

Tintas, vernizes e adesivos

Muitas semelhanças e muitas diferenças

- Tintas e vernizes: filmes que **revestem** superfícies
 - **Adesão** ao substrato
 - **Funcionalidades**: aspecto (cobertura, brilho), proteção contra intempérie, anti-corrosão, isolamento térmico...
- Adesivos: filmes que **unem** superfícies
 - **Funcionalidade**: junção de objetos (superfícies), resistência à tração, à flexão, à penetração de água, dissipação de energia mecânica.

Base: sempre resina, um polímero

- Alguns tipos de polímeros são empregados em tintas e em adesivos, outros só em tintas ou em adesivos.
- Tintas contêm compostos inorgânicos como pigmentos.
- Adesivos contêm compostos inorgânicos como cargas ou reforços.

Propriedades de Superfícies

Adesão

Produtos e Princípios

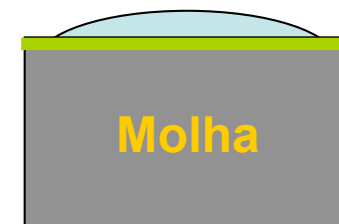
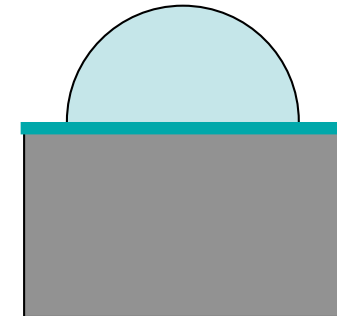
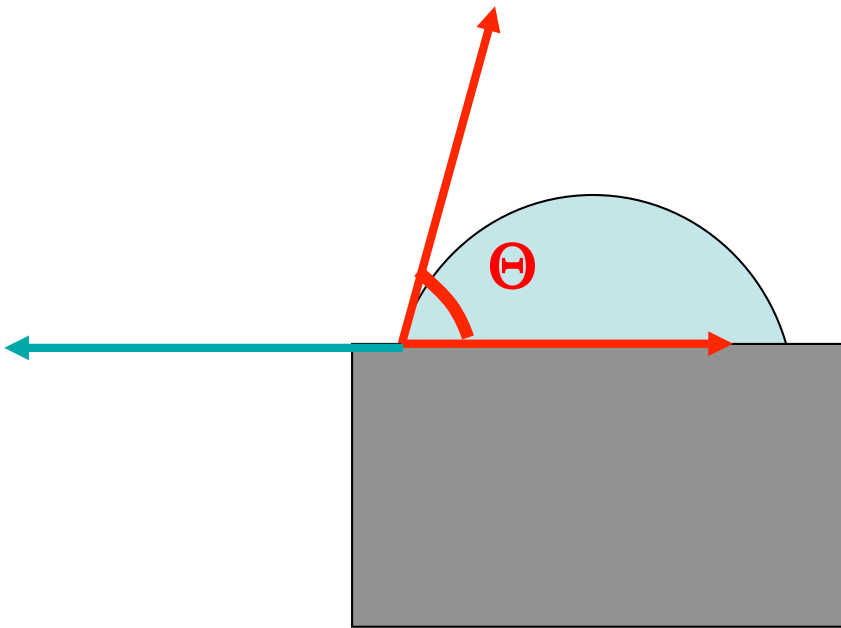
- Revestimentos
- Tintas, vernizes
- Filmes finos
- Adesivos
- Impermeabilizantes
- *Blendas e compósitos*
- *Macrocristais*
- *Nanocompósitos*
- **Forças intermoleculares**
- **Interações entre superfícies**
- **Nanoestruturas**
- **Reologia**
 - Dissipação vs. Armazenagem
- **Propriedades mecânicas**
 - Alta anisotropia nas superfícies

Tensão superficial ou energia livre superficial: $\gamma = (\delta G/dA)_{T,P}$

- **Existe em sólidos e líquidos**
- Principal determinante morfogênética
- Importância crescente quando a área interfacial aumenta:
- $\gamma = 72 \text{ mJ/m}^2$ na água, portanto:
 - $72 \times 0,75 \times 10^{-4} (\text{m}^2) = 54 \times 10^{-4} \text{ mJ}$, em uma gota esférica, mas $72 \text{ mJ} \times 1000 (\text{m}^2) = 72 \text{ J}$, se a água estiver em dimensões nanométricas
portanto, razão de Boltzman: 3×10^{-5}

