistura de areia, soda e cobre. Este pigmento tornou-se um importante item de exportação durante os anos posteriores. As cores naturais incluíam ocres vermelho e amarelo, hematita, calcário amarelo, ouro em folha, malaquita (carbonato básico de cobre), carvão, negro de fumo e gesso natural. Os egípcios também desenvolveram um pigmento orgânico, formado por uma base preparada com uma planta da região misturada com gesso natural. Os egípcios empregavam goma arábica, clara e gema de ovos, gelatina e cera de abelha tratada como preparos para seus veículos (ligantes). Piches e bálsamos naturais eram usados como revestimento protetor para seus navios.

Reporta-se ainda que a trincha e a espátula eram usadas em suas aplicações. Os retratos eram feitos com cera ou mistura de cera e resina natural, a qual podia ser facilmente aplicada naquelas condições climáticas.

O PERÍODO CLÁSSICO

Os materiais utilizados pelos gregos e romanos eram similares àqueles empregados pelos egípcios. Cola e albumina de ovo eram usados como ligantes.

Além dos pigmentos comuns aos egípcios, os romanos conheciam outros artificiais, tais como: chumbo branco (alvaiade), litargírio, zarcão, óxido amarelo de chumbo, verdete e ossos escuros. Pigmentos orgânicos oriundos de madeira, plantas e suas misturas com argila e mel eram bastante comuns. O piche era utilizado, durante esse período, para vedação de seus navios e sua mistura com cera, para o fundo dos mesmos. Resinas e óleos eram empregados apenas como linimentos.

Não há nenhuma indicação do uso de vernizes nos escritos desse período, exceto um material à base de betume. Muitas das pinturas de Pompéia foram preparadas com massa de óxido de cálcio por artesãos comuns, e a maioria das paredes, pintadas em monocromia. Os romanos haviam perdido o espírito artístico dos gregos, que em vão tentavam copiar. Duas escolas de arte existiam, entretanto: uma impressionista e uma realista.

A civilização bizantina usava albumina de ovo, o que acarretou o tradicional uso deste ligante pelos italianos durante o século XIV.

A ARTE NO ORIENTE

A técnica de suspender pigmentos em água, com ou sem ligante, era muito comum desde os primórdios da Europa Renascentista, adquirida através dos italianos. A mesma prática prevalecia nas decorações das antigas cavernas do Oriente.

Os persas utilizavam goma arábica como ligante e os chineses, uma cola fraca com o mesmo propósito. Na Índia, as tintas eram aplicadas com estiletes e trincha, e os lápis de cor eram feitos com arroz cozido.

Tanto os antigos chineses quanto os japoneses utilizavam uma série de pigmentos para a preparação de suas cores, tais como azurita, carbonato básico de cobre, malaquita, azul ultramarino, zarcão (vermelho de chumbo), litargírio, caulim, negro de fumo, pó de ouro e outros, provenientes de plantas da região. Muitos desses pigmentos, quando misturados com um ligante adequado, geralmente goma arábica, serviam como pintura sobre finas porcelanas, preparadas pela notável arte oriental.

MATERIAIS DOS ÍNDIOS AMERICANOS

Os índios americanos e os da costa oeste do Canadá usavam carvão vegetal como pigmento preto para suas canoas e outro tipo de carvão para sua pintura facial. Utilizavam também negro de fumo natural, grafite e lignita em pó, como pigmentos negros. Para a cor branca, usavam diatomita retirada do fundo de alguns lagos ou de ossos calcinados de animais silvestres. Os vermelhos eram obtidos a partir da calcinação do ocre amarelo ou torrefação do fungo das pináceas, e os amarelos consistiam do amarelo ocre ou de fungos das pináceas; os azuis e verdes eram preparados do carbonato de cobre e peziza (material proveniente de um fungo que cresce nos restos em decomposição de algumas madeiras). Os ligantes empregados pelos índios eram ovos de salmão ou óleo de peixe. A banha de carneiro era usada como ligante para seus cosméticos.

Os Maias, na América Central, também possuíam sua maneira própria de preparar revestimentos. Seus pincéis eram feitos de penas ou plumagem de pássaros e nas melhores pinturas eram adicionados ovos de faisão.

Muitas dessas pinturas tinham excelente durabilidade.

A EUROPA MEDIEVAL

Os manuscritos são a principal fonte de informação sobre tintas e vernizes usados durante a Era Medieval na Europa. Aetius, um médico escritor do século VI, foi um dos primeiros a sugerir o uso de óleos para vernizes. O manuscrito de Lucas, da catedral do mesmo nome, escrito muitos anos depois, indica que o uso de cera e cola era um bom ligante para revestimentos. Teophilus, um monge do século XI, fez a primeira descrição sobre a preparação de um verniz óleo-resinoso, com base no cozimento de uma resina natural com óleo de linhaça. Albumina de ovo era ainda um ligante tradicional entre os principais artistas desse período, inclusive no século XIV.

A RENASCENÇA NA EUROPA

Após a Renascença, cresceu o interesse pela utilização de óleos. Durante esse período, cada artista era seu próprio fabricante de pigmentos e veículos. Vernizes à base de breu e óleo de linhaça foram descritos

por Cennino Cennini, por volta do século XV, e alguns desses manuscritos estão preservados até hoje no Vaticano e em Florença.

