

Bruno Miguel Alegria Garrido

Síntese e caracterização de partículas
submicrométricas de carbonato de cálcio
para aplicação em tintas decorativas

Fevereiro de 2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Bruno Miguel Alegria Garrido

Síntese e caracterização de partículas
submicrométricas de carbonato de cálcio
para aplicação em tintas decorativas

Master Thesis in the scientific area of Chemical
Engineering, supervised by Professor Doctor Luísa Durães
and co-supervisor Doctor Luís Pedroso and submitted to the
Department of Chemical Engineering, Faculty of Science and
Technology, University of Coimbra

Trabalho orientado por:

Professora Doutora Luísa Durães

Doutor Luís Pedroso

Instituições:

CIEPQPF - - Research Centre for Chemical Processes
Engineering and Forest Products, Department of Chemical
Engineering, Faculty of Sciences and Technology of the
University of Coimbra



- Omya Comital- Soure

Coimbra

2013



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Fotografia da capa: Imagem do carbonato de cálcio pré moído obtida por SEM com ampliação x5000.

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho apenas foi possível graças ao contributo prestado por algumas pessoas e aos meios que me foram disponibilizados.

Desde logo agradeço aos meus orientadores, Doutor Luís Pedroso e Professora Doutora Luísa Durães. Ao Doutor Luís Pedroso agradeço todo o conhecimento partilhado, quer relacionado com a temática deste trabalho, quer com o mundo empresarial e o exercício da profissão. À Professora Doutora Luísa Durães, agradeço por acompanhar o meu trabalho e por ajudar no enriquecimento do mesmo. O seu apoio, motivação e paciência foram uma constante ao longo deste trabalho.

Um agradecimento à Omya Comital, pelos meios que me foram disponibilizados, e aos seus colaboradores pela forma como me receberam e pelo conhecimento transmitido. Foi-me dada a oportunidade de adquirir imenso conhecimento.

Um agradecimento especial à Telma Matias por todo o apoio, disponibilidade e boa disposição, que foram sem dúvida factores essenciais à elaboração deste trabalho.

Agradeço a todos os meus amigos pela ajuda prestada em momentos de maior desânimo ou cansaço, mas sobretudo pela paciência e motivação que me deram.

Agradeço à minha família pelo esforço e motivação incondicionais imprescindíveis para a realização desta dissertação, assim como para todo o meu percurso académico.

A todos um muito obrigado!

ABSTRACT

The purpose of this work was the production of the calcium carbonate submicrometric's particles with a similar particle size of the TiO_2 , which is used as pigment on white decorative paint.

Afterwards, these particles were applied on a paint formulation, replacing a pigment (TiO_2) portion, to evaluate its influence on the optical properties of the paint.

Three methods have been tested: wet milling of calcium carbonate, synthesis via solid state method and precipitation in microemulsion.

In regard of the wet milling, it was determined that the concentration of dispersant required is 1,7 % wt and a milling period of 120 min with a stirring speed of 1000 rpm is also required. The particles obtained by this method have shown a D_{V50} of 0,645 μm , with an irregular shape typical from a milling process.

With synthesis via solid state method, it was obtained the worst results regarding particle size. It was obtained a D_{V50} of 4,55 μm and it was verified the existence of small size particles, resulting from dry milling in a balls mill.

Regarding the synthesis of precipitation in microemulsion, the results obtained were better using the molar ratio $\text{CaCl}_2 / \text{Na}_2\text{CO}_3$ (R) of 2, molar ratio Water/surfactant (W) of 12,75 and molar ratio water/oil (S) of 2,75. The particles have shown D_{V50} of 0,453 μm and a closer granulometric distribution to the TiO_2 's granulometry. The obtained particles by precipitation in microemulsion are mostly formed by vaterite. With the purposed of optimizing the particles, it was evaluated the influence of the W , S , R ratios, realising that the W 's decrease causes a decrease of the particles's granulometry and the increase of the W 's value leads to a reduction of the microemulsion's stability.

The S ratio do not have a significant influence on particles size, because the limit of the microemulsion's stability is not reached. The increase of the R value leads to significant reduction on particles agregatte's volume, because when the CaCO_3 's formation reaction occurs the original reaction is faster, and retrains the aggregate's formation, specially on the CaCl_2 micelles.

Generally, the wet milling process has proved to be more efficient on submicrometrics particles's production. This happens because the precipitation in microemulsion method

was limited by the microemulsion's stability and has the tendency to form particle aggregation, which compromises their application on paint's formulation.

Regarding the particles's application obtained by wet milling in paint, the results showed that is possible to replace at least 6 % of the pigment's mass on the paint formulation without compromising their opacity, because the CaCO_3 particles cause a better spatial distribution of the pigment's particles on the paint film. With a replacement's percentage equal or higher than 10% of the TiO_2 , the opacity was reduced due to the fact that refractive index of the CaCO_3 's particles is close to refractive index of the blinder.

On wet scrubber resistance test, it was shown that the TiO_2 replacement by the calcium carbonate particles milled, causes a reduction of the paint's resistance to the wet scrubber, due to the lower connection degree existing between the CaCO_3 and the blinder. In relation to paint's gloss, it wasn't proved the influence of the particles' presence, obtaining a value of 3 gloss units at all inks analyzed, being these classified as *mate* paints.

RESUMO

Este trabalho teve como objectivo a produção de partículas submicrométricas de carbonato de cálcio com granulometria semelhante à granulometria do dióxido de titânio usado como pigmento em tintas decorativas brancas. De seguida procedeu-se à aplicação destas partículas numa formulação de tinta, de forma a avaliar a sua influência nas propriedades ópticas da mesma, quando se substitui parte do pigmento (dióxido de titânio) pelas partículas de carbonato de cálcio.

Foram testados três métodos: moagem de carbonato de cálcio por via húmida, síntese química por reacção de precursores em estado sólido e precipitação em micro-emulsão. Em relação à moagem por via húmida, determinou-se que a concentração de dispersante necessária é de 1,7 % (m/m) seco e um tempo de moagem de 120 minutos com uma velocidade de agitação de 1000 rpm. As partículas obtidas por este método apresentam um D_{V50} de 0,645 μm , com irregularidades de forma típicas de um processo de moagem.

Com método de reacção de precursores em estado sólido, obtiveram-se os piores resultados em termos de granulometria de partículas. Obteve-se um D_{V50} de 4,55 μm , e além disso verificou-se a existência de partículas de pequena dimensão resultantes da moagem a seco num moinho de bolas.

Relativamente ao método de síntese de precipitação em micro-emulsão, os melhores resultados foram obtidos utilizando o rácio molar $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (R) de 2, rácio molar água/surfactante (W) de 12,75 e o rácio molar água/óleo (S) de 2,75. As partículas apresentaram um D_{V50} de 0,453 μm e uma distribuição granulométrica mais estreita do que a granulometria do dióxido de titânio. As partículas obtidas por precipitação em micro-emulsão são constituídas maioritariamente por vaterite. De forma a otimizar a granulometria das partículas por este método, avaliou-se a influência dos parâmetros W , S e R , verificando-se que a diminuição de W provoca uma diminuição da granulometria das partículas, o aumento do valor de W conduz a uma redução de estabilidade das micro-emulsões. O parâmetro S não influencia significativamente a granulometria das partículas, desde que não se atinja o limite de estabilidade das micro-emulsões. O aumento do valor de R provoca uma redução significativa no volume de agregados de partículas, porque quando a reacção de formação do carbonato de cálcio ocorre

preferencialmente nas micelas de cloreto de cálcio, esta é mais rápida, e limita a formação de agregados.

De um modo geral, o processo de moagem mostrou-se mais eficaz na produção de partículas submicrométricas, porque o método de precipitação em micro-emulsão é limitado pela estabilidade das micro-emulsões, tem tendência a formar agregados de partículas de grande dimensão, que comprometem a sua aplicação na formulação de tinta, e um custo elevado de reagentes.

Relativamente à aplicação das partículas obtidas por moagem por via húmida em tinta de base aquosa, verificou-se que é possível substituir pelo menos 6 % da massa de pigmento na formulação de tinta sem comprometer a sua opacidade, porque as partículas de carbonato de cálcio provocam uma melhor distribuição espacial das partículas de pigmento no filme de tinta. Com uma percentagem de substituição igual ou superior a 10 % da massa do dióxido de titânio a opacidade é reduzida devido ao índice de refração das partículas de carbonato de cálcio ser próximo do índice de refração do ligante.

No teste de resistência à esfrega húmida, verificou-se que a substituição do dióxido de titânio pelas partículas de carbonato de cálcio moídas causa uma redução da resistência da tinta à esfrega húmida, devido ao menor grau de ligação existente entre o carbonato de cálcio e resina. Em relação ao brilho das tintas, não se verificou influência da presença das partículas, obtendo-se um valor de 3 unidades de brilho em todas as tintas analisadas, sendo estas classificadas com tintas mate.

ÍNDICE

Agradecimentos	i
Abstract.....	iii
Resumo	v
Índice	vii
Índice de figuras	ix
Índice de tabelas	xi
1– Introdução.....	1
1.1 – Objectivo	1
1.2 – Tintas decorativas.....	1
1.3 – Constituintes principais de tinta	3
1.4 – Propriedades das tintas	6
2 – Síntese de partículas	13
2.1 – Moagem por via húmida	13
2.2 – Síntese química	17
2.2.1 – reacção de precursores em estado sólido	17
2.2.2 – Precipitação em micro-emulsão	17
3 – Parte Experimental	20
3.1 – Moagem por via húmida	20
3.2 – Síntese química	21
3.2.1 – reacção em estado sólido	21
3.2.2 – Precipitação em micro-emulsão	21
3.3 – Análise das partículas de carbonato de cálcio.....	22
3.4 – Teste às partículas obtidas pelo processo de moagem por via húmida	26
3.5 – Formulação de tinta.....	27
3.6 – Teste às tintas	28

4 – Discussão de resultados	33
4.1 – Moagem por via húmida	33
4.2 – Síntese química	41
4.2.1 – Reacção em estado sólido	41
4.2.2 – Precipitação em micro-emulsão	44
4.3 – Comparação dos métodos de síntese	53
4.4 – Testes às tintas	55
5 – Conclusão	62
6 – Trabalho futuro	64
7 – Bibliografia	65
Anexo I	67
A – Determinação da resistência à esfrega húmida da tinta	67
B – Determinação do poder de cobertura e opacidade da tinta	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Pintura rupestre (retirada de [1]).	2
Figura 2 – A – Reflexão pelo filme; B – Reflexão pelo pigmento; C – Absorção pelo pigmento; D – Refracção pelos pigmentos; E – Reflexão pelo substrato	4
Figura 3 – Sistema de coordenadas CIE Lab (retirado de [2]).	4
Figura 4 – Classificação do comportamento reológico de alguns fluidos (retirado de [3]).	11
Figura 5 – Principais formas de tensão a que as partículas estão sujeitas durante a moagem: A-compressão, B- atrito, C- impacto.	13
Figura 6 – Esquema do moinho de atrito.	14
Figura 7 – Diagrama de fases da micro-emulsão água/OAT/isooctano	19
Figura 8 – Princípio de funcionamento do <i>Mastersizer 3000</i> (retirado de [4]).	24
Figura 9 – Diferenças fenomenológica entre a teoria de Fraunhofer e teoria de Mie (retirado de [5]).	24
Figura 10 – Distribuições granulométricas de partículas obtidas no ensaio 3 por precipitação em micro-emulsão, realizadas com a teoria de Mie com diferentes índices de absorção, e com a teoria de Fraunhofer.	25
Figura 11 – Evolução do diâmetro médio de partículas no tempo.	33
Figura 12 – Influência da concentração de dispersante na viscosidade da suspensão.	35
Figura 13 – Micrografia de SEM de carbonato de cálcio pré-moído.	36
Figura 14 – Micrografia de SEM de carbonato de cálcio pré-moído.	36
Figura 15 – Micrografia de SEM das partículas de carbonato de cálcio obtidas por moagem por via húmida.	37
Figura 16 – Micrografia de SEM das partículas de carbonato de cálcio obtidas por moagem por via húmida.	37
Figura 17 – Distribuição granulométrica das partículas de dióxido de titânio e de carbonato de cálcio obtidas por moagem.	38
Figura 18 – Espectro de FTIR de carbonato de cálcio moído.	39
Figura 19 – Difractograma de raios-X do carbonato de cálcio moído.	40
Figura 20 – Distribuição granulométrica das partículas de dióxido de titânio e de carbonato de cálcio sintetizado por reacção em estado sólido.	41

Figura 21 – Micrografia de SEM de carbonato de cálcio obtido através da reacção em estado sólido.	42
Figura 22 – Micrografia de SEM de carbonato de cálcio obtido através da reacção em estado sólido.	43
Figura 23 – Espectro de FTIR de carbonato de cálcio obtido por reacção em estado sólido.	43
Figura 24 – Difractograma de raio-X do carbonato de cálcio obtido pela reacção em estado sólido.	44
Figura 25 – Distribuições granulométricas dos ensaios 1,2 e 3 de precipitação de CaCO ₃ em micro-emulsão.	46
Figura 26 – Distribuições granulométricas dos ensaios 4, 5 e 6 de precipitação de CaCO ₃ em micro-emulsão.	47
Figura 27 – Distribuições granulométricas dos ensaios 7, 8 e 9 de precipitação de CaCO ₃ em micro-emulsão.	48
Figura 28 – Distribuições granulométricas dos ensaios 10,11 e 12 de precipitação de CaCO ₃ em micro-emulsão.	49
Figura 29 – Micrografias de SEM de carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.	51
Figura 30 – Micrografias de SEM de carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.	51
Figura 31 – Micrografia de um agregado de partículas de carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.	52
Figura 32 – Espectro de FTIR de carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.	52
Figura 33 – Difractograma de raio-X do carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.	53
Figura 34 – Distribuições granulométricas das partículas de carbonato de cálcio obtidas pelos métodos de síntese utilizados.	54
Figura 35 – Resultados obtidos no teste de esfrega húmida.	59
Figura 36 – Relação linear entre a razão de contraste e o rendimento de aplicação para a tinta padrão.	59
Figura 37 – Opacidade das tintas para um rendimento de aplicação de 20 m ² /L.	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de tinta segundo o brilho especular (retirado da norma 2813:2001).....	7
Tabela 2 – Poder de cobertura relativo para diferentes cargas e pigmentos (retirado de Koleske, 1995).....	9
Tabela 3 – Dados relativos ao processo de moagem.....	21
Tabela 4 – Formulação de tinta.....	27
Tabela 5 – Evolução da viscosidade da suspensão da moagem com a concentração de dispersante adicionado.....	34
Tabela 6 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas do TiO_2 e $CaCO_3$ moído.....	38
Tabela 7 – Quantificação de parâmetros das partículas de carbonato de cálcio moídas.....	40
Tabela 8 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas do TiO_2 e do $CaCO_3$ obtido por reacção em estado sólido.....	42
Tabela 9 – Quantidades de reagentes em cada ensaio e os respectivos parâmetros <i>W</i> , <i>R</i> e <i>S</i>	45
Tabela 10 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas dos ensaios 1, 2 e 3 de precipitação de $CaCO_3$ em micro-emulsão.....	47
Tabela 11 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas dos ensaios 4, 5 e 6 de precipitação de $CaCO_3$ em micro-emulsão.....	48
Tabela 12 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas dos ensaios 7, 8 e 9 de precipitação de $CaCO_3$ em micro-emulsão.....	49
Tabela 13 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas dos ensaios 10, 11 e 12 de precipitação de $CaCO_3$ em micro-emulsão.....	50
Tabela 14 – Quantidades utilizadas na formulação da base da tinta.....	55
Tabela 15 – Formulações das tintas de teste.....	56
Tabela 16 – Resultados da medição de pH, teor de sólidos, viscosidades e massa volúmica das tintas formuladas.....	56
Tabela 17 – Resultados obtidos para a medição da cor das tintas na zona branca dos cartões revestidos com 100 μm de espessura.....	57
Tabela 18 – Resultados obtidos pela medição do brilho nos cartões revestidos de 100 μm de espessura, com o auxílio do medidor de brilho.....	57
Tabela 19 – Resultados obtidos no teste de esfrega húmida.....	58

Tabela 20 – Valores calculados por interpolação linear para um rendimento de aplicação de 20 m ² /L e para uma razão de contraste de 0,98.	60
Tabela 21 – Resultados e medições da determinação da densidade do filme de tinta seco.	68
Tabela 22 – Resultados e medições do teste de resistência à esfrega húmida.....	69
Tabela 23 – Resultados da determinação do poder de cobertura e opacidade da tinta...	70

1– INTRODUÇÃO

1.1 - *Objectivo*

Este trabalho tem como objectivo produzir partículas de carbonato de cálcio com tamanho submicrométrico, para aplicação em tintas decorativas. Pretende-se obter estas partículas por duas formas distintas: moagem por via húmida e por síntese química.

A etapa seguinte consiste em aplicar as partículas sintetizadas numa formulação de tinta e avaliar as suas propriedades de desempenho, principalmente o efeito destas partículas na opacidade do filme de tinta produzido.

Com a redução da granulometria do carbonato de cálcio pretende-se melhorar a distribuição do pigmento no filme de tinta, uma vez que as partículas de carbonato de cálcio submicrométricas vão ocupar o espaço livre entre as partículas de pigmento. Por outro lado partículas com diâmetro médio inferior a 300 nanómetros as partículas deixam de oferecer resistência á passagem da luz pelo filme de tinta, diminuindo assim a opacidade.

A substituição do pigmento, neste caso dióxido de titânio, por partículas de carbonato de cálcio prende-se com o facto do carbonato de cálcio ser uma matéria-prima com preço muito inferior ao preço do pigmento, possibilitando assim reduzir o custo de produção de tinta.

1.2 - *Tintas decorativas*

Tinta é definida como sendo uma composição líquida, liquidificável ou pasta, que depois de aplicada em camada fina sobre o substrato, se converte num filme sólido opaco (Kroschwitz e Howe-Grant, 1996).

As primeiras referências da utilização de tinta para fins decorativos pelos seres humanos remontam à época da pré-história. Estes vestígios podem ser observados em pinturas

rupestres, que retratavam episódios de caça, nas paredes das grutas que utilizavam como locais de convívio ou culto - figura 1.



Figura 1 – Pintura rupestre (retirada de [1]).

A utilização de tinta pode ter diversos objectivos, tais como protecção de superfícies, decoração, identificação, ou para ocultar irregularidades de superfícies. Existem tintas de diversas características consoante o objectivo de aplicação, no entanto este estudo foca-se só em tintas decorativas.

As tintas apresentam-se sobre a forma de líquido ou pó e são aplicadas em superfícies através de diferentes métodos e equipamentos, em camadas de diferentes espessuras, formando um filme aderente à superfície, que endurece ao longo do tempo.

As tintas podem ser classificadas como tintas com base aquosa, em que a água é utilizada como solvente maioritário, ou tintas com base em solventes orgânicos. As tintas com base aquosa têm como vantagens apresentarem menor risco de inflamabilidade, menores emissões de VOC's (compostos orgânicos voláteis) e baixa toxicidade; por outro lado, as tintas com base em solventes orgânicos apresentam melhores características de adesão e resistência às condições climatéricas (Talbert,2007).

A formação do filme de tinta pode ocorrer de diferentes formas. No caso de revestimentos de base aquosa, dá-se a evaporação do solvente, maioritariamente água, e em revestimentos em pó ocorre um processo de fusão. Para revestimentos líquidos, a sua conversão para um filme não pegajoso pode dar-se também por reacção química entre os componentes reactivos do mesmo, podendo esta reacção ser iniciada por fornecimento de energia, calor ou radiação, após aplicação (Talbert, 2007).

1.3 – Constituintes principais de tinta

Os principais constituintes de uma tinta são: *ligante, solvente, pigmentos, cargas minerais, e aditivos.*

Resina ou ligante

Os componentes sólidos de uma tinta estão dispersos num fluido de fase contínua, que é denominado de ligante ou resina.

A selecção do ligante é a etapa mais importante na formulação de uma tinta, uma vez que este elemento é o que mais afecta as características finais da tinta, influenciando também o processo de secagem do filme.

As principais características que um ligante deve possuir são: a capacidade de secar sob diversas condições ambientais, boa adesão sobre vários substratos, resistência à abrasão e lavagem e flexibilidade (Kroschwitz e Howe-Grant, 1996).

Pigmentos

Os pigmentos são partículas sólidas, praticamente insolúveis no ligante, que se encontram dispersas na tinta, e conferem cor, brilho, opacidade, durabilidade, entre outras características, às tintas (Kroschwitz e Howe-Grant, 1996).

A selecção de pigmentos envolve a análise de diversos parâmetros, destacando-se a cor e força corante:

Cor

A composição química é o factor mais importante na cor final do pigmento. A cor resulta da modificação física da luz causada pelos pigmentos, observada pelo olho humano e interpretada no cérebro.