Ângulo de contacto de líquidos com polímeros

$$\gamma_{SG} = \gamma_L \cos \Theta + \gamma_{LG}$$



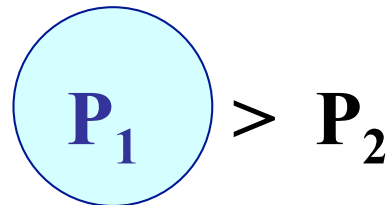
γ_{LG} depende de uma camada superficial muito fina (~ 1 nm)

A equação de Young-Laplace

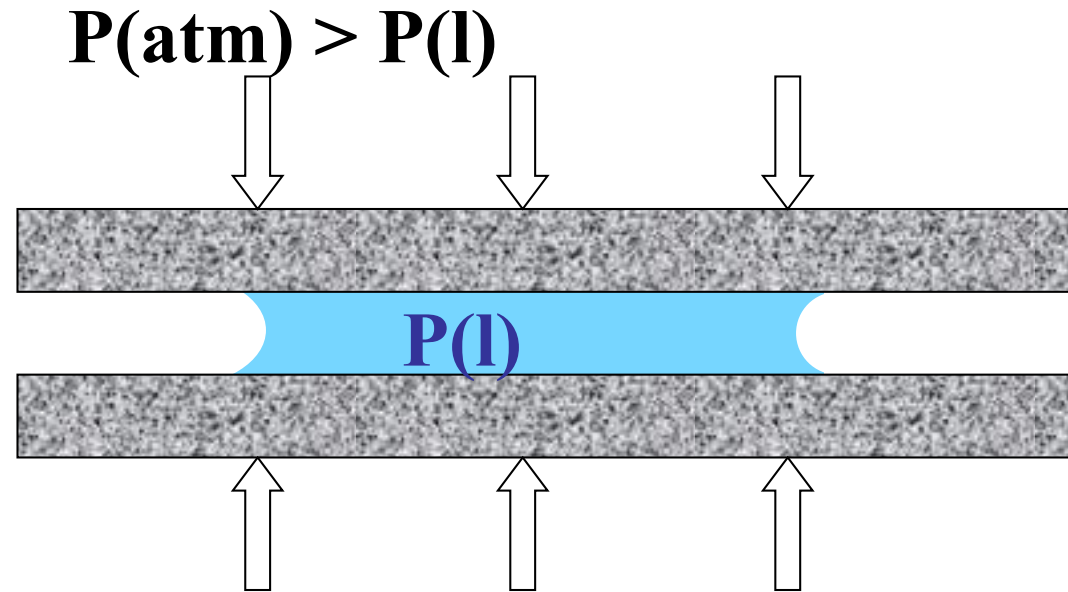
- **Diferença de pressão entre as duas fases separadas por uma superfície com raios de curvatura R_1 e R_2 :**

$$\Delta p = \gamma (1/R_1 + 1/R_2)$$

- **no caso de calota esférica: $\Delta p = \gamma (2/R)$,**
- **a pressão é maior do lado do centro de curvatura:**



Adesão capilar



Se o líquido molhar as paredes do sólido com que está em contacto (ex., placas de vidro), ocorre adesão. Se o líquido não molhar, há repulsão.

Características de superfícies de polímeros

- **Baixa tensão superficial**
 - Portanto, não são facilmente recobertos
 - Baixa molhabilidade
 - Dificuldade de adesão
- **Baixa reatividade química**
 - Capa mais externa de hidrocarbonetos
- **Imiscibilidade** com cadeias de natureza diferente
- Cinética de **sorção complexa**



2.107. Construção de uma “bolha de ar” que funciona como “posto de abastecimento” para a aranha Argyroneta aquatica. O ar é retido por uma malha de fios de seda que funciona como estrutura suspensa. (Frisch, K. von, 1974:38).

2.107. Construção de uma “bolha de ar” que funciona como “posto de abastecimento” para a aranha Argyroneta aquatica. O ar é retido por uma malha de fios de seda que funciona como estrutura suspensa. (Frisch, K. von, 1974:38).