Artistas como Rembrandt e Cuyp, pintores holandeses do século XVII, usavam como ligantes vernizes óleo-resinosos. Leonardo da Vinci, arquiteto, engenheiro, cientista e artista italiano do século XVI, também empregava um veículo similar, substituindo os vernizes naturais por óleos. Petitot de Génova foi um dos primeiros a sugerir, em 1644, que os secantes possuíam valor prático nas tintas, embora o efeito dos secantes sobre óleos vegetais tenha sido mencionado por Galen já no século II, e por Marcellus durante o século IV. Naquele período, os óleos eram purificados pelo cozimento com água, e os secantes usados como agentes desidratantes. O fato de o sulfato de cobre promover propriedades secativas devia-se, provavelmente, às impurezas que continha.

A REVOLUÇÃO INDUSTRIAL

Watin, em 1773, foi o primeiro a descrever tecnicamente a indústria de tintas e vernizes como a conhecemos hoje. Copal e âmbar eram as principais resinas durante a época da Revolução Americana. As resinas e óleos eram fermentados antes da incorporação, para purificá-los. Terpenteno era empregado como diluente e os pigmentos eram moídos com uma grande pedra de forma cilíndrica.

As primeiras fábricas de verniz foram estabelecidas na Inglaterra, em 1790; na França, em 1820; na Alemanha, em 1830 e na Áustria, em 1843. Mas a Grã-Bretanha e a Holanda foram as primeiras a produzir vernizes com técnicas mais apuradas. J. Wilson Neil, em 1833, foi o primeiro a fornecer detalhes para a produção de verniz. Um dos produtos por ele descritos era fabricado numa proporção de oito libras de resina para dois a três galões de óleo de linhaça.

Por muitos séculos, a formulação de uma tinta foi uma arte sigilosa, cuidadosamente guardada e passada de geração a geração. Como as tintas eram preparadas em quantidades pequenas, utilizando-se moinhos arcaicos e métodos de misturas manuais e trabalhosos, elas eram caras e apenas disponíveis para um pequeno segmento mais abastado da sociedade.

Com o surgimento da indústria de tintas e vernizes no século XIX, os revestimentos orgânicos ganharam, evidentemente, maior difusão popular.

DESENVOLVIMENTO NO SÉCULO XX

Como a maioria das ciências, a indústria de tintas e vernizes, que tinha sofrido pequenas alterações ao longo do tempo, sentiu o tremendo impacto científico e tecnológico surgido no século XX. Novos pigmentos, melhoria dos óleos secativos, resinas celulósicas e sintéticas e uma grande variedade de agentes modificantes começaram a fluir dos laboratórios especializados e das linhas de produção industriais, transformando-se na base de uma corrente infindável de novos revestimentos orgânicos.

O advento de emulsões aquosas e tintas com base em soluções aquosas proporcionaram uma outra dimensão para a variedade, utilização e complexidade no campo das tintas.

Muitos desses materiais e produtos serão abordados a seguir, de modo a proporcionar um melhor estudo e compreensão por parte dos leitores deste livro.

3 COMPOSIÇÃO BÁSICA

INTRODUÇÃO

Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida ein película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies.

COMPONENTES BÁSICOS

Os componentes básicos da tinta são:

Resina

Resina é a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmentos. A resina também denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado. Assim, por exemplo, temos as tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, etc.

Todas levam o nome da resina básica que as compõe. Serão vistos, adiante, os mais variados tipos de resina utilizados nas formulações de tintas e vernizes.

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

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.

Pigmento

Material sólido finamente dividido, insolúvel no meio. Utilizado para conferir cor, opacidade, certas características de resistência e outros efeitos.

São divididos em pigmentos coloridos (conferem cor), não coloridos e anticorrosivos (conferem proteção aos metais).

O índice de refração (I.R.) está diretamente relacionado ao poder de cobertura (propriedade da tinta de cobrir o substrato), sendo que os pigmentos coloridos devem possuir I.R. superior a 1,5 (I.R. médio das resinas utilizadas em tintas). As cargas possuem I.R. iguais ou ligeiramente superiores a 1,5 sendo, portanto, transparentes ou quase transparentes.

Aditivo

Ingrediente que, adicionado às tintas, proporciona características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades. Utilizado para auxiliar nas diversas fases de fabricação e conferir características necessárias à aplicação.

Existe uma variedade enorme de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes, a saber: secantes, anti-sedimentantes, niveladores, antipele, antiespumante, dispersantes, etc.

Solvente

Líquido volátil, geralmente de baixo ponto de ebulição, utilizado nas tintas e correlatos para dissolver a resina. São classificados em: solventes ativos ou verdadeiros, latentes e inativos.

Cada um desses componentes básicos será pormenorizadamente estudado nos capítulos subsequentes.

4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

| ABRAFATI | Associação Brasileira | da Fabricante de | Tintas. Disponível em: |
|----------|-----------------------|------------------|------------------------|
|----------|-----------------------|------------------|------------------------|

<www.abrafati.com.br>. Acesso em: 01.03.2009.

MATTIELO, J.J. Protective and Decorative Coatings – v. I, John Wiley & Sons,

Nova York, 1946.

ROBERTS, A.G. Organic Coatings – Properties, Selection and Use – United States

Department of Commerce, Washington D.C., 1968.