



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Obtenção e caracterização de tinta hidrofóbica

Autora: Fernanda Pereira Antunes

Orientador: Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-orientador: Alexandre Hahn Englert

Porto Alegre, julho de 18

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica	2
2.1 Molhabilidade e ângulo de contato	2
2.2 Rugosidade e interface heterogênea	3
2.2.1 Modelo de Wenzel	4
2.2.2 Modelo de Cassie-Baxter	5
2.3 Superfícies hidrofóbicas na natureza	6
2.4 Métodos e materiais para obtenção de superfícies hidrofóbicas	8
2.5 Tintas	10
2.6 Componentes básicos das tintas	11
2.6.1 Resina	11
2.6.2 Pigmentos	12
2.6.3 Cargas	12
2.6.4 Solventes	13
2.6.5 Aditivos	13
2.7 Parâmetros das fórmulas de tintas	13
3 Materiais e Métodos	15
3.1 Formulação e matérias-primas	15
3.2 Cálculo da PVC e CPVC	16
3.3 Preparação das amostras	17
3.3.1 Mistura	18
3.3.2 Dispersão	18
3.3.3 Completagem	19
3.4 Testes práticos qualitativos	19
3.5 Caracterização das tintas	21
4 Resultados e Discussão	23
4.1 Definição da fórmula	23
4.2 Ângulo de contato	25
4.3 Análise da influência dos parâmetros de fórmula sobre a hidrofobicidade	28
4.4 Superfície das tintas	29

4.4.1	Imagens de AFM	29
4.4.2	Imagens de MEV	30
5	Conclusão	33
6	Referências	34

Agradecimentos

Aos meus orientadores Nilo e Alexandre pelo auxílio e disponibilidade para me ajudar neste trabalho e torná-lo melhor por todo os seus conhecimentos compartilhados comigo.

À Caroline e ao professor Oscar pela disponibilidade para fazer as imagens necessárias das amostras, à Katlin do laboratório Lamas pelo auxílio nas medidas de ângulo de contato e à Caroline pelas análises de AFM.

Às minhas colegas de empresa por toda a ajuda e por compartilharem seus conhecimentos e experiência comigo, pois sem vocês não teria chegado aos resultados obtidos.

Aos meus pais por todo o apoio e por me proporcionarem todas as oportunidades para realizar toda esta caminhada.

À minha namorada por todo o carinho, compreensão e por ser minha companhia para enfrentar todos os desafios até aqui.

Aos meus amigos por toda parceria ao longo do curso e me motivarem nos momentos difíceis.

Aos professores da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por compartilharem seu conhecimento, sendo fundamentais para a chegada deste momento.

Resumo

As superfícies hidrofóbicas apresentam várias propriedades e uma delas é a de proporcionar uma limpeza mais fácil da superfície, pois as partículas de sujeira e as gotas de água ficam menos aderidas. Elas apresentam uma composição de materiais hidrofóbicos combinada com uma nano e microrugosidade que aumentam seu caráter hidrofóbico. O objetivo deste trabalho foi obter uma tinta hidrofóbica à base de água através da dosagem das matérias-primas comumente utilizadas para produção de tintas base água e uso de dois aditivos hidrofóbicos. Assim, na primeira parte do trabalho, foi realizado um conjunto de testes iniciais nos quais se variou a formulação, utilizando o processo de produção convencional de tintas para construção civil. Utilizando-se testes qualitativos práticos com uma solução de barro, foi possível identificar uma formulação que gerou uma tinta com comportamento hidrofóbico. Esta tinta, denominada a partir deste ponto de Tinta Hidrofóbica, mostrou melhora significativa em termos de diminuição da aderência de sujeira em relação às tintas convencionais, que em geral apresentam caráter hidrofílico. Posteriormente, a fim de gerar conhecimento sistemático sobre a influência da formulação sobre o comportamento hidrofóbico, foram realizadas variações da fórmula da Tinta Hidrofóbica e analisada qualitativamente a correlação entre a formulação e o caráter hidrofóbico da tinta obtida. Mostrou-se que a proporção das quantidades de resina acrílica, de carga utilizada e dos aditivos hidrofóbicos na fórmula é o principal fator para a obtenção do comportamento hidrofóbico da tinta, evidenciando-se que existe uma proporção carga/resina máxima para que se tenha caráter hidrofóbico. Além disso, a Tinta Hidrofóbica e as suas variantes utilizando somente um dos aditivos apresentaram valores médios de ângulo de contato superiores a 100 °, enquanto as tintas comuns e a formulação equivalente à Tinta Hidrofóbica sem uso de aditivos apresentam ângulos de contato menores que 90 °. As imagens de microscopia eletrônica de varredura feitas evidenciaram que a Tinta Hidrofóbica e as suas variantes utilizando somente um dos aditivos apresentaram superfície mais rugosa e irregular, indicando que são os aditivos que estão conferindo este aspecto importante para o caráter hidrofóbico.