Trabalho de coesão: teórico vs. prático

- O trabalho prático de coesão é muito superior ao trabalho teórico.
 - $W_{\text{teórico}} = 2 \gamma_A$
- Explicação: ao fraturar uma peça de polímero, uma grande parte da energia é dissipada no escoamento das cadeias de polímero.
- Materiais que não têm mecanismos de escoamento sofrem *fratura frágil*.
- Em polímeros vítreos ocorre o *crazing*, que prejudica o aspecto do material mas também permite a dissipação.

Caracterização de superfícies

- **Técnicas especiais**
 - **ESCA ou XPS, espectroscopia de fotoelétrons**
 - **Espectroscopia de elétrons Auger**
 - **SIMS (espectroscopia de massa de íons secundários), estático ou dinâmico**
 - **Microscopias analíticas (p. ex. ESI-TEM)**
 - **Infra-vermelho (refletância vs. transmitância), foto-acústica**
 - **Ângulos de contacto**
 - **Potencial zeta**
 - **Adsorção/coramento**

ESCA ou XPS, espectroscopia de fotoelétrons

- **Incidência de raios-X (ou luz) e emissão de elétrons**
 - Espessura amostrada depende do ângulo e do material. Máximo, 100 nm.
- **Análise elementar**
- **Sensibilidade ao estado de oxidação**
 - Distingue C de hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, ácidos, etc.
- **Potencializada por técnicas microanalíticas**
 - Peróxidos detectados por S, depois de exposição da amostra a SO₂.
- **Baixa resolução lateral.**
- **Resolução vertical mediante erosão por feixe de íons de argônio (“sputtering”).**

A composição das superfícies pode ser diferente do interior do polímero

- **Espectros de refletância de polietileno *sempre* mostram bandas de absorção atribuídas a C=O e/ou –COOH.**
 - **Evidência de oxidação da superfície, mais acentuada que do interior.**
- **Técnicas para detecção de grupos polares em superfície: microscopia IV (10 mm), Raman (0,5 mm), NSOM (200 nm), SPM (20 nm), coramento (macro até nano).**