Quando a luz interage com a tinta, esta pode transmitir, reflectir, dispersar e/ou absorver a luz, produzindo variação de cor. O fenómeno de reflexão consiste na mudança da direcção de propagação da luz quando entra em contacto com uma superfície reflectora; o fenómeno de refacção reside na mudança na direcção de uma onda ao atravessar a fronteira entre dois meios com diferentes índices de refacção da luz. O fenómeno de absorção consiste na capacidade intrínseca dos materiais para

absorver radiações com determinados comprimentos de onda (absorção selectiva) e reflectindo os restantes, resultando na cor da tinta. A figura 2 ilustra estes três fenómenos:

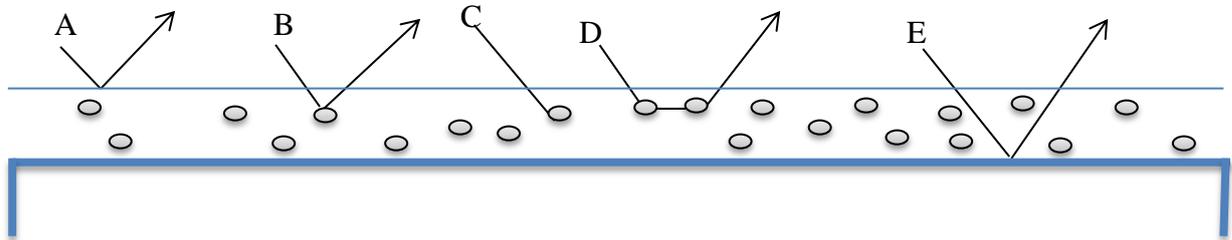


Figura 2 – A – Reflexão pelo filme; B – Reflexão pelo pigmento; C – Absorção pelo pigmento; D – Refracção pelos pigmentos; E – Reflexão pelo substrato

Assim um pigmento é vermelho porque absorve os comprimentos de onda na banda do vermelho da luz incidente e reflecte todos os outros comprimentos de onda (Talbert 2007).

O sistema CIE Lab (Comissão Internacional de Iluminação) descreve a cor através de uma representação espacial, onde a coordenada L representa a luminosidade variando entre $L^*=0$ para preto e $L^*=100$ para branco, e as coordenadas a^* e b^* descrevem a cromaticidade da amostra (url 2). A coordenada a^* representa a variação entre vermelho e verde e a coordenada b^* ilustra a variação entre o amarelo e o azul (figura 3).

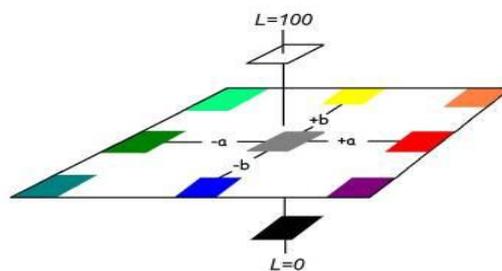


Figura 3 – Sistema de coordenadas CIE Lab (retirado de [2]).

Força corante

É a medida da capacidade do pigmento para transmitir cor, ou seja é a quantidade de pigmento necessária para se obter determinada intensidade de cor. Normalmente quanto menor a quantidade de pigmento necessária, maior a força corante deste.

Além dos pontos acima mencionados deve-se ter em conta a durabilidade e estabilidade química e térmica dos pigmentos, assim como a sua granulometria e a facilidade de dispersão das partículas.

O pigmento mais utilizado para produzir a tinta branca é o dióxido de titânio (TiO_2), uma vez que possui elevada capacidade de brilho e opacidade, sendo também conhecido pelo facto de ter boa estabilidade química e térmica (Kroschwitz e Howe-Grant, 1996).

Cargas Minerais

As cargas minerais são um tipo de pigmento especial (pigmentos auxiliares), pois em geral apresentam um índice de refração próximo do índice do ligante. Têm como principal função conferir espessura ao filme, aumentar o volume de tinta e ainda melhorar propriedades da tinta, tais como a adesão aos substratos ou a resistência ao desgaste.

As cargas minerais são por norma materiais baratos e inertes sendo as mais utilizadas o carbonato de cálcio, barita, caulino, talco entre outras.

O carbonato de cálcio apresenta a fórmula química CaCO_3 , uma massa volúmica de $2,7 \text{ g/cm}^3$, e um índice de refração de 1,59 (Gysau, 2006)

O carbonato de cálcio natural, denominado por GCC (*ground calcium carbonate*), é produzido com uma enorme variedade de tamanhos consoante a aplicação a que está destinado. Pode possuir tamanhos na ordem de alguns milímetros, útil na área da construção (gesso e reboco), ou então tamanhos na escala micrométrica, para aplicação em tintas ou na produção de papel.

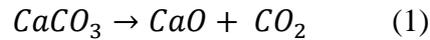
O GCC pode ser obtido de diferentes fontes geológicas, tais como o calcário, o mármore ou o giz. As formas cristalinas predominantes são a *calcite*, a *aragonite* e *vaterite* (Gysau, 2006). O processamento do GCC consiste numa série de moagens para a redução gradual do tamanho de partícula. Quando se pretende obter mineral com diâmetro médio de micrómetros a última moagem é tipicamente moagem por via húmida, e o produto final é vendido na forma de suspensão com concentração mássica de 70-75 %.

A remoção de impurezas do mineral é efectuada através de um processo de flotação, obtendo-se carbonato de cálcio com pureza de 98%.

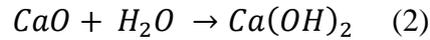
O carbonato de cálcio pode também ser obtido a partir de reacções de precipitação, adquirindo a denominação de carbonato de cálcio precipitado PCC (*precipitated*

calcium carbonate), sendo que o método mais utilizado industrialmente resume-se a três reacções: calcinação, hidratação e carbonatação descritas através de:

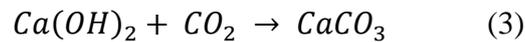
Calcinação



Hidratação



Carbonatação



As condições reaccionais determinam a distribuição e forma granulométrica do PCC (Kroschwitz e Howe-Grant, 2007).

Solventes

Os solventes têm como função manter o ligante e os pigmento bem dispersos. Os solventes possibilitam o controlo da espessura e uniformidade do filme de tinta durante a aplicação, determinando também as características de secagem da tinta, uma vez que é este componente que evapora após a aplicação da tinta, permitindo a formação do filme sólido contínuo. A selecção do solvente envolve a análise de três aspectos: compatibilidade com o ligante, taxa de evaporação e perfil toxicológico (Kroschwitz, 1996).

Aditivos

Os aditivos são componentes que embora em menor quantidade do que o ligante, pigmento e solvente, contribuem para otimizar as características finais da tinta. Estes aditivos têm funções específicas e são produtos de elevado desempenho, tendo por norma um custo elevado.

Os aditivos principais são o dispersante, que evita a aglomeração das partículas do pigmento e cargas, o biocida, que evita a contaminação da tinta por microorganismos, e o espessante, que aumenta a viscosidade da tinta (Kroschwitz e Howe-Grant, 1996).

1.4 - Propriedades das tintas

De forma a assegurar a qualidade da tinta ao longo do tempo, é imperativo analisar e quantificar determinadas características, que permitam verificar se o filme de tinta

mantém as suas propriedades durante um longo período de tempo, quando sujeito a agressões mecânicas e ambientais.

Cor e aparência

O objectivo de uma pintura é conferir cor ou protecção ao substrato, sendo este o primeiro ponto de análise da performance de uma tinta.

As tintas contêm muitos materiais com diferentes índices de reflexão, que desviam eficazmente a luz, conferindo opacidade ao filme de tinta e protegendo o substrato da luz. A análise da cor é efectuada através da análise das coordenadas do sistema CIE Lab.

Em relação à aparência, analisa-se a textura do filme de tinta verificando se existem irregularidades na superfície do filme, tais como escorrimento ou bolhas de ar, que denunciam deficiências da tinta ou da forma de aplicação da mesma.

Brilho

O brilho especular é definido pela norma EN ISO 2813:2001 como a “razão do fluxo luminoso reflectido por um objecto na direcção especular (para uma fonte e ângulo receptor especificados) pelo fluxo luminoso reflectido por um vidro de índice de refração de 1,567 na direcção especular”.

Os ângulos de recepção do fluxo luminoso mais utilizados são 20° para películas de elevado brilho, 85° para películas de baixo brilho, o ângulo de 60° para películas com valores de brilho intermédios. As tintas são classificadas quanto ao brilho segundo a tabela 1.

Tabela 1 – Classificação de tinta segundo o brilho especular (retirado da norma 2813:2001).

Designação	Ângulo de incidência	Reflectância (<i>gloss units</i>)
Brilhante	60°	≥ 60
Semi-brilhante	60°	<60
	85°	>10
Semi-mate	85°	>5
	85°	≤10
Mate	85°	≤5

A determinação do brilho de um revestimento é efectuada através de um medidor de brilho, e o revestimento é aplicado sobre um vidro de índice de refração específico e com uma determinada espessura de filme.

O brilho do filme de tinta é proporcional ao índice de refração dos seus constituintes e normalmente independente da cor.

Poder de cobertura

É uma propriedade das tintas que está associada à capacidade de ocultar a cor do substrato.

É necessário introduzir dois conceitos importantes na determinação do poder de cobertura e da opacidade.

- Razão de contraste – é a análise da luminosidade da tinta, quando é aplicada sobre uma carta de contraste, é e quantificada pela razão entre o valor de Y da zona preta e o valor de Y na zona branca da carta de contraste (Eq. 4).

$$RC = \frac{Y_{\text{preto}}}{Y_{\text{Branco}}} * 100 \quad (4)$$

- Rendimento de aplicação – é a área que é possível revestir com determinado volume de tinta, e é expresso em (m^2/l).

O poder de cobertura e opacidade do filme são conceitos interligados, pois recorrem à relação linear entre a razão de contraste e o rendimento de aplicação da tinta para a sua quantificação.

O poder de cobertura é quantificado através da determinação do rendimento de aplicação de tinta para o qual o filme apresenta uma razão de contraste de 98%. Ou seja, é a quantidade mínima de tinta a aplicar por unidade de área sob determinadas condições, capaz de encobrir o substrato por opacidade.

Os pigmentos são os responsáveis pelo poder de cobertura de uma tinta, devido ao elevado índice de refração que apresentam, sendo que as cargas também contribuem em larga escala para o aumento do poder de cobertura. Normalmente um aumento da quantidade de cargas na formulação de tinta conduz a um aumento do poder de cobertura (Gysau, 2006).

Na tabela 2 observa-se o facto do dióxido de titânio ser o pigmento mais utilizado para a produção de tinta de cor branca devido ao seu elevado índice de refração e poder de

cobertura relativamente aos restantes pigmentos e cargas. O poder de cobertura relativo, também designado por índice refractivo de Fresnell é definido por:

$$F(\%) = \frac{(n - n_m)^2}{(n + n_m)^2} * 100 \quad (5)$$

onde n é o índice refração do pigmento e n_m é o índice refração do meio (K) (Koleske, 1995).

Tabela 2 – Poder de cobertura relativo para diferentes cargas e pigmentos (retirado de Koleske, 1995).

Pigmento /carga mineral	n (índice de refração)	F(%) (poder de cobertura relativo)
Dióxido Titânio (Rutilo)	2,76	8,8
Dióxido Titânio (Anatase)	2,55	6,7
Óxido Zircónio	2,40	5,3
Sulfito Zinco	2,37	5,0
Óxido Zinco	2,02	2,2
Litopone	1,84	1,0
Sulfato Bário	1,64	0,20
Sulfato Cálcio	1,59	0,08
Carbonato Cálcio	1,57	0,05
Silicato Magnésio	1,57	0,05
Silicato Alumínio	1,55	0,03
Sílica	1,55	0,03

Opacidade

A opacidade de uma tinta pode ser definida como a propriedade do filme de tinta que permite evitar a passagem de luz através do filme, ocultando assim o substrato sobre o qual foi aplicada a tinta. Quanto maior a opacidade da tinta menor é a quantidade de luz que chega ao substrato.

A opacidade do filme resulta de fenómenos de absorção, reflexão e refração da luz visível, pelos pigmentos e cargas minerais, como ilustrado na figura 2 já apresentada, exceptuando o fenómeno representado em E que mostra o caso em que a opacidade da tinta é baixa. A opacidade de filme de tinta de cor escura advém maioritariamente do fenómeno de absorção da luz. Por outro lado, a opacidade de uma tinta de cor clara ou

branca resulta essencialmente de fenómenos de reflexão e refração múltiplas nos pigmentos e cargas (Talbert, 2007).

A opacidade pode ser quantificada através da razão de contraste medida numa carta de contraste revestida com um filme de tinta. No sistema CIE, a razão de contraste mede-se através do Y, ou seja, da luminosidade.

A razão de contraste normalmente é expressa na forma de percentagem, como descrito na equação (4), para um rendimento de aplicação de tinta de 20 m²/L. Uma razão de contraste elevada significa que muito pouca luz chegou ao substrato, apresentando o filme elevada opacidade.

Reologia

Reologia é o estudo das propriedades físicas dos fluidos que influenciam o seu transporte e quantidade de movimento, sendo que a propriedade mais estudada é a viscosidade.

Viscosidade é a propriedade usada para definir as propriedades de escoamento de um fluido, ou seja, para caracterizar a resistência ao escoamento que um fluido oferece quando se encontra sujeito a uma tensão tangencial.

Os fluidos podem ser classificados como Newtonianos, em que a viscosidade é constante e independente da tensão de corte, ou fluidos não-newtonianos em que a viscosidade depende da tensão de corte. O grupo dos fluidos não-newtonianos divide-se em: viscoelásticos, dependentes e independentes do tempo (Cosgrove, 2010).

Os fluidos viscoelásticos são caracterizados por apresentarem propriedades elásticas, recuperando em certa medida a forma inicial assim que a tensão cessa. Os fluidos em que a viscosidade é dependente do tempo dividem-se em fluidos tixotrópicos (a viscosidade diminui com o tempo de aplicação da tensão de corte, e aumenta assim que esta cessa) e fluidos reopéticos (a viscosidade aumenta com o tempo de aplicação da tensão). Os fluidos em que a viscosidade é independente do tempo classificam-se como: pseudoplásticos, dilatantes, plásticos de Bingham como ilustra a figura 4.

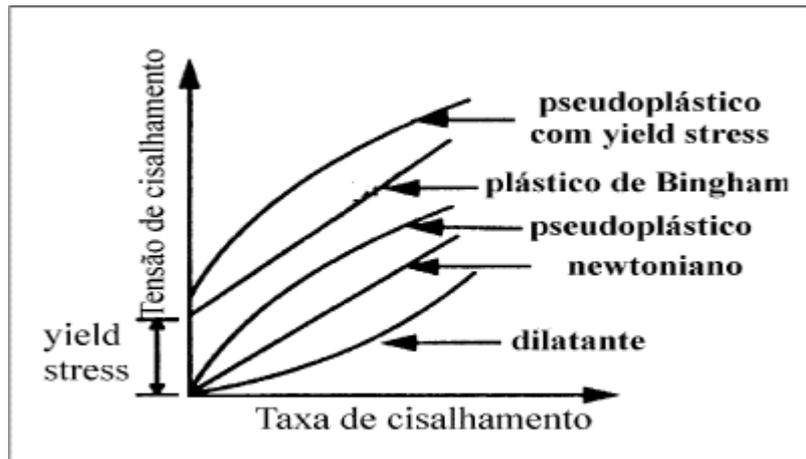


Figura 4 – Classificação do comportamento reológico de alguns fluidos (retirado de [3]).

A reologia das tintas é um parâmetro que influencia o processo de aplicação da tinta. Uma tinta deve apresentar viscosidade suficientemente alta para que não escorra do substrato e, ao mesmo tempo, uma viscosidade suficientemente baixa para que seja fácil de aplicar. Assim as tintas normalmente exibem um comportamento tixotrópico, a viscosidade diminui com a aplicação da tensão de corte e aumenta assim que esta cessa. A agitação mecânica da tinta antes da sua aplicação reduz a viscosidade para que esta seja fácil de aplicar, e assegura uma boa dispersão de pigmentos no filme formado. A reologia das tintas pode ser controlada com recurso a aditivos (Port, 2004).

Concentração de pigmento em volume (PVC)

A relação entre volume de pigmento e de ligante é conhecida como sendo a concentração de pigmentos em volume (PVC – *Pigment Volume Concentration*). O cálculo matemático do PVC é dado por:

$$PVC = \frac{V_p}{V_p + V_b} \quad (6)$$

Onde V_p é o volume total de pigmento e V_b é o volume do ligante.

Além da determinação do PVC, é útil o conhecimento do PVC crítico (CPVC), que consiste na concentração de pigmento em volume na qual o ligante ocupa todos os espaços vazios entre as partículas sólidas da tinta (pigmentos, *fillers*) no filme de tinta seco. A comparação do valor de PVC com o valor de CPVC permite auferir a qualidade

de uma tinta. Quando o valor de PVC é inferior ao CPVC significa que existe excesso de ligante e o filme de tinta apresenta-se mais brilhante, sem bolhas de ar, e com melhor resistência a elementos ambientais. Por outro lado, quando o valor de PVC é maior do que CPVC, o filme de tinta seco é composto pelo ligante, pigmento e ar, diminuindo por exemplo a resistência aos elementos ambientais (Kroschwitz, 1996).

Dispersão de pigmentos

A dispersão de pigmentos na formulação e aplicação da tinta é essencial porque só assim é possível obter um revestimento homogêneo. As partículas de pigmento e das cargas minerais têm grande tendência a aglomerar-se, sendo que é necessário misturar mecanicamente a tinta antes da aplicação. Para além disso incorporam-se aditivos na formulação da tinta que minimizam a aglomeração de partículas, como é o caso de dispersantes. A aglomeração de partículas deteriora as propriedades ópticas e de aparência da tinta (Kroschwitz e Howe-Grant, 1996).

Força, dureza e fragilidade do filme de tinta seca

Estes termos definem importantes características do filme de tinta, e reflectem a atracção existente entre as moléculas de ligante e os restantes elementos de uma tinta.

Quanto maior for o grau de atracção entre o ligante e os restantes componentes da tinta, mais duro e forte será o filme seco, capaz de resistir à flexão, alongamento e impacto. Por outro lado, o filme deve possuir alguma elasticidade, uma vez que as superfícies onde é aplicada a tinta, podem sofrer fenómenos de dilatação e compressão provocados pela temperatura.

O grau de atracção entre o ligante e os restantes elementos da tinta pode ser controlado através da natureza do ligante ou com recurso a aditivos.

2 – SÍNTESE DE PARTÍCULAS

Para a produção de partículas de carbonato de cálcio com granulometria sub-micrométrica vão ser abordadas uma técnica de *botton down* e uma de *botton up*. Isto é, na estratégia *botton down* parte-se de partículas de maiores dimensões e obtém-se partículas mais pequenas através de um processo de moagem por via húmida; por outro lado, na estratégia *botton up* constroem-se as partículas a partir dos seus elementos, sendo que para isso recorre-se à recção de precursores em estado sólido e ao método de micro-emulsões, em que ocorre a precipitação do carbonato de cálcio.

2.1 – Moagem por via húmida

O objectivo do processo de moagem é a redução de tamanho das partículas de um material sólido. O tamanho e forma das partículas têm uma influência decisiva nas propriedades e comportamento dos materiais ao longo do processo de fabrico, como por exemplo no comportamento reológico das suspensões, ou em diversas aplicações como é o caso das cargas minerais com aplicações na área das tintas e revestimentos.

Os processos de moagem são caracterizados por um enorme consumo energético e pela baixa eficiência na conversão de energia; apenas 5% do consumo energético é utilizado para a redução efectiva do tamanho das partículas, justificando assim os investimentos feitos na optimização destes processos.

O processo de moagem por via húmida apresenta como vantagens face à moagem a seco o facto de se obterem partículas com granulometria mais uniforme, e a minimização do efeito de aglomeração das partículas.

Durante o processo de moagem, a redução de tamanho de partículas pode ocorrer por três formas distintas: compressão, atrito ou por impacto, como esquematizado na figura 5.

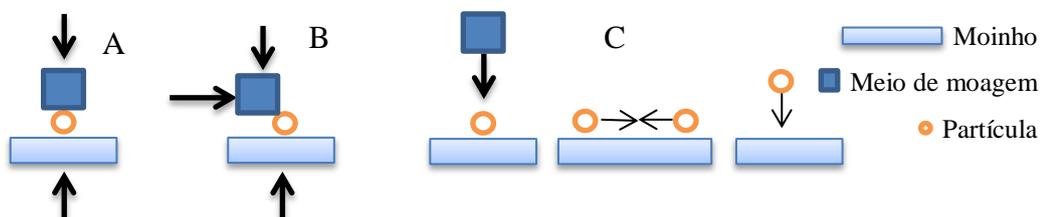


Figura 5 – Principais formas de tensão a que as partículas estão sujeitas durante a moagem: A-compressão, B- atrito, C- impacto.