Palavras-chave: ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura, tinta à base de água, resina acrílica, aditivos hidrofóbicos, rugosidade.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Ângulo de contato entre a gota e a superfície sólida.	2
Figura 2.2: a) Interface de Wenzel do líquido com o sólido; b) o aspecto da gotícula de água sobre a superfície rugosa.	4
Figura 2.3: a) Interface de Cassie-Baxter do líquido com o sólido e as bolsas de ar; b) o aspecto da gotícula de água sobre a superfície rugosa.	5
Figura 2.4: Imagem e imagem de MEV da superfície da folha de lótus. a) A folha na natureza; b) a microestrutura da folha, com barra de escala de 10 μ m; c) a nanoestrutura da folha, com barra de escala de 3 μ m. Adaptado de: ZHANG <i>et al.</i> , 2016.	7
Figura 2.5: Esquema da molhabilidade para diferentes superfícies.	8
Figura 2.6: Deslizamento de uma gota de água de uma superfície hidrofóbica inclinada (esquerda) onde a gota de água passa sobre as partículas de poeira e uma superfície super-hidrofóbica inclinada (direita), onde as partículas de poeira são coletadas e removidas: autolimpante.	8
Figura 2.7: Técnicas de fabricação para criar superfícies com micro e nano rugosidades. ...	9
Figura 3.1: Sistema de produção da tinta. a) O motor em cima, com a haste engatada, e o dispersor dentro do recipiente; b) detalhe para o dispersor do tipo <i>Cowles</i>	17
Figura 3.2: Amostra aplicada na cartela de papel e as gotículas sobre a tinta que apresenta caráter hidrofóbico.	20
Figura 3.3: Amostras expostas em ambiente externo.	20
Figura 3.4: À esquerda o equipamento DSA100. À direita as gotas de água sobre a amostra de tinta hidrofóbica na mesa de amostra.	21
Figura 4.1: Foto das tintas logo depois de serem sujas pela solução de barro (esquerda) e após serem lavadas com água (direita).	24
Figura 4.2: Fotos das etapas do teste, acima a Tinta Fosca e abaixo o comportamento da Tinta Hidrofóbica.	25
Figura 4.3: Imagem capturada pelo equipamento nos primeiros segundos e depois de passados dois minutos da gota sobre a superfície da tinta e os valores de ângulo de contato para cada tinta e tempo.	26
Figura 4.4: Imagens obtidas por AFM das superfícies das tintas.	30
Figura 4.5: Imagem de MEV da superfície da Tinta Comum e da Tinta Fosca.	30
Figura 4.6: Imagens de MEV da Tinta Hidrofóbica em três locais diferentes da superfície.	31
Figura 4.7: Imagem de MEV para as outras tintas hidrofóbicas.	31

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Classificação da superfície quanto ao grau de molhabilidade a partir do ângulo de contato formado pela gota sobre a superfície. Fonte: FERREIRA, 2013.	3
Tabela 2.2: Relação de PVC/CPVC e propriedades esperadas.	14
Tabela 3.1: Fórmula básica das amostras de tinta.	15
Tabela 3.2: Características das cargas testadas.	16
Tabela 3.3: Componentes da mistura.	18
Tabela 3.4: Componentes adicionados na dispersão.	18
Tabela 3.5: Componentes adicionados na completagem.	19
Tabela 3.6: As matérias-primas que mais influenciam na Tinta Hidrofóbica e as diferenças nas modificações desta fórmula.	22
Tabela 4.1: Valores do ângulo de contato.	28
Tabela 4.2: Valores de PVC e CPVC para cada fórmula de tinta.	28

Lista de Símbolos

γ tensão superficial (N/m) ou energia de superfície livre (J/m²)