Tintas e vernizes

Jorge Fazenda (coord.) Tintas e
Vernizes, Ciência e Tecnologia
Abrafati, SP

2,4% do faturamento do setor químico: R\$ 48 bilhões em 2007



http://www.abiquim.org.br/rela7/2_areceita.pdf

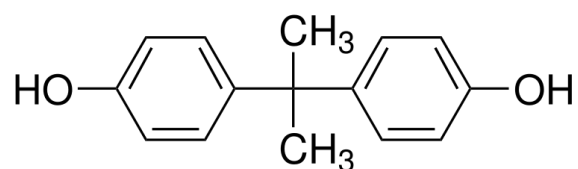
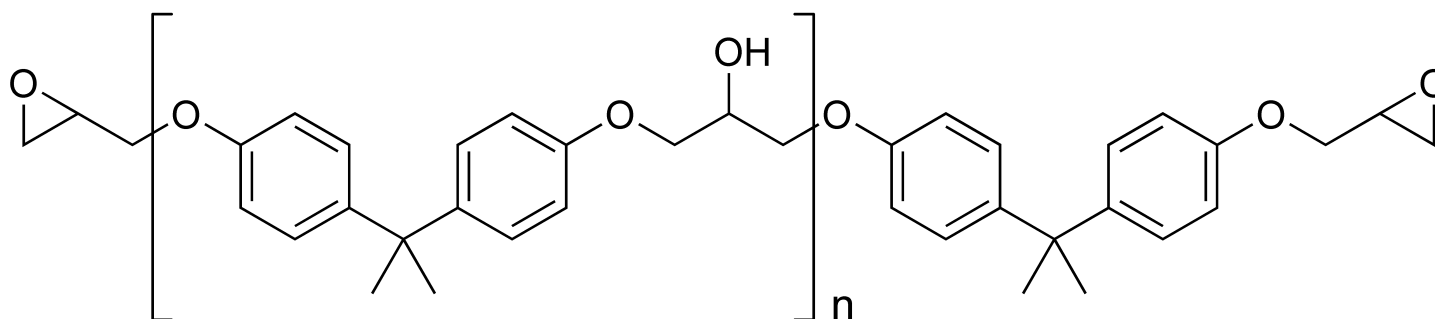
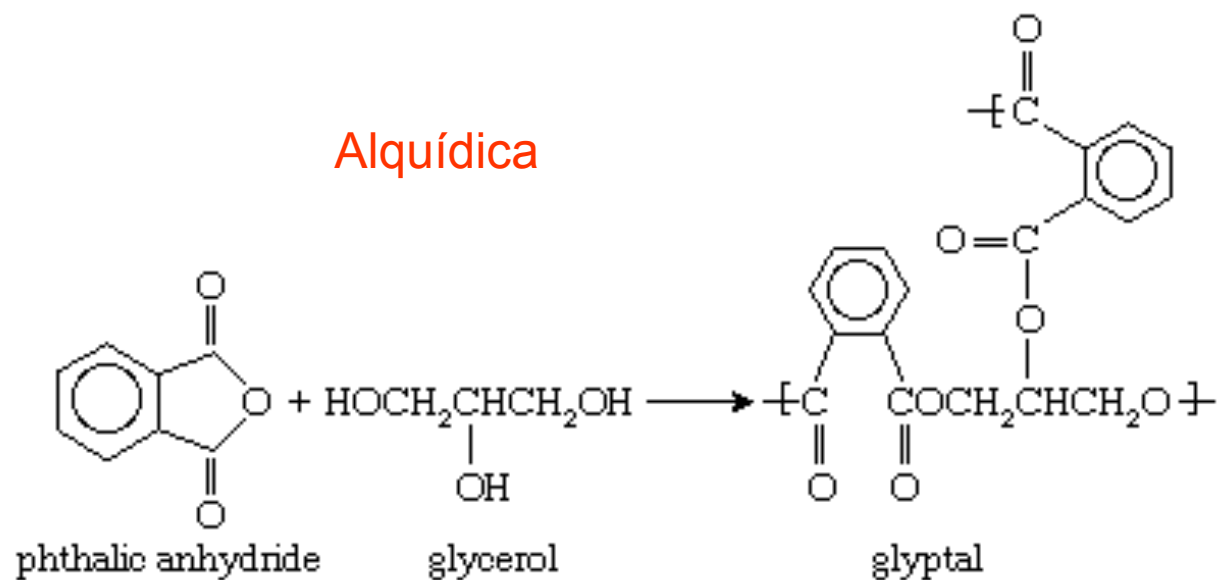
Características

- Emprega muitos químicos
- Muitas empresas de porte pequeno e médio
- Possibilidade de inovações incrementais em produtos e processos
- Entidade importante: Abrafati
 - <http://www.abrafati.com.br>
 - <http://www.abrafati.com.br//BNews3/multimidia/video/abrafati.wmv>

Tópicos

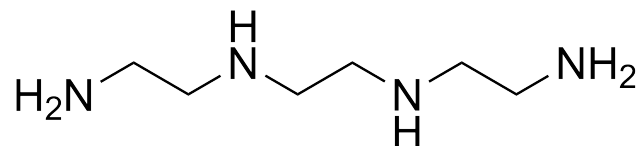
- Introdução: complexidade, história, composição básica
- Polimerização
- Óleos, resinas alquídicas e poliésteres saturados, resinas celulósicas, hidrocarbônicas, borracha clorada, silicone, epoxi, resinas amínicas, poliuretanas, fenólicas, acrílicas e dispersões
- Pigmentos, aditivos e solventes, colorimetria
 - Aditivos de cinética, de reologia, de processo, plastificantes, solventes
- Princípios de formulação
- Processos de fabricação
- Aplicações
- Análise instrumental e caracterização físico-química

Alquídica



Bisfenol A

Epoxi: resina + endurecedor



Complexidade das tintas

- 750 a 1000 matérias-primas
- Formulações com muitos componentes:
 - tipicamente 10 em um esmalte sintético de secagem ao ar
 - 30 incluindo os intermediários
- Constante introdução de novas matérias-primas
- Diversidade de mercados
- Novas tecnologias de aplicação
- Cura é feita pelo usuário

Mudanças no passado recente

- Substituição de sistemas à base de solventes
- Tintas em pó
- Cura por radiação
- Sistemas de “altos sólidos”
- Eliminação de produtos considerados tóxicos na composição de tintas
 - Pigmentos e catalisadores que contêm metais pesados

História

- Altamira: cal, carvão, ocre, terra verde aplicados com os dedos
- Egito: decoração com silicato de cobre (azul do Egito), ocre, hematita, calcário amarelo, ouro em folha, carvão...
 - Goma arábica, clara e gema de ovos, gelatina e cera de abelhas como ligantes, piche e bálsamos como revestimentos protetores
 - Aplicação com trincha e espátula
- ...