A dureza/fragilidade do material a moer deve ser analisada de modo a seleccionar o processo e meio de moagem mais eficaz.

Actualmente existem diversas formas de moinhos que podem efectuar moagens em seco ou em húmido, com diversas formas de agitação. Como exemplos têm-se o moinho de bolas planetário em que o corpo do moinho roda fornecendo movimento ao meio de moagem no interior, ou moinho de atrito em que a agitação é promovida através de um agitador mecânico.

O moinho utilizado ao longo deste estudo é idêntico ao da figura 6 diferindo apenas no facto de não possuir camisa de arrefecimento.

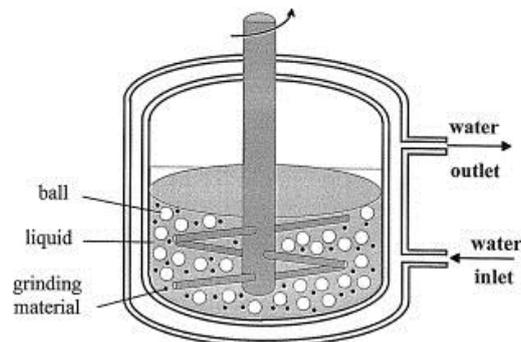


Figura 6 – Esquema do moinho de atrito

De forma a compreender o funcionamento da moagem por via húmida deve-se analisar diversos parâmetros desde as características físicas e operacionais do moinho até às características intrínsecas do material a moer.

- **Parâmetros do moinho**

Os parâmetros relativos às características físicas do moinho que importa realçar são a geometria da câmara de moagem e do agitador, assim como o material de revestimento da câmara e agitador. No caso da geometria, esta afecta o movimento dentro do moinho, já no caso do revestimento este pode causar contaminação da suspensão pois o material sofre grande desgaste durante o processo de moagem (Balaz, 2008).

- **Parâmetros de operação do moinho**

A eficiência da moagem húmida está relacionada com o número de colisões entre as esferas e as partículas e a sua intensidade. Assim dentro dos parâmetros operacionais do moinho deve-se levar em conta também as propriedades da suspensão.

Propriedades da suspensão

Relativamente às propriedades da suspensão é importante o controlo da viscosidade durante o processo de moagem, uma vez que a eficiência de moagem diminui com o aumento de viscosidade da suspensão. Este aumento de viscosidade provoca uma redução de movimento das esferas de moagem no seio da suspensão, reduzindo assim o número de colisões destas com as partículas a moer.

A alteração do comportamento reológico da suspensão é resultado da aglomeração e agregação de partículas, originadas pelas forças inter-particulares tais como forças de Van der Waals e interações electrostáticas. A viscosidade da suspensão aumenta com a redução do diâmetro de partículas devido ao aumento da área de superfície específica das mesmas.

De modo a controlar a viscosidade da suspensão e aglomeração de partículas, recorre-se frequentemente a dispersantes que diminuem drasticamente a viscosidade da suspensão, permitindo assim a moagem com concentração mássica de sólidos que pode atingir 80 %. Uma escolha adequada do dispersante e da sua concentração durante o processo de moagem por via húmida pode traduzir-se numa melhoria significativa do rendimento da moagem.

Para além da concentração de dispersante, a concentração mássica de sólidos na suspensão afecta directamente a viscosidade de suspensão, mas a moagem torna-se mais eficiente consoante aumenta a concentração de sólidos. Este parâmetro é importante do ponto de vista da eficiência do moinho.

A concentração de sólidos contribui em grande parte para a viscosidade da suspensão, porque aumenta a interacção entre partículas, sendo que se deve controlar a quantidade de água que se perde no processo de moagem devido ao aumento da temperatura, de modo a manter a concentração de sólidos e a viscosidade da suspensão constantes.

Uma suspensão com elevado teor de sólidos e bem dispersos, pode conduzir a poupanças significativas ao nível de consumo energético durante a moagem e transporte subsequente (He, 2007).

Velocidade de agitação

Este parâmetro é importante porque afecta o número e a intensidade de colisões entre as esferas e as partículas. Por norma um aumento da velocidade de rotação do moinho provoca uma redução no tempo de moagem.

Tamanho das esferas

A selecção do tamanho das esferas é efectuada em função da granulometria desejada no produto final.

A produção de nanopartículas é normalmente favorecida por meios de moagem fina, sendo que a partir de certos diâmetros muito pequenos a movimentação das esferas no seio da suspensão é drasticamente reduzida.

Razão volumétrica entre esferas e suspensão

Este parâmetro tem grande influência na eficiência da moagem por via húmida, e permite otimizar o número de choques entre partículas e esferas. O número e eficiência de choque são favorecidos com uma razão elevada. Neste parâmetro devemos ter em consideração que o volume de suspensão deve ocupar todo o volume livre entre as esferas, maximizando assim o contacto entre as esferas e as partículas e minimizando os choques entre esferas (Balaz, 2008).

No caso da moagem descontínua este parâmetro pode ser facilmente controlado, uma vez que o volume livre pode ser estimado pela diferença entre a densidade aparente e real das esferas, não sendo assim no caso de moagem contínua.

- **Parâmetros do mineral**

É importante analisar as características do mineral a moer pois estas determinam o tipo e a concentração de dispersante a empregar no processo. O tamanho e forma de partículas influenciam a eficiência de dispersão do dispersante. Antes de recorrer a moagem por via húmida, normalmente efectua-se uma pré-moagem, por exemplo com recurso a um moinho de martelos.

Por fim deve-se analisar a dureza do mineral de modo a escolher o tipo de material que vai constituir as esferas.

2.2 – Síntese química

A produção de partículas de carbonato de cálcio com tamanho submicrométrico vai ser realizada por dois métodos: 1- reacção de precursores em estado sólido e 2- precipitação em micro-emulsão.

2.2.1 – Reacção de precursores em estado sólido

A síntese por reacção de precursores em estado sólido é um método simples, podendo ser uma alternativa aos processos de síntese de carbonato de cálcio convencionais.

Este método baseia-se na decomposição térmica dos precursores em seco numa atmosfera de ar. A selecção da temperatura de reacção, e dos precursores são os factores chave deste método. No caso deste estudo os precursores utilizados são o nitrato de cálcio e ácido ftálico, e a temperatura de reacção é de 550°C (Dadkhah, 2012)

2.2.2 – Precipitação em micro-emulsão

Para a produção de partículas de carbonato de cálcio com tamanho submicrométrico recorreu-se à técnica de precipitação em micro-emulsão, de forma a controlar a dimensão das partículas produzidas. O processo de precipitação de carbonato de cálcio tradicionalmente utilizado na indústria produz partículas com diâmetro numa gama micrométrica, o que não se enquadra nos objectivos deste trabalho.

Uma emulsão é um sistema heterogéneo constituído por, pelo menos, um líquido imiscível dispersado em outro na forma de gotas (micelas). As emulsões podem ser classificadas com base no tamanho das micelas em macro-emulsões, em que as micelas possuem tamanho superior a 0,1µm, ou micro-emulsões, em que as micelas têm tamanho inferior a 0,1µm.

As micro-emulsões são mais estáveis que as macro-emulsões uma vez que requerem uma concentração maior de surfactante, e relativamente ao aspecto físico estas são transparentes ou pelo menos translúcidas.

Outra classificação possível para as emulsões é relativa ao componente que forma a fase dispersa. Denomina-se por emulsão de óleo em água (O/W), quando a fase contínua é água, e emulsão água em óleo (W/O) quando a fase contínua é o óleo.

De modo a controlar a estabilidade das emulsões recorre-se a surfactantes, que diminuem a tensão interfacial e evitam a coalescência das micelas. Um surfactante é um composto anfifílico, isto é, apresenta duas partes distintas, uma lipofílica – cauda – que possui afinidade com a fase oleosa devido ao facto de ser apolar, e outra parte hidrofílica – cabeça – com afinidade com a fase aquosa devido a polaridade que apresenta (Cosgrove, 2010).

A técnica de precipitação de carbonato de cálcio em micro-emulsões apresenta diversas vantagens face a outras formas de síntese de partículas submicrométricas, uma vez que esta não requer um controlo rigoroso da pressão ou temperatura, é fácil de manipular e não requer equipamento complexo. Este método de síntese consiste sucintamente em preparar duas micro-emulsões em que as soluções reagentes estão na fase dispersa, juntando-as de seguida de modo que ocorra reacção nas micelas, neste caso a precipitação de carbonato de cálcio.

A granulometria das partículas produzidas pode ser controlada através da constituição das micro-emulsões. Para isso recorre-se aos seguintes rácios:

- W – Rácio molar água/surfactante;
- S – Rácio molar água/óleo;
- R – Rácio molar entre as soluções reagentes ($\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$);

Além destes parâmetros é necessário introduzir um aditivo de forma evitar a aglomeração das partículas, este aditivo é adicionado à micro-emulsão mais estável.

De forma a analisar a estabilidade das micro-emulsões, apresenta-se o digrama de fases para este estudo concreto na figura 7. O óleo utilizado neste método é o isoctano, o surfactante é o AOT (*sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate*), e a água é substituída pelas soluções aquosas de carbonato de sódio e cloreto de cálcio na zona de estabilidade. Os pontos assinalados no diagrama de fases referem-se a composições específicas utilizadas para o estudo da estabilidade das micro-emulsões (Tai, 2008).

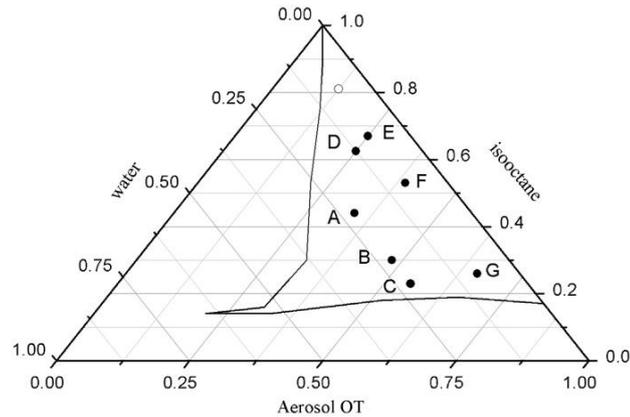


Figura 7 – Diagrama de fases da micro-emulsão água/OAT/isooctano .

A concentração das soluções interfere com a estabilidade da micro-emulsão, sendo que para uma elevada percentagem mássica da fase aquosa (22% wt) a concentração das soluções limite é 0,2 M para a solução de cloreto de cálcio e 0,5 M para a solução de carbonato de sódio.

A micro-emulsão com solução de carbonato de sódio é mais estável do que com solução de cloreto de cálcio. Isto pode ser explicado pela neutralização dos iões Na^+ e Ca^{2+} dissociados com a parte polar do surfactante. A neutralização dos iões provoca uma diminuição das forças de repulsão entre a parte polar do surfactante, conduzindo a uma separação de fases na emulsão, e conseqüentemente diminui a estabilidade desta. A capacidade de neutralização do ião Ca^{2+} é superior á do ião Na^+ , justificando assim a diferença de concentrações limite das soluções aquosas no sistema de micro-emulsão (Tai, 2008).

A reacção de precipitação que ocorre, resume-se a :



3 – PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrevem-se todos os métodos e procedimentos realizados ao longo deste trabalho.

A primeira etapa do trabalho consistiu em produzir partículas de carbonato de cálcio com diâmetro médio semelhante ao diâmetro do pigmento (dióxido de titânio) por três vias distintas: 1- moagem por via húmida num moinho de bolas agitado, 2-síntese através de precipitação recorrendo à técnica de micro-emulsão e 3-reacção de precursores em estado sólido.

Após a síntese das partículas de carbonato de cálcio efectuou-se a caracterização destas, analisando a sua granulometria, forma, cor, brilho e absorção de óleo.

O último estágio deste trabalho constou da formulação da tinta com as partículas de CaCO_3 produzidas por moagem por via húmida em substituição de parte do dióxido de titânio, e análise do seu desempenho avaliando a influência destas partículas nas propriedades ópticas da tinta, principalmente a opacidade.

3.1 – Moagem por via húmida

O material utilizado para a moagem do carbonato de cálcio foi um moinho com agitador mecânico de inox, esferas de moagem de com diâmetros compreendidos entre 0,75 mm e 1,5 mm, uma balança de secagem *Mettler Toledo LT16* para controlo do teor de sólidos da suspensão, o *Sedigraph III* da *Micrometrics®* para as análises granulométricas e viscosímetro de rotativo de *Brookfield®*, modelo *Dv-II* para a medição da viscosidade da suspensão. O dispersante utilizado foi dispersante de acrilato de sódio e o carbonato de cálcio pré-moído.

O processo de moagem consistiu em preparar uma suspensão de carbonato de cálcio e dispersante com um teor de sólidos de 70%, juntar com a massa de esferas e agitar durante duas horas com uma velocidade de 1000 rpm. A tabela 3 ilustra alguns dados relativos aos ensaios de moagem.

Tabela 3 – Dados relativos ao processo de moagem.

% m/m da suspensão	70	Massa de esferas (kg)	3
% m/m de dispersante	42	Massa volúmica aparente das esferas (g/cm ³)	2,1
Velocidade de agitação (rpm)	1000	Massa volúmica real das esferas (g/cm ³)	3,7

Para que os resultados desta moagem fossem reprodutíveis, foi necessário determinar dois parâmetros: o tempo de moagem e a concentração de dispersante necessária.

Para determinar o tempo de moagem, efectuaram-se análises granulométricas à suspensão durante a moagem, em intervalos de tempo sucessivos, adicionando dispersante e água de modo a manter o teor de sólidos próximo de 70% e a viscosidade da suspensão o mais baixa possível.

A determinação da concentração de dispersante necessária à moagem foi conseguida através da medição da viscosidade da suspensão no fim da moagem. Realizaram-se várias moagens mantendo, tanto quanto possível, constantes todas as variáveis do processo, exceptuando a concentração de dispersante, e medindo no final a viscosidade da suspensão e o diâmetro médio das partículas.

3.2 – Síntese química

3.2.1 – Reacção em estado sólido

Os reagentes utilizados neste método de síntese foram o nitrado de cálcio tetra hidratado ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99% puro) e o ácido ftálico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, 99,5% puro) fornecidos pela Sigma Aldrich e utilizados sem qualquer tipo de purificação adicional.

O método de síntese consistiu em juntar e moer num cadinho o nitrato de cálcio e o ácido ftálico numa razão molar de 1:2. De seguida, colocou-se a mistura na mufla durante 4 horas a uma temperatura de 550°C, e por fim moeu-se a amostra num moinho de bola laboratorial de modo a desfazer os agregados de partículas.

3.2.2 – Precipitação em micro-emulsão

O método de síntese por micro-emulsão utilizou como reagentes o cloreto de cálcio (CaCl_2 , 96% puro), o carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 98% puro), o trifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 98% puro) utilizado como aditivo, o isoctano (C_8H_{18} , 99% puro), o

surfactante AOT (*sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate*, 98% puro) e etanol, fornecidos pela Sigma Aldrich.

Este método de síntese pode ser dividido em três etapas: 1- preparação das micro-emulsões, 2- precipitação do carbonato de cálcio, e 3- separação e lavagem das partículas.

- 1- A etapa de preparação das micro-emulsões iniciou-se com a preparação das soluções aquosas de cloreto de cálcio e de carbonato de sódio com uma concentração de 0,2 M. O trifosfato de sódio foi dissolvido na solução de carbonato de sódio. De seguida, misturam-se em dois copos as quantidades de isoctano, de surfactante e de solução aquosa para cada micro-emulsão de acordo com a tabela 9 apresentada no capítulo seguinte, e agitou-se durante 2 h. No final do período de agitação, as micro-emulsões devem apresentar-se transparentes.
- 2- A precipitação do carbonato de cálcio ocorreu através da mistura das duas microemulsões e agitação durante 3 h, apresentando-se a suspensão final com uma cor branca translúcida.
- 3- A etapa de separação e lavagem das partículas consistiu em centrifugar a suspensão a uma velocidade de 8000 rpm durante 10 minutos. De seguida, decantou-se o líquido, e dispersaram-se as partículas numa solução de etanol/água, com uma razão volumétrica de 80/20 usando ultra-sons durante 5 minutos. Depois voltou-se a centrifugar a suspensão com uma velocidade de 8000rpm durante 10 minutos. A lavagem das partículas com a solução de etanol/água foi realizada duas vezes de modo a retirar todo o isoctano e sais formados durante a precipitação. O último passo consistiu em dispersar as partículas lavadas em etanol, e seca-las a 120 °C durante 3 h.

3.3 - Análise das partículas de carbonato de cálcio

- **Composição química das partículas**

De forma a verificar se as partículas produzidas através de síntese química correspondem ao carbonato de cálcio, recorreu-se a espectroscopia de infravermelhos (FTIR) e a difracção de raios-X (XRD).

O princípio de funcionamento do FTIR baseia-se no facto das ligações químicas das substâncias possuírem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a grupos químicos específicos. A frequência de vibração de uma ligação química depende da massa dos átomos que a constituem e da força da ligação em causa.

Os resultados são expressos num gráfico de % de transmitância em função do número de onda (espectro). A identificação das substâncias é feita através da identificação dos picos do espectro que identificam as ligações existentes na amostra.

As análises foram realizadas em modo ATR, no espectrofotómetro - *Jasco FT/IR -4200*, com uma resolução de 4cm^{-1} , e gama de números de onda analisada foi de 550 a 4000cm^{-1} . As amostras foram previamente secas a 60°C durante 24 h.

A difracção de raios-X fornece informação da estrutura cristalina que compõe a amostra.

As amostras foram analisadas num difractómetro, *Philips®* modelo *X'Pert- MPD*, pertencente Instituto Pedro Nunes. Este difractómetro permite efectuar análises em incidência convencional θ - 2θ . A tensão de aceleração utilizada na análise foi de 40 kV e a intensidade de corrente de 35mA. O anticátodo usado foi de cobalto com comprimentos de onda $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ de 0,178896 e 0,179285 nm, respectivamente. A gama de ângulos varrida foi de 20 a 100° , com uma passo de $0,025^\circ$ e um tempo de aquisição de 1 seg.

- **Análise granulométrica**

A análise granulométrica das partículas foi realizada em dois equipamentos distintos. O *Sedigraph III* foi utilizado para monitorizar a evolução do tamanho das partículas ao longo da moagem por via húmida, devido à disponibilidade no local. Por outro lado, o *Masterziser 3000* foi utilizado para as restantes análises.

O *Sedigraph III*, da *Micromeritics®*, mede a velocidade de sedimentação das partículas por difracção de raios - X num meio de dispersão com propriedades conhecidas, e permite calcular o diâmetro de partícula com base na lei de Stokes.

O *Mastersizer 3000*, da Malvern®, recorre à dispersão de um laser para a determinação de granulometria de partículas. Isto é, mede ângulos de dispersão/difracção do raio laser, que são depois relacionados com o diâmetro da partícula.

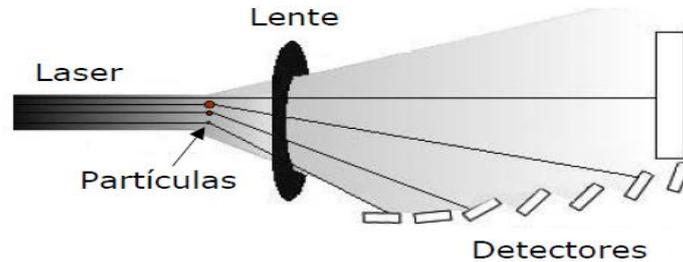


Figura 8 – Princípio de funcionamento do *Mastersizer 3000*(retirado de [4]).

O cálculo do diâmetro de partícula é efectuado através de modelos matemáticos. Os mais comumente utilizados são a teoria de Fraunhofer, que considera apenas a luz difractada pela superfície das partículas ou seja, assume que estas são opacas, e a teoria de Mie, que leva em consideração que luz pode mudar de direcção no interior da partícula (refracção) como ilustrado na figura 8. A teoria de Fraunhofer não avalia com rigor as partículas com menor dimensão (menor que 4λ , λ - comprimento de onda do laser). Por outro lado, a teoria de Mie necessita do conhecimento dos índices de refração e de absorção do material a analisar. A figura 10 ilustra as diferenças entre as teorias de Mie e de Fraunhofer, e a influência do índice de absorção das partículas na teoria de Mie.

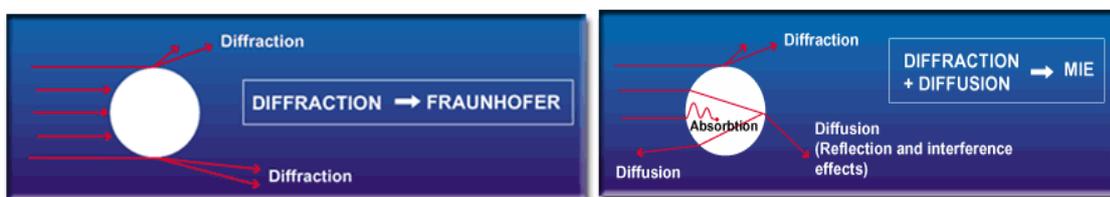


Figura 9 – Diferenças fenomenológica entre a teoria de Fraunhofer e teoria de Mie (retirado de [5]).