Uma receita tradicional

Distemper made from rye flour-porridge (swedish mud-colour)

This distemper has a classic reddish brown colour and is called "swedish red colour". It is mainly used outdoors and is particularly known from the numerous "swedish red" wooden houses. The paint can have other colours as: yellow (golden ochre), black (lampblack), brown (umber), white, blue or green. The oldest and most used pigment is however the "Falu-red", a by-product that is generated when extracting copper up in the mountains of "Store Kopperberg" at the town of Falun in the middle of Sweden.

A recipe on this so called mud-colour from the beginning of the eighteenth century goes like this: 2 kg of ferrous sulphate is dissolved into 50 litres of boiling water. In this dissolution 2 - 2 1/2 kg of finely grounded rye or wheat flour is whisked in. After 15 minutes of boiling and stirring 8 kg of red colour pigment is added while stirring energetically. Let this mixture boil for another 15 minutes and the paint is ready. If necessary you can add 1 - 1 1/2 litres of linseed oil, wood tar or fish oil or cod-liver oil to make the paint stronger. The ferrous sulphate is mainly used to block for the algae. As the ferrous sulphate will become rusty in the course of time the colour will become darker and darker. When painting with yellow, green and blue and other lighter colours zinc sulphate is used instead of ferrous sulphate to block for the algae. Qualities: Mat. Weatherproof but not washable. Will normally cover after just one coat of paint. The pigment "Falu-red" is non-inflammable. Drying: 2 hours. Use: Only on rough, dried wood. Durability: About 10-15 years. Dark colours will last longer than the the light ones.

<http://www.ibiblio.org/ecolandtech/rural-skills/homemade/homemade-paint>

Composição típica

- Resina: acrílica, alquídica, epoxídica
 - Matérias-primas naturais, depois petroquímicas, novamente matérias-primas naturais
- Pigmentos: sólidos finamente divididos
 - Cobertura, cor e anti-corrosão
- Aditivos
 - Secantes, anti-sedimentantes, niveladores, antipele, antiespumantes
- Veículos
 - Solventes e dispersantes

Inovações

paint AND "raw material": 2216

- 1 20080233496 TONER FOR DEVELOPING LATENT ELECTROSTATIC IMAGE, TWO-COMPONENT DEVELOPER, IMAGE FORMING METHOD AND IMAGE FORMING APPARATUS
- 2 20080233390 Polymer Composition For Corrosion Protection
- 3 20080230687 Automatic Analysis Device and Method for Monitoring Polymer Production by Means of Mass Spectroscopy
- 4 20080228001 Process for Producing (Meth)Acrylic Acid or (Meth)Acrolein
- 5 20080227915 Paint Composition and Painted Objects
- 6 20080227912 OXYGEN-ABSORBING RESIN, OXYGEN-ABSORBING RESIN COMPOSITION AND OXYGEN-ABSORBING CONTAINER
- 7 20080227018 TONER FOR DEVELOPING A LATENT ELECTROSTATIC IMAGE, AND IMAGE FORMING METHOD AND APPARATUS USING THE TONER
- 8 20080227017 NON-SPHERICAL RESIN PARTICLE AND PRODUCTION METHOD THEREOF
- 9 20080226487 Nickel powder, method for manufacturing same, conductor paste, and multilayer ceramic electronic component using same
- 10 20080225461 ELECTRONIC COMPONENT, MOUNTED STRUCTURE, AND INVERTER DEVICE THEREWITH (epoxy powder paint)

Tipos especiais

- **Primer**: camada preparatória aplicada antes da pintura. Aumenta a adesão, aumenta a durabilidade da tinta e fornece proteção adicional ao material que está sendo pintado.
- **Verniz**: camada protetora que não altera a coloração. Tintas sem pigmento.
- **Laca**: tinta ou verniz de secagem rápida que produz acabamento duro e duradouro.
- **Esmalte**: tinta que seca produzindo um acabamento duro, quase sempre brilhante. Pode conter pó de vidro ou flocos metálicos.
- Tintas **para telhado**: filmes com finalidade de reflexão (retroespalhamento) da luz e proteção contra UV.
- Tintas de **impressão**: usam corantes ou pigmentos finamente divididos e não deixam uma camada espessa de resina.
- Tintas **anti-graffiti**, usadas para proteger muros e paredes. Dois tipos: de sacrifício e anti-aderente. O primeiro tipo é transparente, removido por lavagem com água sob pressão. Tem de ser re-aplicado depois da lavagem. Usado em pedra, esculturas. Revestimentos não-adesivos são pouco aderentes às tintas de grafitti, frequentemente poliuretanas. Funcionam melhor em superfícies lisas.
- Tinta **anti-escalada** parece normal mas sai na mão e roupa de uma pessoa que tente escalar um muro, estrutura metálica ou cano, dificultando a escalada.
- Tintas **sem VOC**: tintas isentas de componentes orgânicos voláteis. (baixo VOC – 0.3% a 5% introduzidas nos anos 60. “Zero” VOC, em 2006.

Aditivo para tinta isolante térmica

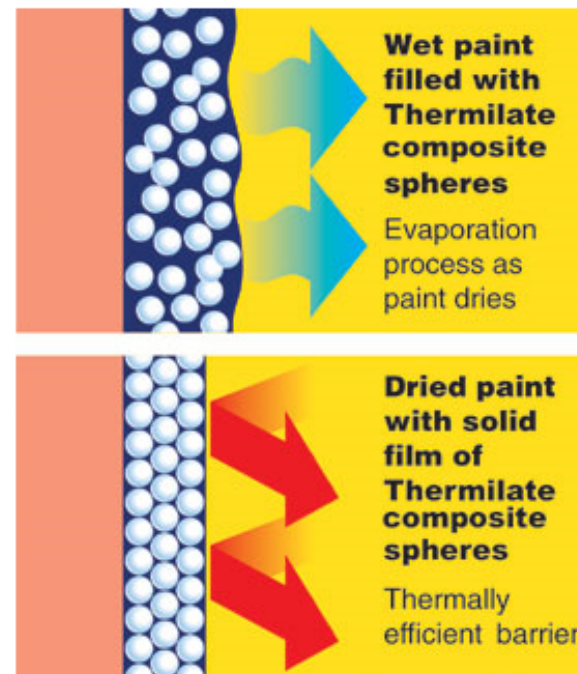


How do they work when mixed in paint?

Conventional insulation products only work by slowing down the rate of heat loss through the actual wall.

However, the microspheres in Thermilate work by helping to prevent the heat getting through the wall in the first place, by reflecting the heat when it touches the wall.

Thermilate even gives excellent energy saving even when used on well insulated walls.



http://www.thermilate.com/aboutproduct/how_does_it_work.shtml

Thermilate has ceramic micro-spheres which create a thermal barrier. They refract, reflect and dissipate heat.

SAVING ENERGY, SAVING MONEY & SAVING THE ENVIRONMENT.



Questões

1. Quais são as empresas fabricantes de tintas mais importantes, no Brasil?
2. Visite um site de um fabricante de tintas e recolha três informações sobre seus produtos.
3. Há alguns tipos de tintas produzidos em países desenvolvidos e que não são produzidos no Brasil. Quais são as causas disto?
4. Identifique quais resinas são mais usadas em tintas imobiliárias para interiores, quais são mais usadas em exteriores?
5. Quais são as principais características que distinguem uma tinta imobiliária de uma tinta automobilística, quanto aos componentes usados?
6. Quais são as principais características que distinguem uma tinta imobiliária de uma tinta automobilística, quanto às suas propriedades?
7. Polietileno, polipropileno e poli (tereftalato de etileno) estão entre os polímeros fabricados em maior quantidade no mundo, mas não são usados em tintas e são pouco usados em adesivos. Por quê?
8. Um adesivo líquido tem um ângulo de contacto elevado, com uma superfície sobre a qual é aplicado. Quais serão as consequências desta propriedade?
9. Um adesivo líquido tem um ângulo de contacto baixo com uma superfície sobre a qual é aplicado, mas depois de secar ele descasca facilmente. Formule uma hipótese para explicar esse comportamento.
10. Localize uma patente de uma tinta ou revestimento. Obtenha a seguinte informação: novidade da invenção, polímeros usados, outros componentes, vantagens obtidas.