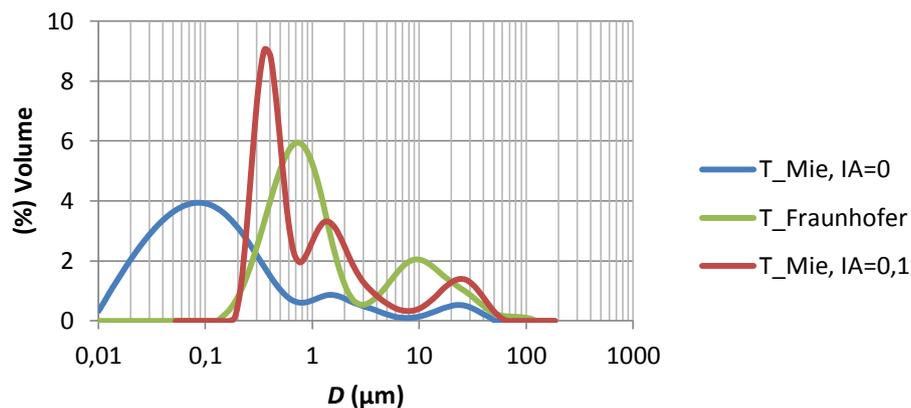


Figura 10 – Distribuições granulométricas de partículas obtidas no ensaio 3 por precipitação em micro-emulsão, realizadas com a teoria de Mie com diferentes índices de absorção, e com a teoria de Fraunhofer.

Analisando as distribuições granulométricas da figura 10 com as micrografias apresentadas no capítulo seguinte verifica-se que a teoria de Mie com índice de absorção de 0,1 fornece uma distribuição mais próxima da realidade.

Ambos os equipamentos referidos requerem uma preparação prévia da amostra. A amostra é adicionada a um meio dispersor (solução de pirofosfato de sódio a 0,1% wt), e sujeita a agitação por ultra-sons durante 4 minutos, garantindo que a amostra está bem dispersa.

Os resultados são apresentados por uma curva cumulativa em forma de S, de percentagem mássica ou volumétrica em função do diâmetro de partícula. Outra forma de representar a análise granulométrica consiste numa curva de frequências, que apresenta normalmente uma forma de sino (distribuição normal), no caso de uma distribuição unimodal.

As distribuições granulométricas são caracterizadas em termos de parâmetros médios como o d_{90} , d_{50} , d_{10} e d_{98} (*top-cut*) pesados em massa ou volume.

- **Observação microscópica**

Para além do tamanho de partícula, é importante analisar a sua forma e a existência de aglomerados de partículas. Para isso recorreu-se ao microscópio electrónico de varrimento, comumente designado por SEM (*scanning electron microscopy*).

O princípio de funcionamento deste microscópio consiste em bombardear a amostra com um feixe de electrões, e analisar depois a emissão de electrões secundários por

parte da mesma. Este fluxo electrónico origina a imagem da superfície ou partículas da amostra.

As amostras foram previamente revestidas com ouro por PVD (*poder vapour deposition*) durante 30 s para aumentar a condutividade, e analisadas no microscópio *JOEL ISM- 5310* com voltagem de 15 ou 20kV de voltagem para a aceleração de feixe de electrões.

3.4 – Teste às partículas obtidas pelo processo de moagem por via húmida

Após a síntese de partículas é necessário proceder à avaliação de alguns parâmetros/características que afectam as propriedades da tinta, tais como a cor, pH e o teor de sólidos da suspensão.

- **Cor**

A determinação da cor das partículas foi realizada no espectrofotómetro – *Datacolor SF600*.

A preparação da amostra de partículas para análise da cor consistiu na secagem da suspensão proveniente da moagem por via húmida, sendo depois as partículas comprimidas num molde de forma a obter uma pastilha que vai ser analisada pelo espectrofotómetro.

A análise da cor foi realizada com o iluminante padrão D_{65} e observador de referência a 10° .

- **pH**

O pH da carga mineral deve ser analisado, uma vez que este parâmetro afecta directamente a interacção entre os constituintes da tinta. Este foi quantificado directamente com o medidor de pH *827 pH lab*, da *Metrohm®*, directamente na suspensão proveniente da moagem.

- **Teor de sólidos**

De forma a quantificar a água existente na suspensão proveniente da moagem por via húmida, usou-se uma balança de secagem *Mettler Toledo LT16*. Esta medição consistiu

em colocar aproximadamente 10 g de suspensão na balança, aquecendo-a até 140°C para quantificação da percentagem de água que evapora.

- **Índice de absorção de óleo**

O índice de absorção de óleo é uma medida da área superficial das partículas.

Para este teste recorreu-se ao “método da espátula”, norma ISO 787-5:1980, pesando 10 g de partículas, e adicionando-se óleo de linhaça sequencialmente, amassando a mistura até que esta apresentasse uma textura consistente. O índice de absorção é o volume de óleo necessário até se atingir a textura definida pela norma.

3.5 – Formulação de tinta

Após a síntese e caracterização das partículas de carbonato de cálcio, procedeu-se à sua aplicação numa formulação de tinta, e à avaliação da sua influência na opacidade da tinta.

A formulação de tinta envolve essencialmente a mistura homogénea de todos os seus constituintes. A dispersão de partículas é essencial para não comprometer as propriedades do filme de tinta tais como a opacidade e brilho. A formulação de tinta utilizada para a incorporação das partículas produzidas é apresentada na tabela 4.

Tabela 4 – Formulação de tinta.

Constituinte	% wt	Função
Água	10,78	Meio
<i>Calgon</i> 10%	0,28	Dispersante
<i>Bermocoll EBM 5500</i>	0,28	Espessante celulósico
Amónia	0,05	Ajuste de pH
Agitação durante 10 minutos		
Dispersante <i>Coatex BR3</i>	0,10	Dispersante do pigmento
<i>Concentrol DFM AFO3</i>	0,15	Anti espuma
Dióxido de titânio <i>Huntsman TR</i>	5,00	Pigmento
Biocida <i>MBF28</i>	0,20	Agente antibacteriano
Agitação durante 10 minutos		
<i>Omyaflow 40 XE – ou 75%</i>	76,57	Carga mineral
<i>Basf Acronal 290D</i>	6,20	Resina
<i>Texanol</i>	0,24	Coalescente
<i>White Spirit</i>	0,15	Solvente

Por forma a minimizar as diferenças entre as tintas de teste preparou uma base para 8 tintas composta por água, *Calgon*, espessante celulósico, biocida, dispersante *Coatex*

BR3, *Concentrol* e dióxido de titânio com as quantidades mínimas de cada componente, apresentada na tabela 14 do capítulo 4, sendo os restantes adicionados posteriormente.

A água utilizada na formulação da base foi previamente aquecida para promover a dissolução mais eficaz do espessante. Para a agitação da tinta foi utilizado um agitador de corte.

A formulação das tintas de teste consistiu na integração das partículas obtidas por moagem, e foi efectuada através da substituição de uma percentagem da massa do dióxido de titânio, e correcção das quantidades dos restantes constituintes da tinta, como mostra a tabela 15 do capítulo 4. No fim da formulação procedeu-se ao ajuste do pH da tinta através de uma solução de amónia a 10%. Preparou-se 500 g de cada tinta.

3.6 – Teste às tintas

- **Teor de sólidos da tinta**

A determinação do teor de sólidos da tinta é idêntica ao teste de determinação do teor de sólidos da suspensão de cargas minerais.

- **Massa volúmica**

Para a determinação da massa volúmica da tinta recorreu-se a picnometria, que consistiu em determinar a massa de tinta no interior de um picnómetro de volume conhecido. Este teste foi efectuado sempre a uma temperatura de 23°C, uma vez que a temperatura influencia a massa volúmica dos fluidos.

- **Viscosidade**

A viscosidade da tinta foi determinada utilizando o viscosímetro Brookfield® modelo *DV-II*. O princípio de funcionamento do viscosímetro consiste em medir o torque necessário para fazer rodar o *spindle* imerso no fluido em análise através de uma mola calibrada.

Para efectuar a medição da viscosidade, colocou-se a tinta num copo suficientemente grande para que os efeitos da parede do copo no movimento do fluido fossem desprezáveis. Depois seleccionou-se o *spindle* e velocidade de rotação apropriados à viscosidade da tinta. No caso deste trabalho usou-se spindle 5 e velocidades de 10 rpm e 60 rpm. A medição da viscosidade foi efectuada a uma temperatura de 23±3°C.

Além da viscosidade de Brookfield, mediu-se também a viscosidade de krebs no viscosímetro *Ku-2* da *Brookfield*®.

- **Brilho**

A determinação do brilho do filme de tinta foi realizada seguindo a norma portuguesa EN ISO 2813: 2001. Consistiu em aplicar a tinta sobre um substrato (cartão de contraste), com uma espessura do filme seco que corresponda ao seu uso normal. No caso deste trabalho utilizou-se um aplicador para obter uma espessura de 100 µm. A secagem do filme ocorreu numa sala com a temperatura de 23°C e 50% de humidade, durante pelo menos 24 horas.

A medição do brilho foi efectuada com um medidor brilho - *gloss trio* da *Rhopoint Instruments*®, previamente calibrado, em três zonas diferentes do filme, sendo o resultado a média das três medições. Para as tintas em estudo apenas se analisou o brilho a 60° e 85°.

- **Poder de cobertura e opacidade**

A opacidade e o poder de cobertura da tinta foram medidos de acordo com a norma ISO 6504-3:2006, por aplicação directa em cartões negros e brancos (cartões de Morest).

O princípio de medição desta norma é baseado no facto da razão de contraste ser uma função aproximadamente linear do inverso da taxa e espalhamento da tinta, para uma gama de espessuras de filme seco.

O ensaio consistiu em utilizar 2 cartões para o ensaio em branco e 6 cartões para cada tinta, utilizando três espessuras de aplicação diferentes (100, 150 e 200 µm).

Num primeiro passo deste teste, pesou-se os cartões e aplicaram-se as tintas com um aplicador apropriado para as espessuras acima mencionadas. A secagem dos filmes ocorreu a uma temperatura de 23±2 °C e 50±5% de humidade durante, pelo menos, 24h.

Após a secagem dos filmes, procedeu-se à medição do factor de reflectância *Y* através do espectrofotómetro – *Datacolor SF60* em quatro posições, sobre as áreas negras (YB) e brancas (YW), e calculou-se os factores médios de reflectância *Y_{m,B}* e *Y_{m,W}* e a razão de contraste YB/YW, para cada cartão revestido. A análise da reflectância foi realizada com o iluminante padrão D₆₅ e o observador de referência a 10°.

Depois da medição dos factores de reflectância procedeu-se à determinação da rendimento de aplicação da tinta em cada cartão revestido, sendo necessário determinar a massa volúmica e o teor de sólidos de cada tinta.

De seguida, cortou-se uma área de 62 mm x 56 mm no centro dos cartões revestidos e dos cartões brancos e pesaram estas áreas. Depois calculou-se a massa por unidade área em g/mm^2 (m'') de cada filme seco através de:

$$m'' = \frac{m_4 - \left(\frac{m_3 * m_2}{m_1}\right)}{A} \quad (7)$$

onde m_1 é a média das massas dos 2 cartões brancos, m_2 é a médias das massas dos 6 cartões de teste sem revestimento, m_3 é média das massas das áreas cortadas dos cartões brancos, m_4 é a massa da área cortada de cada cartão revestido e A é a área cortada em cada cartão. Este procedimento minimiza o efeito da variação da massa inicial dos cartões de teste.

A seguir efectuou-se o cálculo da espessura teórica do filme húmido em mm (t_w) através de:

$$t_w = \frac{m''}{\rho * NV} * 10^5 \quad (8)$$

sendo ρ a massa volúmica da tinta em g/ml e NV o teor de sólidos da tinta em percentagem mássica.

Por fim, calculou-se o rendimento de aplicação em m^2/L (S_p) da tinta para cada cartão através de:

$$S_p = \frac{1}{t_w} \quad (9)$$

O último passo na determinação da opacidade e poder de cobertura das tintas, consistiu na representação gráfica dos resultados obtidos (razão de contraste YB/YW em função da rendimento de aplicação da tinta), e determinação da razão de contraste correspondente a um rendimento de aplicação de $20\text{m}^2/\text{L}$, e um rendimento de aplicação de tinta correspondente a uma razão de contraste de 0,98, por interpolação linear.

- **Resistência à esfrega húmida**

A determinação da resistência à esfrega húmida seguiu a norma ISO-11998:1998, e consistiu em aplicar um filme de tinta, com uma espessura húmida de 400 μm , num painel de teste de PVC com dimensões de 430 mm x 80 mm. A seguir, deixou-se secar a tinta à temperatura de 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de humidade durante 7 dias. A aplicação da

tinta deve ser efectuada em duplicado pois é necessário um painel de teste para determinar a densidade do filme de cada tinta.

Posteriormente determinou-se a massa dos painéis de teste revestidos e procedeu-se a 40 ciclos de esfrega húmida, no equipamento de esfrega *Elcometer® 1720*. O painel de teste foi previamente molhado com uma trincha com uma solução aquosa de *marlon* a 0,25% durante 60s. O esfregão foi previamente embebido na solução *marlon*, devendo a sua massa final ser de $4,0 \pm 0,5$ g.

Após os 40 ciclos de esfrega, o painel de teste foi lavado com água corrente e seco a uma temperatura de 23 ± 2 °C e $50 \pm 5\%$ de humidade durante um período de pelo menos 24h.

Após a secagem dos painéis de teste, efectuou-se a sua pesagem e determinou-se a perda de massa do filme por unidade de área (L) durante a esfrega, através de:

$$L = \frac{m_1 - m_2}{A} \quad (10)$$

onde m_1 é a massa do painel de teste seco antes da esfrega em g, m_2 é a massa do painel de teste seco após os 40 ciclos de esfrega em g e A é a área de esfrega em m^2 .

O cálculo da perda de espessura do filme (L_{dft}) em μm durante a esfrega húmida foi efectuado através de:

$$L_{dft} = \frac{L}{\rho_{nv}} \quad (11)$$

onde ρ_{nv} , é a massa volúmica do filme de tinta seco expressa em g/ml.

Para a determinação da massa volúmica do filme de tinta seco foi necessário marcar, cortar, pesar e medir a espessura em 4 áreas (65 mm x 65 mm) nos painéis de testes revestidos e num painel de teste em branco. A determinação da massa volúmica não volátil foi calculada através de:

$$\rho_{nv,x} = \frac{m_x - m_2}{A_2(d_x - d_1)} * 1000 \quad (12)$$

Onde m_x é a massa da área cortada do painel de teste em g, m_2 é a massa média das áreas cortadas do painel branco em g, A_2 é a médias das áreas cortadas do painel de teste branco em mm^2 , d_x é a espessura em mm das áreas cortadas dos painéis revestidos, e d_1 é a média das espessuras em mm das áreas cortadas do painel de teste.

A massa das áreas cortadas não revestidas m_2 foi determinada através de:

$$m_2 = \frac{m_1 * A_2}{A_1} \quad (13)$$

Onde m_1 é a massa do painel de teste branco em g, A_1 é a área do painel de teste em mm^2 e A_2 é média das áreas cortadas do painel de teste branco.

4 – DISCUSSÃO DE RESULTADOS

4.1 – Moagem por via húmida

A primeira etapa para a produção de partículas de carbonato de cálcio com tamanho submicrométrico consistiu em efectuar uma moagem com adição sequencial de dispersante, monitorizando a evolução do diâmetro médio das partículas ao longo do tempo, obtendo um tempo de moagem de 120 minutos até se atingir um diâmetro pretendido, como ilustra a figura 11. A monitorização do tamanho de partículas foi realizada no *Sedigraph III*, devido à indisponibilidade do *Masterziser 3000*.

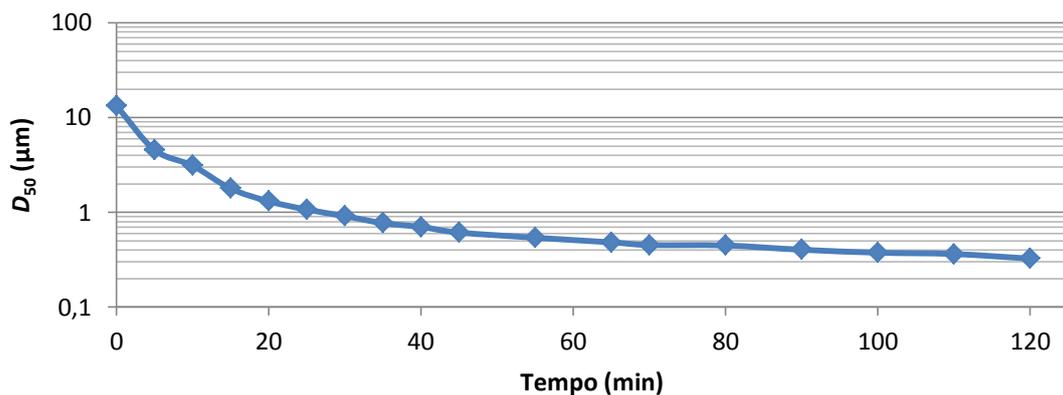


Figura 11 – Evolução do diâmetro médio de partículas no tempo.

Analisando a figura 11, observa-se que abaixo de 1µm de diâmetro médio de partícula o tempo de moagem aumenta significativamente, o que traduz a dificuldade em atingir granulometrias baixas com este tipo de moagem.

A definição do tempo de moagem é essencial para a determinação da concentração óptima de dispersante, porque assim garante-se que a quantidade de energia fornecida ao moinho nos ensaios de moagem seguintes é idêntica em todos.

É importante salientar que a suspensão de carbonato de cálcio adquire uma tonalidade cinzenta após 60 minutos de moagem, esta mudança de cor é provocada pelo desgaste que ocorre nas paredes do moinho e no agitador.

O ponto seguinte centrou-se na determinação experimental da concentração óptima de dispersante, o qual é indispensável à moagem por via húmida. Esta determinação foi realizada através da medição da viscosidade da suspensão no final de cada ensaio de

moagem com diferentes concentrações de dispersante, utilizando o viscosímetro de Brookfield. A tabela 5 resume os resultados obtidos.

Tabela 5 – Evolução da viscosidade da suspensão da moagem com a concentração de dispersante adicionado.

Ensaio	Concentração de dispersante seco (% m/m)	Tempo de moagem (min)	Diâmetro médio (μm)	Teor de sólidos da suspensão (%)	Viscosidade final (cP)
1	1,05	30	1,207	70,40	3353
		60	0,649	72,50	
		90	0,447	73,31	
		120	0,344	72,27	
2	1,57	30	1,052	72,01	1408
		60	0,583	74,43	
		90	0,429	73,12	
		120	0,363	72,03	
3	1,92	30	1,130	71,09	1320
		60	0,669	70,96	
		90	0,504	72,11	
		120	0,399	72,44	
4	2,28	30	1,191	71,96	1208
		60	0,632	73,71	
		90	0,416	73,26	
		120	0,378	72,45	
5	2,63	30	1,240	71,23	1128
		60	0,631	73,63	
		90	0,489	73,72	
		120	0,426	72,82	

Para além da medição da viscosidade da suspensão, controlou-se também a concentração mássica de sólidos na suspensão e o diâmetro médio das partículas. O controlo da concentração mássica de sólidos da suspensão permite garantir que este parâmetro não influencia a viscosidade da suspensão; observou-se que este se manteve com um valor de aproximadamente 72% m/m em cada ensaio.

A monitorização do diâmetro de partículas permite avaliar o resultado final da moagem por via húmida. Observa-se na tabela 5 que o diâmetro médio das partículas no final de cada ensaio aumenta com o aumento da concentração de dispersante utilizado,

traduzindo-se numa redução de eficiência da moagem, porque o atrito entre as esferas e a suspensão diminui como consequência da redução da viscosidade.

A figura 12 consiste na representação gráfica da evolução da viscosidade final da suspensão em função da concentração de dispersante utilizado em cada ensaio realizado, o que permite uma análise facilitada dos resultados da tabela 5.

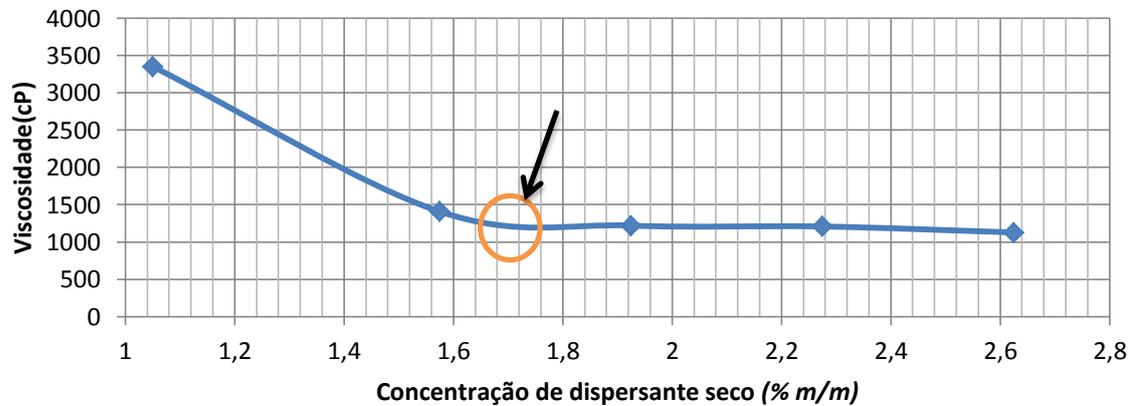


Figura 12 – Influência da concentração de dispersante na viscosidade da suspensão.

A concentração óptima de dispersante está localizada no ponto de inflexão da curva de viscosidade. Ou seja, é o ponto onde a viscosidade estabiliza com o aumento da concentração de dispersante. Analisando a figura 12 verifica-se que a concentração óptima de dispersante seco é 1,7 % m/m.

Após a determinação dos parâmetros necessários para esta moagem, procedeu-se à caracterização das partículas obtidas.

Nas figuras 13 e 14 são apresentadas imagens das partículas de carbonato de cálcio pré-moído, observam-se partículas grandes e muitos fragmentos de partículas, resultantes do processamento do GCC.

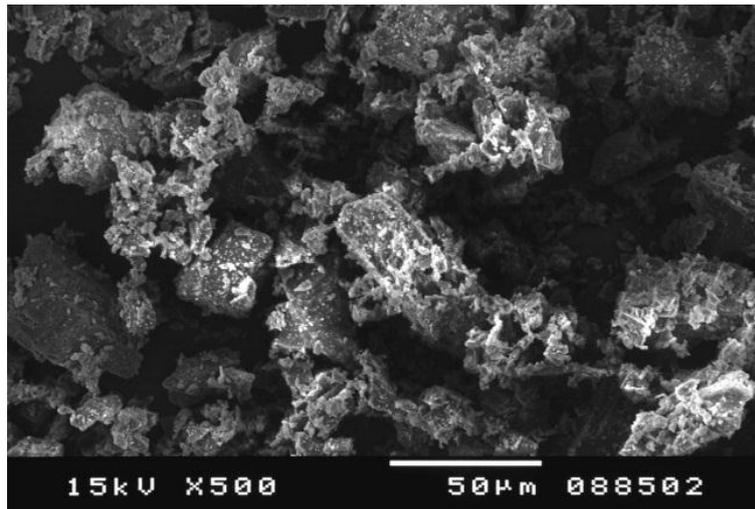


Figura 13 – Micrografia de SEM de carbonato de cálcio pré-moído.

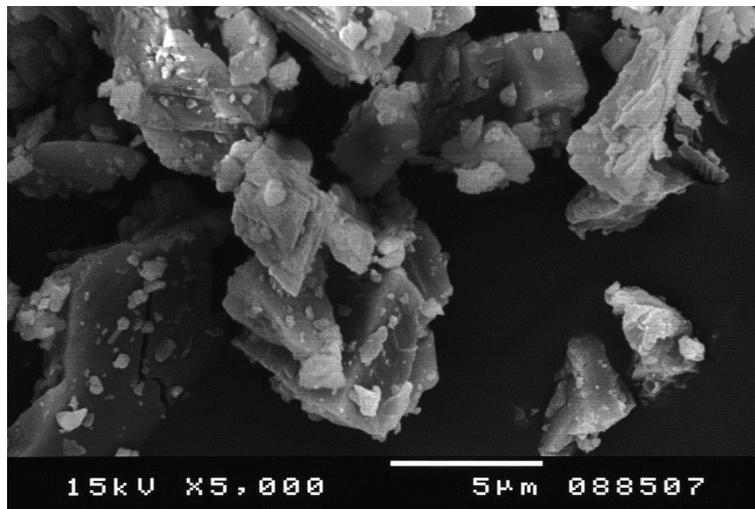


Figura 14 – Micrografia de SEM de carbonato de cálcio pré-moído.

As figuras 15 e 16 mostram a forma das partículas produzidas, observa-se uma irregularidade de formas, o que é típico num processo de moagem devido ao atrito entre as partículas e as esferas de moagem.

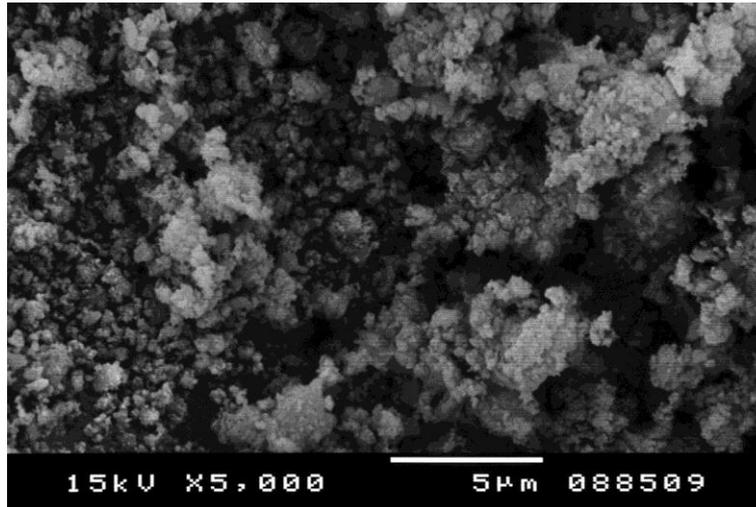


Figura 15 – Micrografia de SEM das partículas de carbonato de cálcio obtidas por moagem por via húmida.

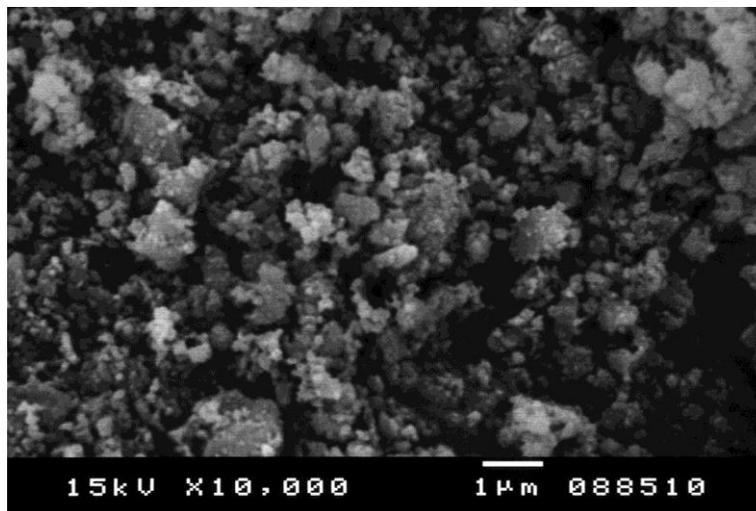


Figura 16 – Micrografia de SEM das partículas de carbonato de cálcio obtidas por moagem por via húmida.

Além da forma das partículas, as fotografias de SEM permitem analisar a existência de partículas ou agregados de partículas de maior dimensão. Observam-se partículas de tamanho irregular com a presença de partículas de tamanho mais reduzido e sem agregados, como comprova a análise granulométrica da amostra realizada pela técnica de difracção laser no *Mastersizer 3000*, e apresentada na figura 17.

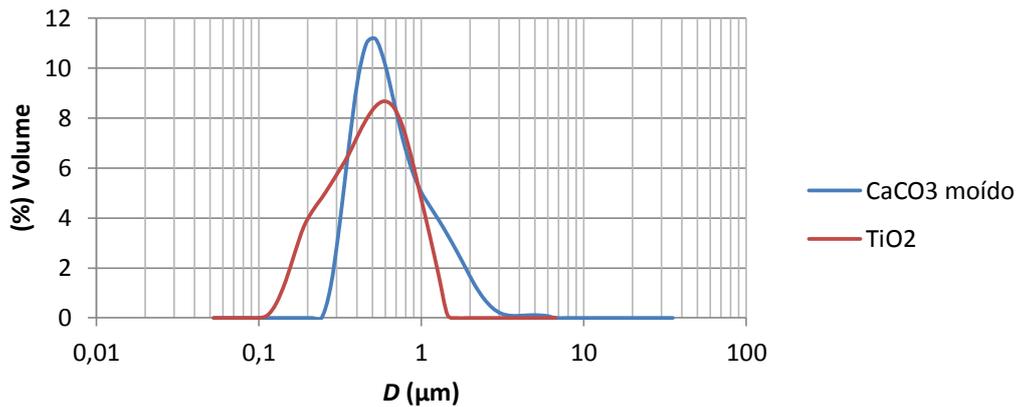


Figura 17 – Distribuição granulométrica das partículas de dióxido de titânio e de carbonato de cálcio obtidas por moagem.

Analisando a figura 17, verifica-se que o objectivo da produção de partículas de carbonato de cálcio com a granulometria semelhante à granulometria do dióxido de titânio (pigmento utilizado na formulação da tinta) foi alcançado. A principal diferença entre as distribuições está na sua simetria. A distribuição granulométrica do dióxido de titânio possui um volume maior de partículas finas, enquanto que a distribuição do carbonato de cálcio possui uma quantidade superior de partículas maiores. As distribuições granulométricas são caracterizadas em termos de valores médios como ilustra a tabela 6.

Tabela 6 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas do TiO_2 e CaCO_3 moído.

Parâmetros médios da amostra	TiO_2 (μm)	CaCO_3 moído (μm)
Dv_{10}	0,225	0,392
Dv_{50}	0,519	0,645
Dv_{90}	0,988	1,52
Dv_{98}	1,24	2,29
Largura da distribuição	0,763	1,13

Analisando a tabela 6 verifica-se que o dióxido de titânio possui valores médios mais baixos que as partículas moídas. De forma a avaliar a homogeneidade de tamanhos numa distribuição granulométrica calcula-se a largura das distribuições através da diferença entre o valor de Dv_{90} e Dv_{10} . A distribuição de dióxido de titânio apresenta uma largura de 0,763 μm e a distribuição de carbonato de cálcio apresenta uma largura

de 1,128 μm , comprovando assim a maior heterogeneidade de tamanhos das partículas resultantes do processo de moagem por via húmida.

Após a análise de tamanho das partículas produzidas, avançou-se para a análise qualitativa das partículas, através da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difracção de raios-X, tendo-se obtidos os resultados apresentados nas figuras 18 e 19, respectivamente.

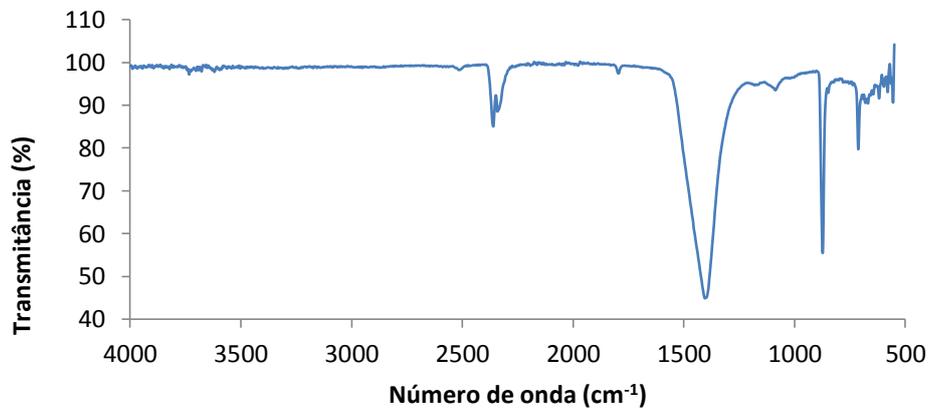


Figura 18 – Espectro de FTIR de carbonato de cálcio moído.

O carbonato de cálcio é caracterizado através de espectroscopia de infravermelho por apresentar picos de transmitância com número de onda de 1458 cm^{-1} , 872 cm^{-1} e 713 cm^{-1} (Gamelas et. al, 2011).

Observando a figura 18 identificam-se os picos a 1403 cm^{-1} , 873 cm^{-1} e 711 cm^{-1} , identificando-se assim o carbonato de cálcio. O pico identificado com número de onda compreendido entre 2300-2400 cm^{-1} corresponde ao CO_2 do ambiente de análise. O dispersante utilizado na moagem por via húmida não é identificado no espectro de FTIR devido à baixa concentração utilizada no processo.

A identificação das fases cristalinas da amostra efectua-se por análise do padrão do difractograma de raios-X, comparando a posição dos picos obtidos (2θ) com padrões de referência da base de dados da ICDD (The *International Centre for Diffraction Data*). Para identificação correcta de uma fase cristalina é necessária a correspondência de pelo menos três picos do espectro com os valores 2θ de referência.

*
(104)

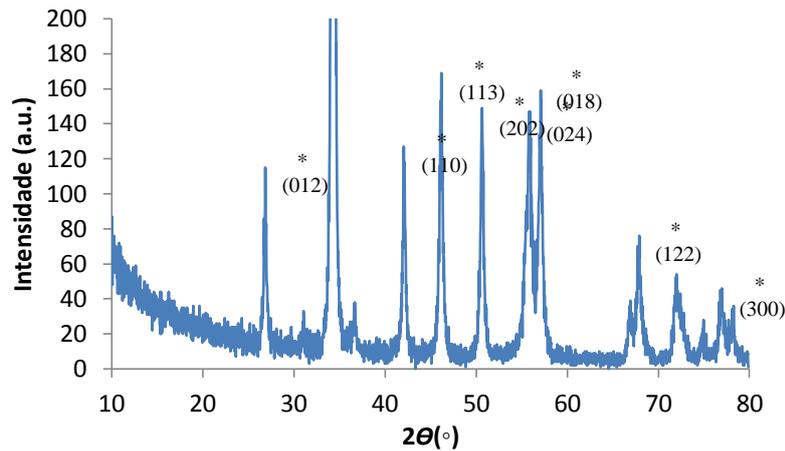


Figura 19 – Difractograma de raios-X do carbonato de cálcio moído.

Analisando a figura 19, verifica-se que a amostra é essencialmente composta por calcite uma vez que se identificam por * claramente os picos característicos desta fase (ICCD card n°00-024-0027). O único pico que não corresponde à calcite encontra-se em $2\theta = 31^\circ$, que pode corresponder a óxido de cálcio proveniente do carbonato de cálcio inicial ou que se tenha formado durante o processo de moagem.

Para concluir a caracterização das partículas produzidas por moagem por via húmida mediu-se a cor e brancura das partículas como mostra a tabela 7.

Tabela 7 – Quantificação de parâmetros das partículas de carbonato de cálcio moídas.

	L	a*	b*	Concentração mássica de sólidos (%)	pH	Absorção de óleo
CaCO ₃ moído	92,14	-0,28	-0,68	70,54	9,3	36,5ml

Analisando a tabela 7, observa-se que a cor das partículas possui um valor da coordenada L baixo (cor cinzenta) em relação ao carbonato de cálcio de origem. Esta cor indicia que ocorreu desgaste das paredes e do agitador do moinho durante a moagem.

Em relação ao índice de absorção de óleo verificou-se um volume elevado, comprovando assim o aumento significativo da área superficial das partículas moídas.

4.2 - Síntese química

4.2.1 - Reacção em estado sólido

A síntese por reacção dos precursores em estado sólido revelou-se uma técnica pouco eficaz em relação ao controlo de granulometria das partículas, uma vez que se obteve uma distribuição granulométrica afastada do objectivo principal do trabalho, como pode ser observado pela figura 20.

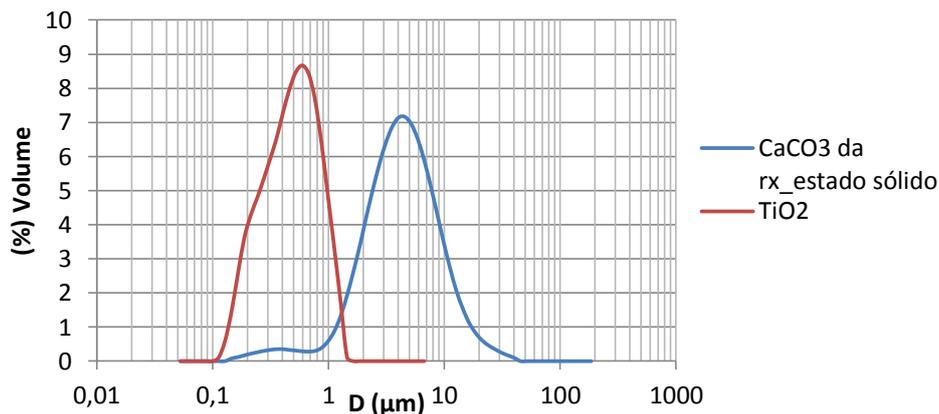


Figura 20 – Distribuição granulométrica das partículas de dióxido de titânio e de carbonato de cálcio sintetizado por reacção em estado sólido.

As partículas de carbonato de cálcio obtidas por este método apresentam um diâmetro médio muito superior ao diâmetro médio das partículas de dióxido de titânio utilizado na formulação de tintas decorativas. A utilização destas partículas em substituição de parte do dióxido de titânio na formulação de tinta compromete a opacidade e o brilho da tinta.

A tabela 8 apresenta a caracterização das distribuições granulométricas ilustradas na figura 20, através de parâmetros médios mais vulgarmente utilizados.

Tabela 8 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas do TiO_2 e do CaCO_3 obtido por reação em estado sólido.

Parâmetros médios da amostra	TiO_2 (μm)	CaCO_3 por reação de estado sólido (μm)
Dv_{10}	0,225	1,75
Dv_{50}	0,519	4,55
Dv_{90}	0,988	11,3
Dv_{98}	1,24	21,0
Largura da distribuição	0,763	9,55

A distribuição granulométrica de carbonato de cálcio apresenta uma largura de distribuição de 9,55 μm , comprovando a irregularidade de tamanhos dentro da amostra. A diversidade de tamanho de partícula e forma de partículas podem ser avaliadas através de micrografias de SEM ilustradas nas figuras 21 e 22.

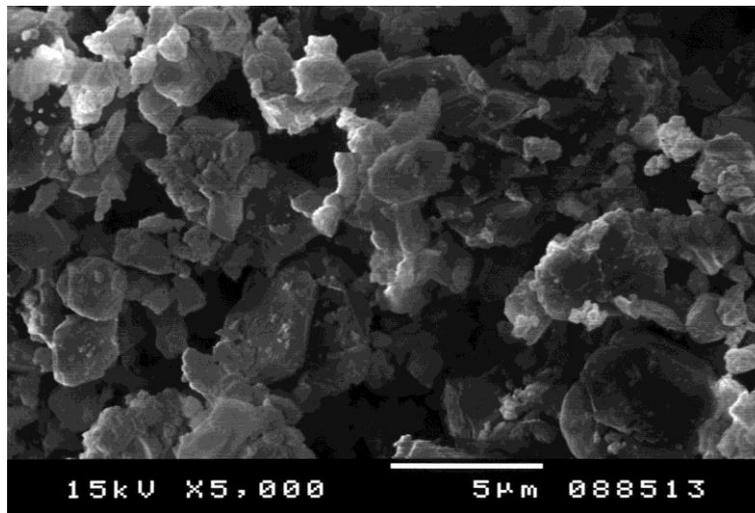


Figura 21 – Micrografia de SEM de carbonato de cálcio obtido através da reação em estado sólido.

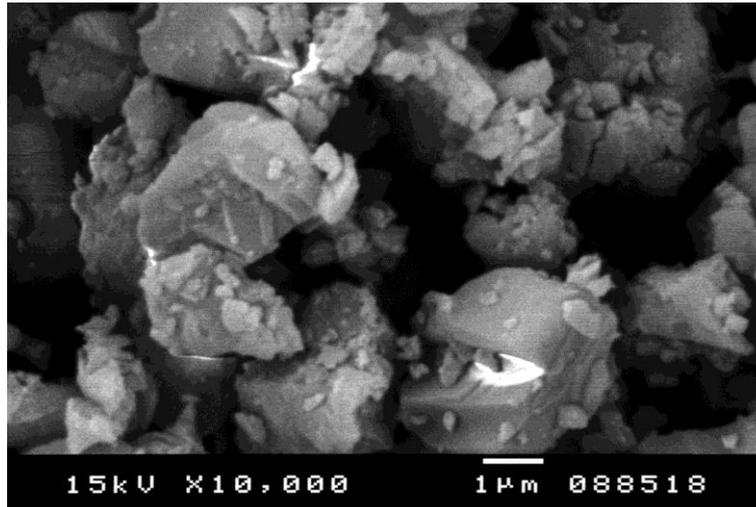


Figura 22 – Micrografia de SEM de carbonato de cálcio obtido através da reação em estado sólido.

Nas figura 21 e 22 observam-se irregularidade na forma das partículas, assim como a existência de partículas muito finas juntamente com partículas com diâmetro de aproximadamente 5 μm . Os finos podem ter sido originados pela moagem num moinho de bolas, efectuada após terminar a reacção, de forma a desfazer alguns agregados de partículas.

Em relação à análise química qualitativa das partículas, confirma-se que a síntese de carbonato de calcio através da análise do espectro de FTIR da figura 23.

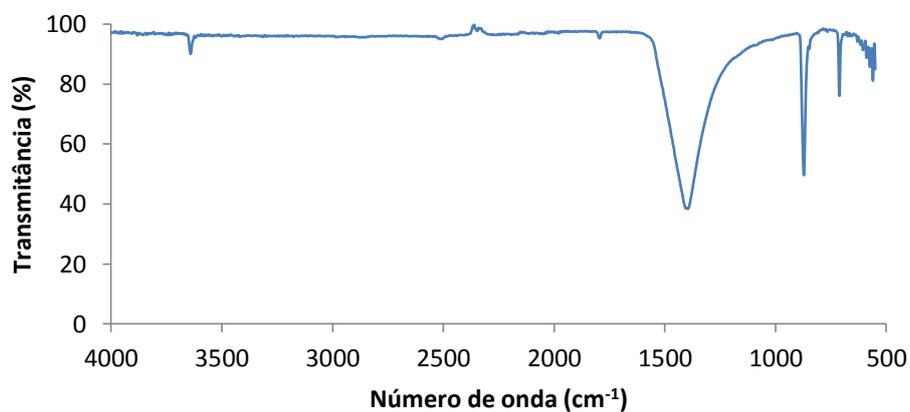


Figura 23 – Espectro de FTIR de carbonato de cálcio obtido por reacção em estado sólido.

Analisando o espectro da figura 23 identificam-se os picos do carbonato de cálcio com o número de onda de 1391 cm^{-1} , 872 cm^{-1} e 711 cm^{-1} . O pico com número de onda 3640,9 corresponde ao hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Nasrazadani, S 2008). Identifica-se

também a presença de CO_2 do meio de análise nos picos com o número de onda compreendidos entre $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$.

Na figura 24 apresenta-se o padrão de difracção obtido para a amostra resultante da reacção em estado sólido.

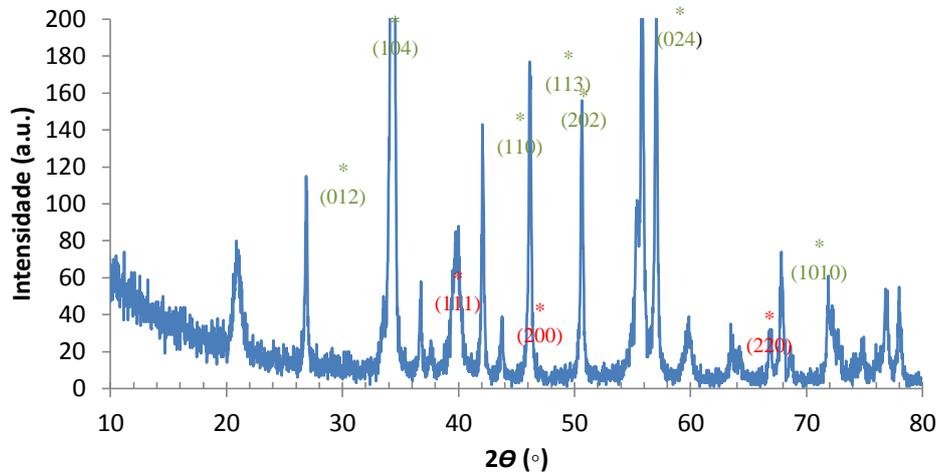


Figura 24 – Difractograma de raio-X do carbonato de cálcio obtido pela reacção em estado sólido.

Esta amostra é constituída essencialmente por calcite, indexada através do ICDD *card* nº 01-083-0578, como pode ser comprovado através dos picos identificados com * no difractograma.

Para além de calcite temos em menores quantidade de óxido de cálcio proveniente da reacção em estado sólido, indexado pelo ICDD *card* nº01-078-0649 nos picos identificados com *. Existe ainda presença de uma fase cristalina indexada correctamente pelo ICDD *card* nº00-044-1481 como sendo portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Esta fase cristalina formou-se possivelmente durante o arrefecimento da amostra, pois à temperatura da reacção não se forma este composto.

4.2.2 – Precipitação em micro-emulsão

O método de síntese por precipitação em micro-emulsão revelou-se promissor logo nas sínteses preliminares, uma vez que se obtiveram partículas de tamanho semelhante às partículas de dióxido de titânio. No entanto, verificou-se a existência de agregados de partículas de maior dimensão. Assim sendo, optou-se por avaliar a influência das variáveis do método de síntese, de forma a obter uma distribuição granulométrica mais

próxima da distribuição do dióxido de titânio e sem a presença de agregados de partículas.

A tabela 9 resume as quantidades de cada reagente nos ensaios realizados por este método de síntese.

Os ensaios 3,6,8 e 11 correspondem à mesma síntese, apenas estão assim enumerados de forma a simplificar a apresentação e análise dos resultados.

Tabela 9 – Quantidades de reagentes em cada ensaio e os respectivos parâmetros *W*, *R* e *S*.

	Ensaio	AOT (%) m/m	Isoctano (%) m/m	Solução aquosa (%) m/m	Aditivo ppm	Volume de micro- emulsão de CaCl ₂ (ml)	Volume de micro- emulsão de Na ₂ CO ₃ (ml)	<i>W</i>	<i>R</i>	<i>S</i>
Influência do aditivo	1	33	50	17	0	60	60	12,75	1	2,15
	2	33	50	17	50	60	60	12,75	1	2,15
	3	33	50	17	200	60	60	12,75	1	2,15
Variação de <i>W</i>	4	27,1	54,4	18,5	200	60	60	16,83	1	2,15
	5	30,8	51,7	17,5	200	60	60	14,06	1	2,15
	6	33	50	17	200	60	60	12,75	1	2,15
Variação de <i>S</i>	7	38,9	41,1	20	200	60	60	12,75	1	3,08
	8	33	50	17	200	60	60	12,75	1	2,15
	9	30	54,6	15,4	200	60	60	12,75	1	1,78
Variação de <i>R</i>	10	33	50	17	200	35	70	12,75	0,5	2,15
	11	33	50	17	200	60	60	12,75	1	2,15
	12	33	50	17	200	70	35	12,75	2	2,15

É importante referir que embora as percentagens mássicas de reagentes variem ao longo da tabela 4, para investigar a influência do parâmetro *W* variou-se a quantidade de surfactante na micro-emulsão mantendo a quantidade de solução aquosa e isoctano constantes; relativamente à variação do parâmetro *S* variou-se a quantidade de isoctano mantendo as restantes; em relação á variação do parâmetro *R* optou-se por variar o volume de micro-emulsão e não as concentrações das soluções aquosas.

A primeira análise consistiu em verificar a influência do aditivo ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) na granulometria das partículas obtidas, como se apresenta na figura 25, tendo-se variado a quantidade de aditivo de 0 a 200 ppm.

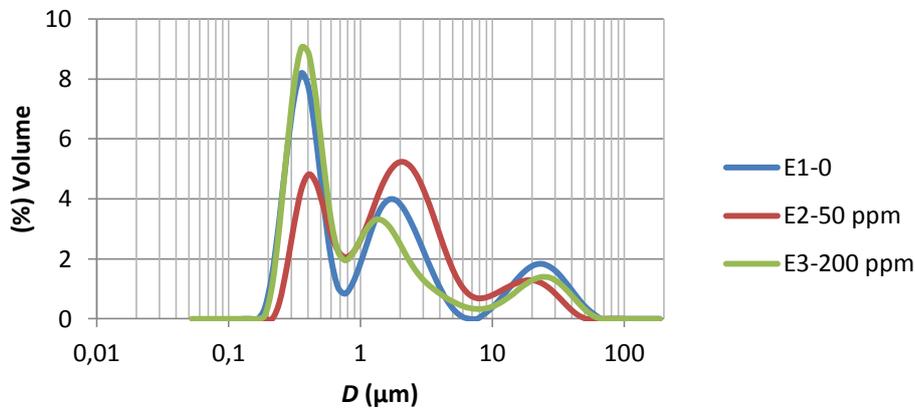


Figura 25 – Distribuições granulométricas dos ensaios 1,2 e 3 de precipitação de CaCO_3 em micro-emulsão.

Observando a figura 25, verifica-se que a introdução de aditivo reduz a quantidade de agregados, uma vez que este funciona com dispersante das partículas produzidas. No ensaio 2 verifica-se que a concentração de dispersante é baixa para dispersar todas as partículas, traduzindo-se numa distribuição granulométrica sem predominância de partículas finas ou agregados. Analisando os resultados dos ensaios 1 e 3 confirma-se que o aditivo reduz consideravelmente o valor da mediana da amostra, como se pode observar pelo valor de D_{v50} na tabela 10, provando assim a importância do aditivo na diminuição da granulometria das partículas.

Face aos resultados obtidos nos ensaios 1, 2 e 3 optou-se por efectuar os ensaios restantes com 200 ppm de aditivo.

Tabela 10 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas dos ensaios 1, 2 e 3 de precipitação de CaCO₃ em micro-emulsão.

Parâmetros médios da amostra	Ensaio 1 (µm)	Ensaio 2 (µm)	Ensaio 3 (µm)
D _{V10}	0,309	0,402	0,314
D _{V50}	1,06	1,82	0,636
D _{V90}	21,6	12,4	17,0
D _{V98}	41,2	28,3	37,2
Largura da distribuição	21,3	12,0	16,7

Em relação à largura das distribuições granulométricas acontece uma redução entre o ensaio 1 e 3, indicando que o volume de agregados de grande dimensão foi reduzido. Em relação ao ensaio 2 a menor largura de distribuição é pouco relevante, uma vez que não se observa uma predominância de partículas finas em relação aos agregados. Em seguida analisou-se a influência da quantidade de surfactante no sistema de micro-emulsão (rácio molar água/surfactante) como ilustra a figura 26.

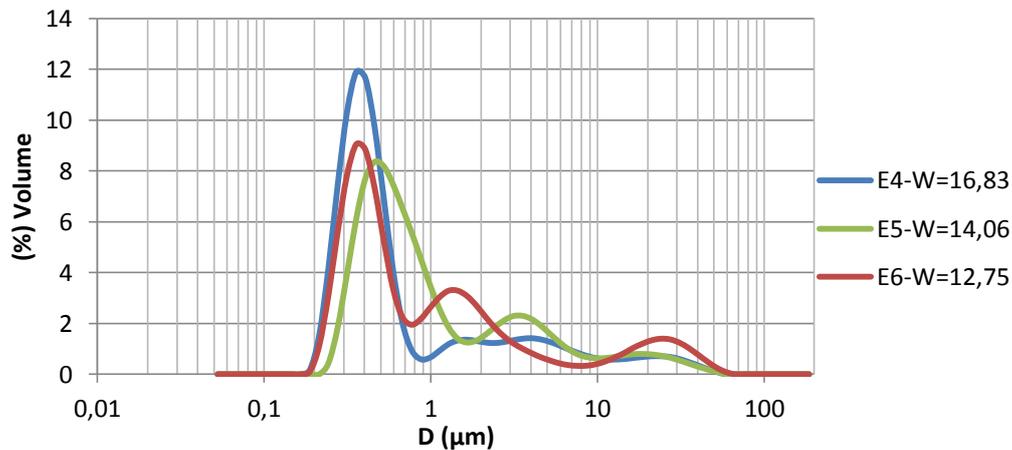


Figura 26 – Distribuições granulométricas dos ensaios 4, 5 e 6 de precipitação de CaCO₃ em micro-emulsão.

Analisando as distribuições granulométricas destes 3 ensaios verifica-se que uma menor quantidade de surfactante (AOT) favorece a precipitação de partículas finas em detrimento de agregados de grande dimensão - ensaio 4. Isto pode ser confirmado pelo valor de D_{V50} e da largura da distribuição presentes na tabela 11.

Tabela 11 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas dos ensaios 4, 5 e 6 de precipitação de CaCO₃ em micro-emulsão.

Parâmetros médios da amostra	Ensaio 4 (µm)	Ensaio 5 (µm)	Ensaio 6 (µm)
$D_{V_{10}}$	0,297	0,386	0,314
$D_{V_{50}}$	0,478	0,759	0,636
$D_{V_{90}}$	6,79	7,100	17,0
$D_{V_{98}}$	28,2	29,5	37,2
Largura da distribuição	6,49	6,71	16,7

No entanto, é importante referir que no ensaio 4 a micro-emulsão constituída pela solução aquosa de cloreto de cálcio apresentou uma cor translúcida no fim do tempo de agitação, contrariamente às restantes microemulsões que se apresentaram transparentes. Este facto indica que a quantidade de surfactante não é suficiente para produzir uma micro-emulsão estável. Deste modo optou-se por realizar os ensaios seguintes com um valor de $W=12,75$, porque a estabilidade das micro-emulsões é favorecida e conduz ao valor segundo valor mais baixo de $D_{V_{50}}$.

O estudo que se realizou de seguida consistiu na avaliação da influência da razão molar água/óleo (S) na granulometria das partículas. Os resultados são apresentados pela figura 27 e tabela 12.

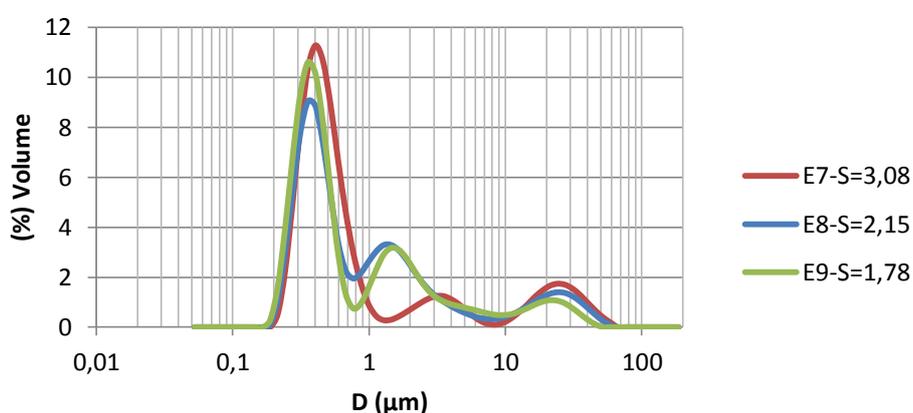


Figura 27 – Distribuições granulométricas dos ensaios 7, 8 e 9 de precipitação de CaCO₃ em micro-emulsão.

Examinando os resultados da figura 27 e da tabela 12, verifica-se que a relação entre a quantidade de água e de óleo na micro-emulsão não tem uma grande influência na

granulometria das partículas, como se comprova pelos valores de Dv_{50} , que diferem apenas 100 nanómetros entre ensaios. O rácio S não afecta a granulometria das partículas porque nenhum dos ensaios foi realizado no limite de estabilidade das microemulsões.

As diferenças entre os valores Dv_{90} podem ser explicadas pela velocidade da reacção de precipitação, quanto mais lenta, maior é a quantidade de agregados.

Tabela 12 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas dos ensaios 7, 8 e 9 de precipitação de CaCO_3 em micro-emulsão.

Parâmetros médios da amostra	Ensaio 7 (μm)	Ensaio 8 (μm)	Ensaio 9 (μm)
Dv_{10}	0,324	0,314	0,298
Dv_{50}	0,536	0,636	0,515
Dv_{90}	21,5	17	7,94
Dv_{98}	42,5	32,7	29,8
Largura da distribuição	10,6	16,7	3,82

O último parâmetro a estudar neste método de síntese foi o parâmetro R (rácio molar $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$), e os resultados obtidos estão ilustrados na figura 28 e tabela 13.

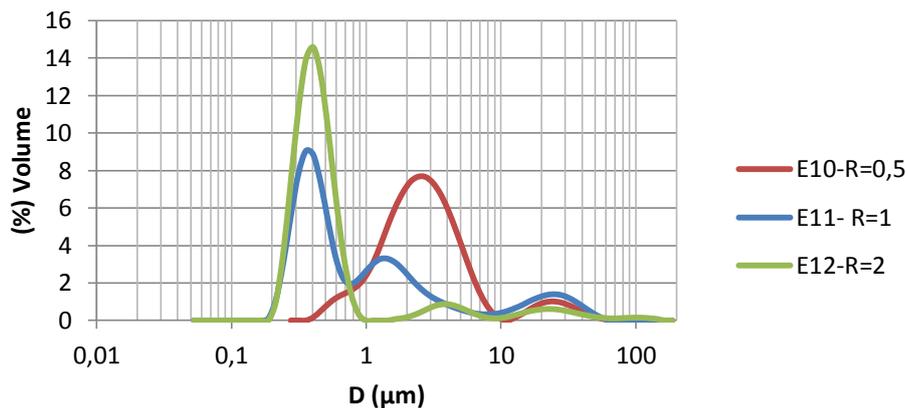


Figura 28 – Distribuições granulométricas dos ensaios 10,11 e 12 de precipitação de CaCO_3 em micro-emulsão.

Analisando os resultados obtidos, verifica-se que razão molar dos precursores possui uma elevada influência na granulometria das partículas. O ensaio 12, com o dobro de CaCl_2 em relação a Na_2CO_3 , mostrou-se o mais próximo do objectivo principal em termos de granulometria e apresentou um volume reduzido de agregados. Por outro

lado, o ensaio 10, com uma relação inversa destas quantidades, levou a uma granulometria das partículas muito superior ao pretendido. É importante referir que no ensaio 12 observou-se que a mudança de cor, durante a reacção, ocorreu mais rapidamente do que nos restantes dois ensaios.

Tabela 13 – Comparação dos parâmetros médios das distribuições granulométricas dos ensaios 10, 11 e 12 de precipitação de CaCO₃ em micro-emulsão.

Parâmetros médios da amostra	Ensaio 10 (µm)	Ensaio 11 (µm)	Ensaio 12 (µm)
Dv_{10}	1,13	0,314	0,303
Dv_{50}	2,74	0,636	0,453
Dv_{90}	7,04	17	3,94
Dv_{98}	33,6	32,7	35,9
Largura da distribuição	5,91	16,7	3,64

A diferença entre os resultados destes ensaios revela que, a granulometria das partículas é favorecida com o aumento da quantidade de micro-emulsão de cloreto de cálcio, devido ao facto da reacção ocorrer, preferencialmente, nas micelas de cloreto de cálcio. O tamanho das micelas aumenta aquando da adição das duas micro-emulsões, devido à junção de micelas diferentes. É nesta fase que ocorre o controlo da granulometria das partículas e a formação de agregados. A reacção de precipitação ocorre mais rapidamente nas micelas de cloreto de cálcio.

Analisando o conjunto dos 12 ensaios realizados por este método de síntese, verifica-se que o ensaio 12 foi o que mais se aproximou do objectivo inicial, pois é o que apresenta um diâmetro médio de partícula próximo do diâmetro médio das partículas do dióxido de titânio.

Depois de avaliar a influência de algumas variáveis deste método de síntese no tamanho das partículas, procedeu-se à análise da forma destas através das micrografias de SEM apresentadas nas figuras 29 e 30.

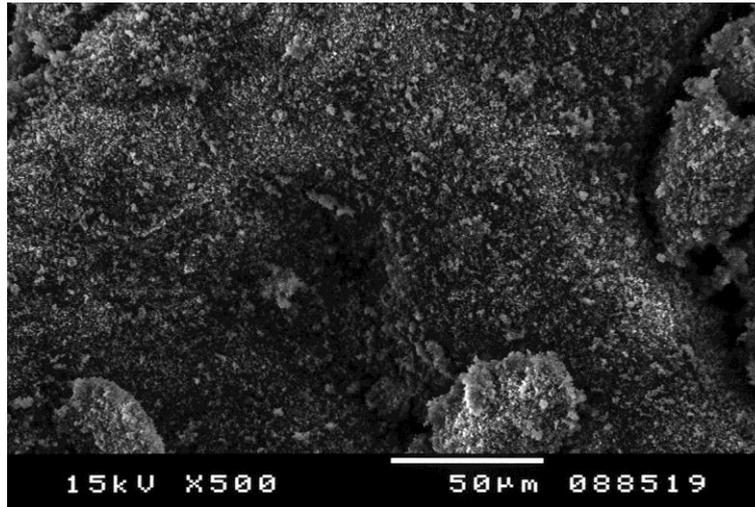


Figura 29 – Micrografias de SEM de carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.

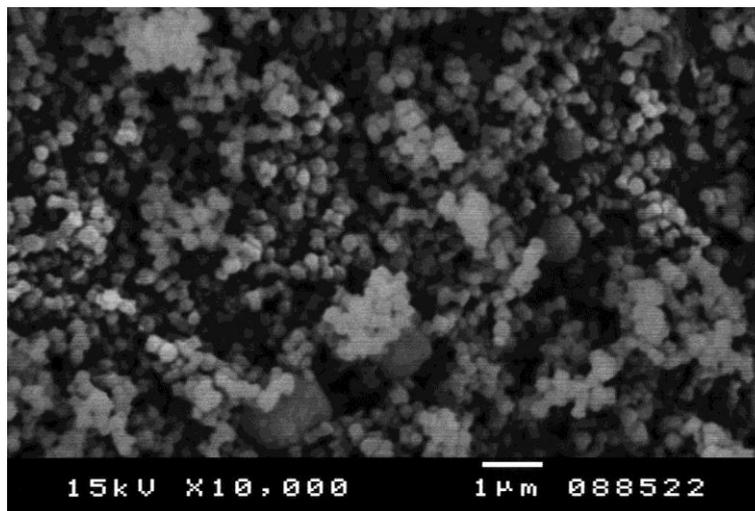


Figura 30 – Micrografias de SEM de carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.

Analisando as micrografias das figuras 29 e 30, observa-se que a maior parte das partículas apresentam forma aproximadamente esférica e tamanho semelhante, destacando-se também a existência de agregados de partículas de grandes dimensões, que foram evidenciados nas análises granulométricas realizadas.

A figura 31 ilustra que as partículas de maiores dimensões detectadas na análise granulométrica tratam-se de agregados de partículas.

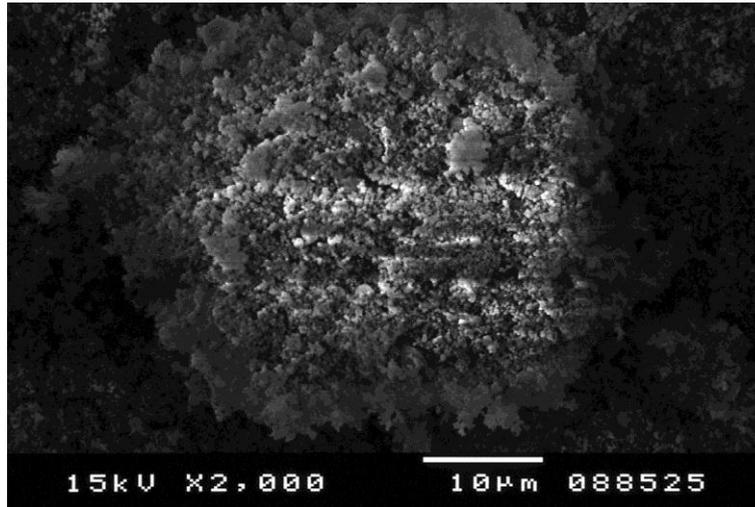


Figura 31 – Micrografia de um agregado de partículas de carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.

De seguida efectuou-se a análise química qualitativa das partículas obtidas no ensaio 12. Na figura 32 é apresentado o espectro de FTIR para esta amostra.

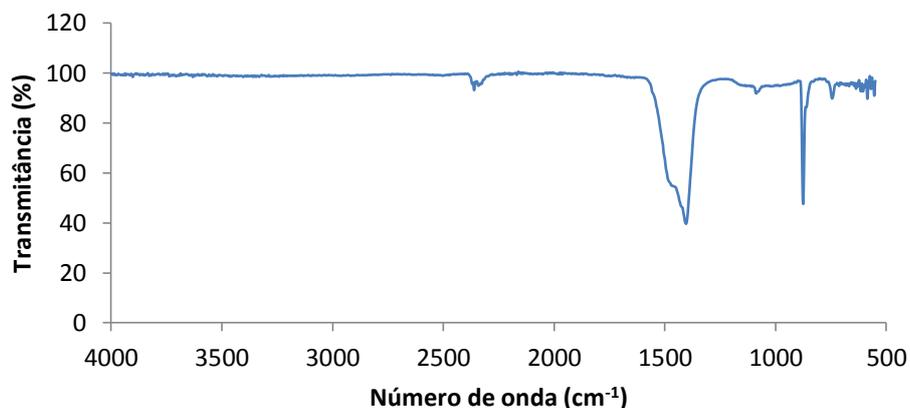


Figura 32 – Espectro de FTIR de carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.

Observando o espectro da figura 32, identificam-se os picos com número de onda de 744 cm^{-1} , 875 cm^{-1} e 1403 cm^{-1} , que são característicos do carbonato de cálcio. A banda com número de onda de 1403 cm^{-1} apresenta uma ligeira diferença em relação ao valor de referência, que pode ser justificado pelo facto desta amostra ser constituída maioritariamente por vaterite. O pico identificado com número de onda de compreendido entre $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ corresponde ao CO_2 do ambiente de análise.

Na figura 27 apresenta-se o difractograma obtido para amostra resultante da precipitação em micro-emulsão.

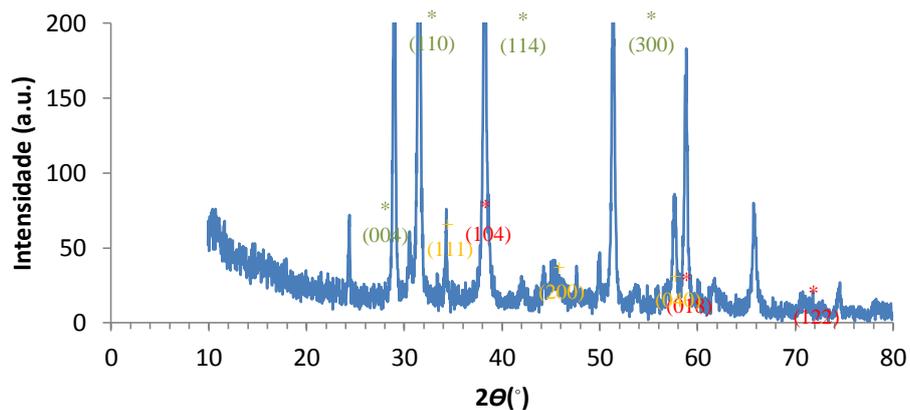


Figura 33 – Difractograma de raio-X do carbonato de cálcio obtido por precipitação em micro-emulsão.

Esta amostra é constituída pelas três formas cristalinas do carbonato de cálcio, com predominância da vaterite em relação à calcite e à aragonite. A vaterite foi indexada através do ICDD *card* n° 00-033-0268, identificando-se alguns picos com * no difractograma. A calcite foi indexada pelo ICDD *card* n° 00-024.0027, identificada por * no difractograma. A aragonite foi indexada pelo ICDD *card* n° 01-071-2396 identificada por + no difractograma.

4.3- Comparação dos métodos de síntese

Após a síntese das partículas é importante analisar os resultados obtidos pelos diferentes métodos utilizados.

Na figura 34 apresentam-se as distribuições granulométricas obtidas pelos métodos de produção de partículas submicrométricas, e a distribuição granulométrica do dióxido de titânio para comparação de resultados.

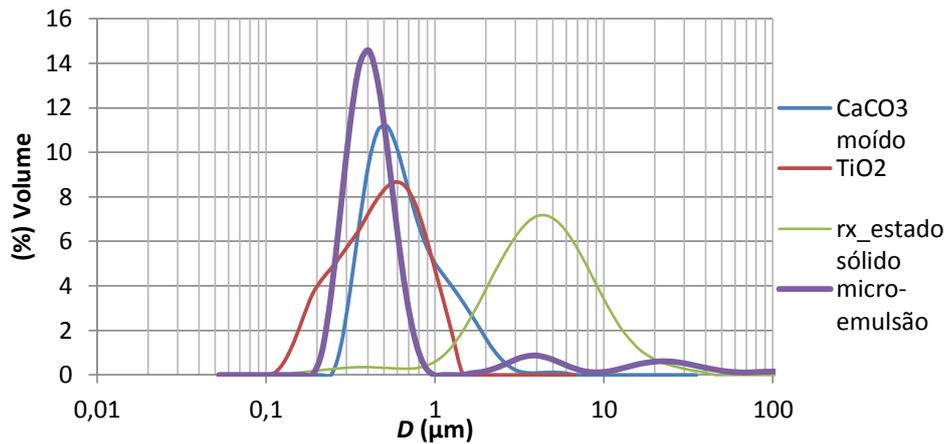


Figura 34 – Distribuições granulométricas das partículas de carbonato de cálcio obtidas pelos métodos de síntese utilizados.

Observando a figura 34, verifica-se que o método da reacção de precursores em estado sólido obteve os piores resultados em termos de granulometria, afastando-se do objectivo principal. Por outro lado, o processo de moagem e o método de precipitação em micro-emulsão revelaram-se eficazes no controlo da granulometria das partículas. Analisando estes dois métodos, verifica-se que o método de precipitação em micro-emulsão é menos viável industrialmente que a moagem por via húmida, uma vez que, com este método, obtém-se uma quantidade reduzida de partículas por síntese, o que inviabilizou a sua aplicação nas tintas. Outro facto relevante está no preço e na quantidade de reagentes necessários à síntese, que é significativamente superior às matérias-primas utilizadas no processo de moagem.

Outro aspecto importante no método de síntese por precipitação em micro-emulsão está no controlo da formação de agregados de partículas, que comprometem as propriedades ópticas da tinta, porque os agregados de grande dimensão reduzem consideravelmente o brilho da tinta.

Comparando agora as distribuições granulométricas destes métodos, verifica-se que com o método de precipitação em micro-emulsão obtém-se uma distribuição de tamanhos mais apertada (excluindo os agregados) do com a moagem por via húmida; esta diferença poderá conduzir a melhores resultados em termos das propriedades ópticas da tinta.

Assim, face as vantagens e limitações dos métodos de síntese, apenas se realizaram testes em tinta, com as partículas obtidas por moagem por via húmida.

4.4 - Testes às tintas

Após a síntese e caracterização das partículas de carbonato de cálcio obtido por moagem por via húmida, procedeu-se a introdução destas numa formulação de tinta e avaliou-se a evolução da opacidade da tinta.

As tabelas 14 e 15 apresentam as quantidades utilizadas para a produção da base da tinta e das tintas formuladas, respectivamente. Preparou uma base para 8 formulações de tinta com 500 g cada.

Tabela 14 – Quantidades utilizadas na formulação da base da tinta.

Constituinte	Massa (g)
Água	418,7
<i>Calgon 10%</i>	11,2
<i>Bermocoll EBM 5500</i>	11,2
Amonia	2,0
Agitação	
Dispersante <i>Coatex BR3</i>	3,4
<i>Concentrol DFM AFO3</i>	6,0
Dióxido de titânio	170,0
Biocida	8,0

Tabela 15 – Formulações das tintas de teste.

	Padrão (g)	Tinta 1 (g)	Tinta 2 (g)	Tinta 3 (g)	Tinta 4 (g)	Tinta 5 (g)	Tinta 6 (g)
% De substituição de dióxido de titânio	0	1	2	4	6	10	15
Base	78,82	78,82	78,82	78,82	78,812	78,82	78,82
Água	1,57	1,46	1,36	1,15	0,94	0,52	0
Dispersant Coatex BR3	0,075	0,07	0,065	0,055	0,045	0,025	0
CaCO ₃ moído		0,35	0,71	1,42	2,13	3,54	5,32
Titanium dioxide Huntsman TR	3,75	3,5	3,25	2,75	2,25	1,25	0
Omyaflow 40 XE - OU 75%	382,85	382,85	382,85	382,85	382,85	382,85	382,85
Basf Acronal 290D	31	31	31	31	31	31	31
Texanol	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
White Spirit	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74	0,74

Depois de efectuar as formulações de tinta mediram-se alguns parâmetros, necessários á caracterização da tinta e aos testes procedentes. Estes resultados são apresentados na 16.

Tabela 16 – Resultados da medição de pH, teor de sólidos, viscosidades e massa volúmica das tintas formuladas.

	Tinta padrão	Tinta 1	Tinta 2	Tinta 3	Tinta 4	Tinta 5	Tinta 6
pH	9,51	9,50	9,52	9,50	9,51	9,52	9,53
Teor de sólidos (% m/m)	66,1	66,2	66,1	66,2	66,3	66,3	66,1
Viscosidade a 10 rpm (cP)	13480	13520	13640	12880	12980	13600	12880
Viscosidade a 60 rpm (cP)	4693	4660	4713	4483	4580	4630	4380
Viscosidade de krebs (KU)	107,8	108,0	108,3	106,7	107,8	108,0	107,6
Massa volúmica (g/ml)	1,59	1,58	1,59	1,60	1,59	1,58	1,58

Analisando a tabela 16, não se observam variações significativas entre as várias formulações. As medições de viscosidade e massa volúmica foram realizados a 23±3°C, para que temperatura não influenciasse os resultados das medições.

Na tabela 17 são apresentados os valores médios da cor das tintas.

Tabela 17 – Resultados obtidos para a medição da cor das tintas na zona branca dos cartões revestidos com 100 µm de espessura.

	L^*	a^*	b^*
Tinta padrão	96,24	-0,40	1,45
Tinta 1	96,27	-0,41	1,44
Tinta 2	96,20	-0,42	1,49
Tinta 3	96,18	-0,40	1,45
Tinta4	96,17	-0,39	1,46
Tinta 5	96,10	-0,38	1,46
Tinta 6	96,01	-0,39	1,46

Observando a tabela 17, verifica-se que a tinta tende a perder ligeiramente a brancura (L^*), à medida que se aumenta a percentagem de substituição do dióxido de titânio. Este resultado já era esperado, uma vez que a cor das partículas obtidas por moagem por via húmida apresentou uma brancura baixa em relação às cargas minerais convencionais.

Na tabela 18 são apresentados resultados obtidos para a medição do brilho das tintas formuladas.

Tabela 18 – Resultados obtidos pela medição do brilho nos cartões revestidos de 100 µm de espessura, com o auxílio do medidor de brilho.

	Ângulo de incidência de 60° (g.u.)	Ângulo de incidência de 85° (g.u.)
Tinta padrão	3,10	3,23
Tinta 1	3,10	3,30
Tinta 2	3,10	3,17
Tinta 3	3,03	3,17
Tinta4	3,07	3,33
Tinta 5	3,10	3,13
Tinta 6	3,00	3,10

As tintas produzidas classificam-se como tintas mate, uma vez que todos os valores obtidos com um ângulo de incidência de 85° são inferiores a 5 g.u. (unidades de brilho).

Analisando a tabela 18, constata-se que a introdução das partículas moídas na formulação da tinta não influencia o brilho da tinta. Este facto pode ser explicado através da distribuição granulométrica homogénea das partículas moídas, e pela baixa concentração de partículas moídas.

De seguida são apresentados, na tabela 19 e figura 35, os resultados obtidos no teste de resistência à esfrega húmida.

Neste ensaio os painéis de teste foram secos durante 7 dias e foram esfregados durante 40 ciclos, devido ao facto da formulação de base não resistir a 200 ciclos de esfrega húmida.

Esta formulação base de tinta é classificada como sendo de classe 4 relativamente à esfrega húmida pois com 40 ciclos de esfrega, a perda de espessura é menor do 70 μm .

Tabela 19 – Resultados obtidos no teste de esfrega húmida.

	Perda de massa por unidade de área (g/m^2)	Perda de espessura do filme (μm)
Tinta padrão	42,41	22
Tinta 1	45,19	23
Tinta 2	47,21	24
Tinta 3	49,17	26
Tinta4	51,04	26
Tinta 5	54,68	29
Tinta 6	56,31	28

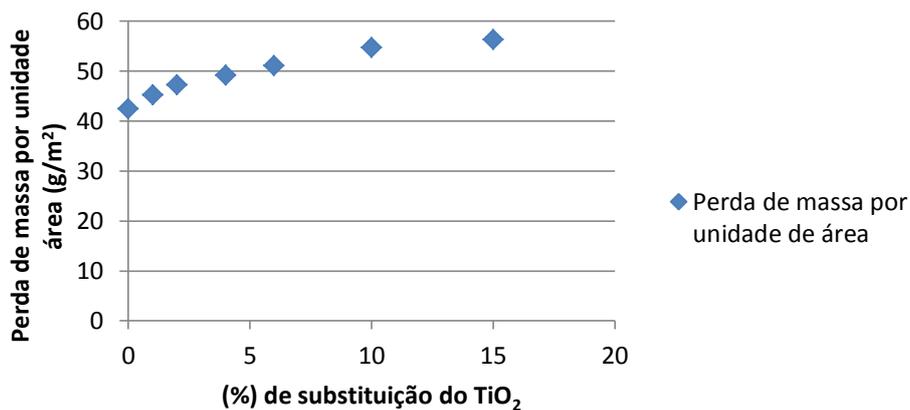


Figura 35 – Resultados obtidos no teste de esfrega húmida.

Analisando a tabela 19, observa-se que a introdução das partículas de carbonato de cálcio moídas reduz a resistência à esfrega húmida da tinta, como pode ser comprovado através dos valores de perda de massa por unidade de área e de espessura do filme. Esta redução pode ser explicada pelo menor grau de ligação do carbonato de cálcio com o ligante, quando comparado com o dióxido de titânio, devido as interações entre o dispersante da suspensão de moagem e o dispersante da tinta.

Este teste requer o cálculo da massa volúmica não volátil da tinta que é apresentado no anexo I – A.

De seguida procedeu-se à determinação da opacidade e poder de cobertura das tintas. Os resultados obtidos são apresentados na figura 36 e na tabela 20.

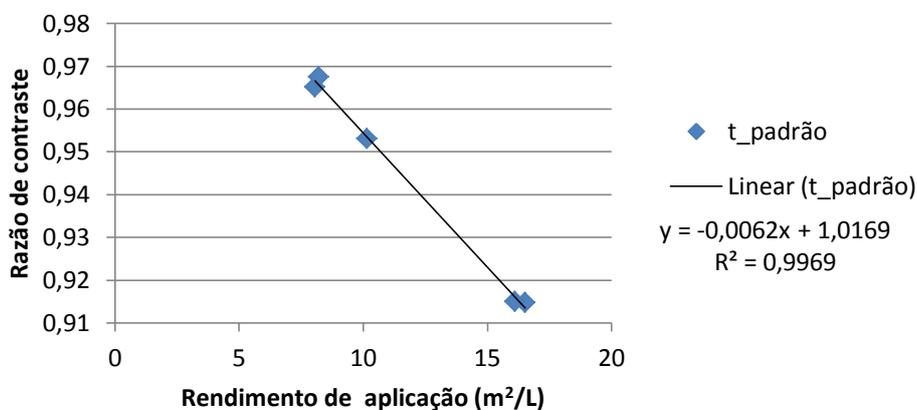


Figura 36 – Relação linear entre a razão de contraste e o rendimento de aplicação para a tinta padrão.

Este teste requer o cálculo da razão de contraste média de cada cartão de contraste revestido, assim com o rendimento de aplicação da tinta. Estes cálculos são apresentados no anexo I – B.

Depois é possível representar graficamente a razão de contraste em função do rendimento de aplicação da tinta, e efectuar a regressão linear aos dados como ilustrado na figura 36, porque a razão de contraste é uma função aproximadamente linear do inverso do rendimento de aplicação da tinta para esta gama de espessuras de filme seco. É importante referir que as regressões foram ajustadas, retirando o ponto mais afastado da regressão, de modo a obter melhores valores de correlação (R^2).

A tabela 20 apresenta as equações da regressão linear de cada tinta, o coeficiente de correlação, os valores calculados da razão de contraste para um rendimento de aplicação de $20\text{m}^2/\text{L}$, e do rendimento de aplicação para uma razão de contraste de 0,98 a partir das regressões efectuadas.

Tabela 20 – Valores calculados por interpolação linear para um rendimento de aplicação de $20\text{m}^2/\text{L}$ e para uma razão de contraste de 0,98.

	Equação da regressão linear	R^2	R_c para um rendimento de aplicação $20\text{m}^2/\text{L}$	Rendimento de aplicação para $R_c=0,98$ (m^2/L)
Tinta padrão	$R_c = -0,0062 * Sp + 1,0169$	0,993	0,893	5,9
Tinta 1	$R_c = -0,0064 * Sp + 1,0203$	0,953	0,892	6,3
Tinta 2	$R_c = -0,0064 * Sp + 1,0196$	0,996	0,892	6,2
Tinta 3	$R_c = -0,0062 * Sp + 1,0146$	0,992	0,893	5,6
Tinta4	$R_c = -0,0061 * Sp + 1,0154$	0,992	0,894	5,6
Tinta 5	$R_c = -0,0071 * Sp + 1,0265$	0,998	0,885	6,5
Tinta 6	$R_c = -0,008 * Sp + 1,0287$	0,978	0,869	6,1

A figura 37 consiste na representação dos resultados da razão de contraste para um rendimento de aplicação de $20\text{m}^2/\text{L}$ da tabela 20, de forma a facilitar a sua análise.

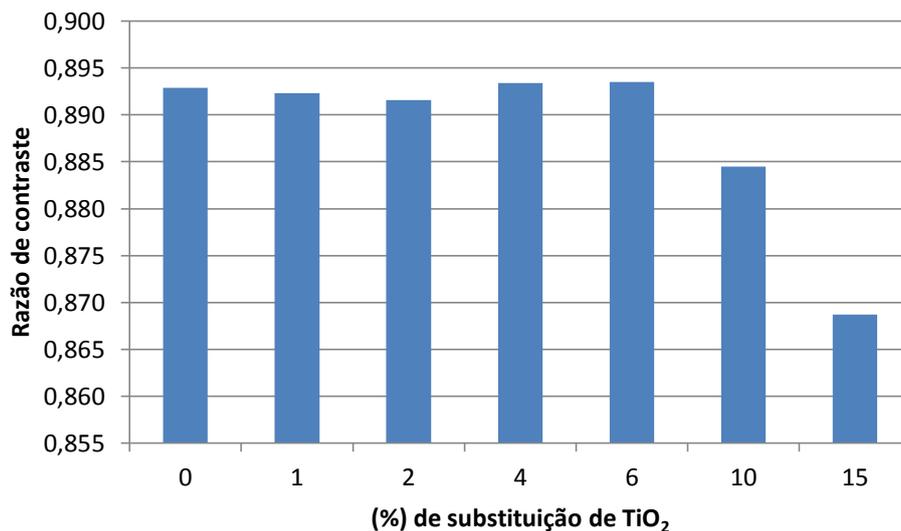


Figura 37 – Opacidade das tintas para um rendimento de aplicação de 20 m²/L.

Analisando a figura 37, observa-se que ocorre uma redução significativa (aproximadamente 1%) da opacidade da tinta quando se substitui mais de 6% da massa do dióxido de titânio. A diferença de opacidade verificada entre a tinta padrão e as tintas 1,2 e 3 deve às características do método de quantificação da opacidade, devido ao ajuste dos dados à regressão linear.

É possível substituir pelo menos 6% da massa de titânio pelas partículas de carbonato de cálcio obtidas por moagem, na formulação da tinta sem comprometer a sua opacidade. A redução da quantidade de pigmento na formulação da tinta é possível, porque provavelmente as partículas submicrométricas de CaCO₃, provocam uma distribuição mais eficaz do pigmento no filme seco. A redução da opacidade que ocorre quando se substitui mais de 6% de dióxido de titânio deve-se provavelmente ao baixo índice de refração das partículas de carbonato de cálcio em relação ao índice de refração do dióxido de titânio, e próximo do índice de refração do ligante da tinta.

Em relação ao poder de cobertura da tinta (rendimento de aplicação para uma razão de contraste de 0,98), este valor situa-se na gama dos 6 m²/L. A diferença de valores entre as diferentes tintas analisadas deve às características método de quantificação deste parâmetro, nomeadamente no ajuste da regressão linear aos dados. O poder de cobertura da tinta deveria diminuir à medida que se aumenta a percentagem de substituição de dióxido de titânio na formulação da tinta, tal como acontece na opacidade do filme.

5 – CONCLUSÃO

A síntese de partículas de carbonato de cálcio submicrométricas para substituição do pigmento (TiO_2) de tintas decorativas brancas foi efectuada por três formas distintas: moagem de carbonato de cálcio por via húmida, reacção de precursores em estado sólido e por precipitação em micro-emulsão.

A moagem por via húmida revelou-se eficaz no controlo da granulometria das partículas, tendo-se obtido uma distribuição de tamanhos de partícula idêntica à granulometria do pigmento utilizado na formulação da tinta. A moagem foi realizada com uma concentração de dispersante de 1,7% m/m seco, durante 120 minutos, a uma velocidade agitação de 1000 rpm. A fase cristalina predominante das partículas é calcite.

Em relação ao método de reacção de precursores em estado sólido, conclui-se que não é eficaz no controlo da granulometria das partículas, devido à temperatura elevada a que ocorre a reacção. Em relação à composição química da amostra, a fase cristalina predominante é a calcite, detectando-se também a presença de Ca(OH)_2 .

Relativamente ao método de síntese de precipitação em micro-emulsão, o ensaio 12 com o rácio molar $\text{CaCl}_2/\text{Na}_2\text{CO}_3$ (R) de 2, rácio molar água/surfactante (W) de 12,75 e rácio molar água/óleo (S) de 2,75, obteve os melhores resultados em termos de granulometria, apresentando tamanho médio de partícula semelhante ao TiO_2 . Para além disso, apresenta também uma distribuição granulométrica mais estreita do que a granulometria do dióxido de titânio. As partículas obtidas por precipitação em micro-emulsão são constituídas maioritariamente por vaterite.

Em relação à influência dos rácios W , S e R , verificou-se que a diminuição de W provoca uma diminuição da granulometria das partículas, e o aumento do valor de W conduz a uma redução de estabilidade das micro-emulsões. O parâmetro S não influencia significativamente a granulometria das partículas, desde que não se atinja o limite de estabilidade das micro-emulsões. O aumento do valor de R provoca uma redução significativa no volume de agregados de partículas. Conclui-se que quando a reacção de formação do carbonato de cálcio ocorre preferencialmente nas micelas de cloreto de cálcio, a reacção é mais rápida, e limita a formação de agregados e o

crescimento das partículas. Em relação à influência do aditivo, verificou-se que este favorece a redução da granulometria das partículas, uma vez que este tem a função de dispersar as partículas na suspensão.

Analisando os três métodos testados para a produção de partículas submicrométricas de carbonato de cálcio, a moagem por via húmida é o método mais eficaz, uma vez que o método de precipitação de em micro-emulsão é limitado pela estabilidade das micro-emulsões. Este facto resulta na produção de pequenas quantidades de partículas e num consumo elevado de reagentes, o que não permitiu avaliar o seu desempenho na tinta.

Relativamente à aplicação das partículas em tinta de base aquosa, conclui-se que é possível substituir pelo 6% da massa de TiO_2 na formulação de tinta sem comprometer a sua opacidade, porque as partículas de carbonato de cálcio provavelmente provocam uma melhor distribuição espacial das partículas de pigmento no filme de tinta. Com uma percentagem de substituição de 10% ou superior do dióxido de titânio, a opacidade é reduzida devido ao baixo índice de refração das partículas de carbonato de cálcio, e da proximidade deste com o índice de refração do ligante.

Em relação ao brilho da tinta, conclui-se que as partículas submicrométricas de CaCO_3 não alteram esta propriedade dentro da gama testada ($< 15\%$ m/m), porque a distribuição de tamanhos das partículas é homogénea e sem agregados.

No teste de resistência à esfrega húmida, verificou-se que a substituição do dióxido de titânio pelas partículas de carbonato de cálcio moídas provoca uma redução da resistência da tinta à esfrega húmida. Esta redução pode ser explicada pelo menor grau de ligação existente entre o carbonato de cálcio e o ligante, devido às interações entre o dispersante da suspensão de moagem e o dispersante da tinta.

6 – TRABALHO FUTURO

Os objectivos deste trabalho foram parcialmente alcançados, uma vez que não houve comparação da aplicação em tinta de partículas obtidas por vários métodos. Por isso, será útil avaliar futuramente alguns métodos e resultados obtidos, tais como:

- Optimizar o tempo de reacção do método de precipitação em micro-emulsão, de modo a eliminar a formação de agregados de partículas, e posteriormente testar estas partículas em tinta.
- Produzir partículas submicrométricas de carbonato de cálcio por moagem a seco, com por exemplo através de *jet-mill*, e testar em tinta. A comparação entre os processos de moagem pode ser útil, uma vez que as partículas da moagem por via húmida estão em suspensão e as partículas de moagem a seco estão na forma de pó. Esta diferença pode alterar os resultados da dispersão das partículas no filme de tinta.
- Testar as partículas produzidas numa formulação de tinta com outras características de modo a comprovar resultados obtidos com esta formulação.

7 – BIBLIOGRAFIA

Balaz, P. (2008). Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering, Springer.

Cosgrove, T. (2010). Colloid science: principles, methods and applications, Wiley-Blackwell.

Dadkhah, M., Salavati-Niasari, M., Mir, N.(2012).”Synthesis and characterization of nano-size CaCO₃ via thermal treatment and solid state method”, J. Nanostructures. 1 (2), pp. 153–158.

Elvers, B. (2001). Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Wiley-Vch.

Gamelas, J. A. F., Lourenco, A. F., Ferreira, P. J. (2011). "New modified filler obtained by silica formed by sol-gel method on calcium carbonate." Journal of sol-gel science and technology **59**(1): 25-31.

He, M. (2007). “Slurry rheology of industrial minerals and its effects on wet ultra-fine grinding”, doctoral thesis, Division of Mineral Processing, Department of Chemical Engineering and Geosciences, Luleå University of Technology.

Gysau, D. (2006). Fillers for paints: fundamentals and applications, Vincentz Network GmbH & Co KG.

Koleske, J. V. (1995). Paint and coating testing manual: of the Gardner-Sward handbook, Astm International.

Kroschwitz, J., Howe-Grant, M. (1996). Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology, vol.17, Interscience Publishers.

Kroschwitz, J., Howe-Grant, M. (2007). Kirk-Othmer: Encyclopedia of chemical technology, Vol.4, Interscience Publishers.

Nasrazadani, S., Eureste, E. (2008). Application of FTIR for Quantitative Lime Analysis, University of North Texas.

Port, A., Cameron, C., Alastir, R., Marion, A., Milne, A. (2004). The chemistry and physics of coatings, Royal society of chemistry.

Shinohara, K., Golman, B. (1999). "Fine-grinding characteristics of hard materials by attrition mill." Powder technology **103**(3): 292-296.

Suryanarayana, C. (2001). "Mechanical alloying and milling." Progress in materials science **46**(1): 1-184.

Talbert, R. (2007). Paint Technology Handbook

Tai, C., Chen, C. (2008). "Particle morphology, habit, and size control of CaCO₃ using reverse microemulsion technique." Chemical Engineering Science **63**(14): 3632-3642

- 1- <http://codigodacultura.wordpress.com/2010/03/26/investigadores-da-universidade-de-evora-descobrem-pinturas-rupestres-numa-gruta-do-alentejo/> consultado em 26-10-2012;
- 2- http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/4944/4944_3.PDF, consultado em 25-11-2012;
- 3- http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-44672005000100014, consultado em 2-12-2012;
- 4- <http://jaguar.fcav.unesp.br/lapar/Br/pa2.php>, consultado em 18-11-2012;
- 5- <http://www.cilas.com/laser-diffraction-particle-size-analysis-principles.htm>, consultado em 23-12-2012.

ANEXO I

A – Determinação da resistência à esfrega húmida da tinta

Determinação densidade do filme de tinta seco

Para a determinação da massa volúmica do filme de tinta seco foi necessário marcar, cortar, pesar e medir a espessura em 4 áreas (65 mm x 65 mm) nos painéis de testes revestidos e num painel de teste em branco. A determinação da massa volúmica não volátil foi calculada através da equação 12, Concretizando para a primeira área cortada da tinta padrão:

$$\rho_{nv,x} = \frac{2,8162 - 1,3294}{4225(0,436 - 0,253)} * 1000 \Leftrightarrow \rho_{nv,x} = 1,92$$

Na tabela 21 são apresentados os resultados e medições efectuadas para a determinação da densidade do filme de tinta seco, onde m_x é a massa da área cortada do painel de teste em g, m_2 é a massa média das áreas cortadas do painel branco em g, A_2 é a médias das áreas cortadas do painel de teste branco em mm^2 , d_x é a espessura em mm das áreas cortadas dos painéis revestidos, e d_1 é a média das espessuras em mm das áreas cortadas do painel de teste.

A massa das áreas cortadas não revestidas m_2 foi determinada através da equação 13, concretizando obtém-se:

$$m_2 = \frac{11,1458*4225}{35424} = 1,3294$$

Onde m_1 é a massa do painel de teste branco em g, A_1 é a área do painel de teste em mm^2 e A_2 é a média das áreas cortadas do painel de teste branco.

Tabela 21 – Resultados e medições da determinação da densidade do filme de tinta seco.

	A_1 (mm ²)	A_2 (mm ²)	m_1 (g)	m_x (g)	m_2 (g)	D_1 (mm)	D_x (mm)	ρ_{NV} (g/ml)
Tinta padrã o	35424	4225	11,1458	2,8162	1,3294	0,253	0,436	1,92
	35424	4225	11,1458	2,8509	1,3294	0,253	0,449	1,84
	35424	4225	11,1458	2,8403	1,3294	0,253	0,443	1,88
	35424	4225	11,1458	2,8593	1,3294	0,253	0,439	1,95
Tinta 1	35424	4225	11,1458	2,4208	1,3294	0,253	0,379	2,05
	35424	4225	11,1458	2,4515	1,3294	0,253	0,393	1,89
	35424	4225	11,1458	2,4419	1,3294	0,253	0,386	1,97
	35424	4225	11,1458	2,4338	1,3294	0,253	0,389	1,92
Tinta 2	35424	4225	11,1458	2,2905	1,3294	0,254	0,372	1,93
	35424	4225	11,1458	2,5034	1,3294	0,254	0,395	1,97
	35424	4225	11,1458	2,6867	1,3294	0,254	0,428	1,85
	35424	4225	11,1458	3,0851	1,3294	0,254	0,471	1,92
Tinta 3	35424	4225	11,1458	2,6792	1,3294	0,253	0,420	1,91
	35424	4225	11,1458	2,5918	1,3294	0,253	0,4142	1,85
	35424	4225	11,1458	2,6872	1,3294	0,253	0,422	1,90
	35424	4225	11,1458	2,7305	1,3294	0,253	0,432	1,85
Tinta 4	35424	4225	11,1458	2,2605	1,3294	0,253	0,363	2,00
	35424	4225	11,1458	2,5233	1,3294	0,253	0,403	1,88
	35424	4225	11,1458	2,5497	1,3294	0,253	0,402	1,94
	35424	4225	11,1458	2,5791	1,3294	0,253	0,407	1,92
Tinta 5	35424	4225	11,1458	2,6875	1,3294	0,252	0,425	1,85
	35424	4225	11,1458	2,6715	1,3294	0,252	0,421	1,87
	35424	4225	11,1458	2,6212	1,3294	0,252	0,416	1,86
	35424	4225	11,1458	2,4734	1,3294	0,252	0,402	1,81
Tinta 6	35424	4225	11,1458	2,4383	1,3294	0,254	0,395	1,86
	35424	4225	11,1458	2,3726	1,3294	0,254	0,38	1,95

	35424	4225	11,1458	2,3225	1,3294	0,254	0,371	2,01
	35424	4225	11,1458	2,3452	1,3294	0,254	0,369	2,09

Determinação da resistência à esfrega húmida

Na tabela 22 são apresentados os resultados e medições efectuadas para a determinação da resistência à esfrega húmida.

Após a secagem dos painéis de teste, efectuou-se a sua pesagem e determinou-se a perda de massa do filme por unidade de área (L) durante a esfrega, através da equação 10, concretizando para a tinta padrão obtém-se:

$$L = \frac{22,5756 - 21,9075}{0,015} = 42,41$$

onde m_1 é a massa do painel de teste seco antes da esfrega em g, m_2 é a massa do painel de teste seco após os 40 ciclos de esfrega em g e A é a área de esfrega em m^2 .

O cálculo da perda de espessura do filme (L_{dft}) em μm durante a esfrega húmida foi efectuado através de:

$$L_{dft} = \frac{42,41}{1,89} \approx 22$$

onde ρ_{nv} , é a massa volúmica do filme de tinta seco expressa em g/ml.

Tabela 22 – Resultados e medições do teste de resistência à esfrega húmida

	m_1	m_2	A	L	L_{dft}
Tinta padrão	22,5756	21,9075	0,015	42,41	22
Tinta1	21,6847	20,9872	0,015	45,19	23
Tinta 2	20,1319	19,4533	0,015	47,21	24
Tinta 3	21,8645	21,1269	0,015	49,17	26
Tinta 4	20,5824	19,8168	0,015	51,04	26
Tinta 5	21,8588	21,0386	0,015	54,68	29
Tinta 6	19,8646	19,0200	0,015	56,31	28

B – Determinação do poder de cobertura e opacidade da tinta

De seguida, cortou-se uma área de 62 mm x 56 mm no centro dos cartões revestidos e dos cartões brancos e pesaram estas áreas. Depois calculou-se a massa por unidade área em g/mm^2 (m'') de cada filme seco através da equação 7, concretizando para o cartão 1 da tinta padrão:

$$m'' = \frac{1,4707 - \left(\frac{1,2917 \cdot 5,2127}{5,4036}\right)}{3472} = 6,46824E^{-5}$$

A seguir efectuou-se o cálculo da espessura teórica do filme húmido em mm (t_w) através da equação 8:

$$t_w = \frac{6,46824E^{-5}}{1,58 \cdot 66,08} * 10^5 = 0,06164044$$

Por fim, calculou-se o rendimento de aplicação em m^2/L (S_p) da tinta para cada cartão através de:

$$S_p = \frac{1}{0,06164044} = 16,13689055$$

Na tabela 23 apresentam-se os resultados dos cálculos acima efectuados, assim como a razão de contraste média medida em cada cartão de contraste.

Tabela 23 – Resultados da determinação do poder de cobertura e opacidade da tinta.

	Cartão	m''	t_w	S_p	$Rc_{\text{médio}}$
Tinta padrão	1 (100 μm)	6,34907E-05	0,060504747	16,5276	0,9147
	2 (100 μm)	6,51324E-05	0,062069243	16,1110	0,9150
	3 (150 μm)	0,000103324	0,098464373	10,1559	0,9529
	4 (150 μm)	9,84561E-05	0,093825778	10,6580	0,9192
	5 (200 μm)	0,000130426	0,12429229	8,0455	0,9651
	6 (200 μm)	0,000127834	0,121822032	8,2086	0,9674
Tinta 1	1 (100 μm)	6,21717E-05	0,059346794	16,8501	0,9181
	2 (100 μm)	6,24309E-05	0,059594232	16,7801	0,9112
	3 (150 μm)	8,77478E-05	0,083760718	11,9387	0,9561
	4 (150 μm)	8,77478E-05	0,083760718	11,9387	0,9344
	5 (200 μm)	0,000118911	0,113508315	8,8099	0,9648
	6 (200 μm)	0,000131527	0,125550318	7,9649	0,9736
Tinta 2	1 (100 μm)	5,51542E-05	0,052305862	19,1183	0,9060
	2 (100 μm)	5,72279E-05	0,054272503	18,4255	0,9018
	3 (150 μm)	8,70378E-05	0,082542957	12,1149	0,9448
	4 (150 μm)	8,70378E-05	0,082542957	12,1149	0,9405
	5 (200 μm)	0,000123674	0,117286936	8,5260	0,9662
	6 (200 μm)	0,000127792	0,121192902	8,2513	0,9656
Tinta 3	1 (100 μm)	6,46824E-05	0,06164044	16,2231	0,9151
	2 (100 μm)	6,5028E-05	0,061969807	16,1368	0,9125
	3 (150 μm)	9,85246E-05	0,093891026	10,6506	0,9510
	4 (150 μm)	9,65085E-05	0,091969715	10,8731	0,9484
	5 (200 μm)	0,000128421	0,122381332	8,1711	0,9644
	6 (200 μm)	0,000128018	0,121997069	8,1969	0,9610
Tinta 4	1 (100 μm)	6,82595E-05	0,06439712	15,5286	0,9197
	2 (100 μm)	6,42272E-05	0,060593021	16,5035	0,9163

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PARTÍCULAS SUBMICROMÉTRICAS DE CARBONATO DE CÁLCIO
PARA APLICAÇÃO EM TINTAS DECORATIVAS

	3 (150µm)	9,62261E-05	0,090781266	11,0154	0,9395
	4 (150µm)	9,62261E-05	0,090781266	11,0154	0,9437
	5 (200µm)	0,000125345	0,118252296	8,4564	0,9611
	6 (200µm)	0,000133409	0,125860495	7,9453	0,9697
Tinta 5	1 (100µm)	4,85767E-05	0,046218895	21,6361	0,8737
	2 (100µm)	5,54027E-05	0,052713614	18,9704	0,9110
	3 (150µm)	9,20963E-05	0,087626151	11,4121	0,9473
	4 (150µm)	9,20963E-05	0,087626151	11,4121	0,9453
	5 (200µm)	0,000120869	0,115002623	8,6954	0,9629
	6 (200µm)	0,000124642	0,118592531	8,4322	0,9685
Tinta 6	1 (100µm)	6,13494E-05	0,058650365	17,0501	0,8856
	2 (100µm)	6,36535E-05	0,060853144	16,4330	0,9034
	3 (150µm)	9,89358E-05	0,094583199	10,5727	0,9444
	4 (150µm)	9,89358E-05	0,094583199	10,5727	0,9442
	5 (200µm)	0,000122496	0,117106615	8,5392	0,9670
	6 (200µm)	0,000120422	0,115124114	8,6862	0,9578