θ ângulo de contato

γ_{SV} tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor

γ_{SL} tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido

γ_{LV} tensão superficial do líquido em equilíbrio como vapor

θ_W ângulo de contato de Wenzel

R_f fator adimensional de rugosidade

A_{SL} área superficial real

A_p área superficial projetada

θ_{CB} ângulo de contato de Cassie-Baxter

f_1 fração de superfície da fase 1

θ_1 ângulo de contato da fase 1

f_2 fração de superfície da fase 2

θ_2 ângulo de contato da fase 2

f fração da superfície sólida em contato com a gota

TiO₂ dióxido de titânio

SiO₂ sílica

V_p volume de pigmento

V_V volume de veículo sólido

V_{VA} volume de veículo absorvido

d_p tamanho de partícula

V_{TiO_2} volume de dióxido de titânio

V_{Carga} volume de carga

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABRAFATI – Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas

AC – Ângulo de contato

AFM – Microscopia de força atômica

AH1 – Aditivo Hidrofóbico 1

AH2 – Aditivo Hidrofóbico 2

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental

CPVC – Concentração volumétrica de pigmentos crítica

DEQUI – Departamento de Engenharia Química

LAMAS – Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NH – Resposta não hidrofóbica

H – Resposta hidrofóbica

PET – Politereftalato de etileno

PMMA – Polimetilmetacrilato

PVC – Concentração volumétrica de pigmentos

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

1 Introdução

Tintas acrílicas à base de água são muito utilizadas para diversos tipos de substratos na construção civil, tanto no exterior quanto no interior das edificações. Elas proporcionam proteção e beleza para as superfícies e são um material praticamente obrigatório para o acabamento dos empreendimentos. Por isso, o seu mercado é muito competitivo, com muitas empresas de tinta de pequeno a grande porte, sendo o Brasil um dos maiores fabricantes e consumidores de tintas no mundo. Mesmo havendo uma variedade de empresas e marcas de tintas, os parâmetros básicos para avaliar a qualidade de tintas acrílicas e classificá-las em termos de desempenho são: cobertura, lavabilidade e rendimento.

Devido à maior normatização do setor da construção civil e maior cobrança para que as construtoras garantam o mínimo desempenho das suas construções, está ocorrendo uma mudança de comportamento neste mercado. As empresas estão buscando tintas que tenham um melhor desempenho e agreguem valor aos seus empreendimentos a longo prazo. Um dos fatores das normas é o tempo em que as fachadas das edificações devem permanecer com um aspecto limpo, e por esse motivo, as construtoras estão buscando tintas que apresentem uma melhor performance neste quesito, pois reduz os custos de limpeza e repintura das fachadas, que são onerosos.

As superfícies hidrofóbicas existentes na natureza apresentam comportamento muito interessante contra as sujeiras comuns do meio ambiente. A partir delas, foram feitos vários estudos para entendê-las e assim aplicar estes conceitos para desenvolver novas tecnologias e materiais hidrofóbicos com propriedades diferenciadas.

O objetivo deste trabalho foi obter uma tinta hidrofóbica a partir da definição da proporção adequada carga/resina em combinação com o uso de aditivos hidrofóbicos, a qual possa ser produzida pelo processo convencional de fabricação de tintas à base de água. Assim, espera-se obter uma tinta que apresente uma menor aderência de sujeiras comparada com as tintas convencionais utilizadas nas fachadas das construções.

2 Conceitos Fundamentais e Revisão Bibliográfica

2.1 Molhabilidade e ângulo de contato

A molhabilidade é uma propriedade das superfícies e está relacionada com a tendência de um líquido a se espalhar ou não sobre ela (FERREIRA, 2013). Em um líquido puro, cada molécula ou átomo é puxado com igual força em todas as direções pelas moléculas vizinhas, resultando em uma força líquida igual a zero. Os átomos ou moléculas superficiais de líquidos e sólidos têm menos ligações com átomos vizinhos e, portanto, possuem energia mais alta que átomos e moléculas semelhantes no interior. Como resultado, o líquido contrai a sua área superficial para manter a menor energia livre de superfície. Esta energia adicional é caracterizada quantitativamente pela tensão superficial ou energia de superfície livre γ , que é igual ao trabalho necessário para criar uma área unitária da superfície a uma pressão e temperatura constantes. Tendo unidades de J/m^2 ou N/m , a tensão superficial pode ser interpretada tanto como energia por unidade de área superficial como em termos de força de tensão por unidade de comprimento de uma linha na superfície. Quando um sólido está em contato com o líquido, a atração molecular reduzirá a energia do sistema abaixo daquela para as duas superfícies separadas (BHUSHAN; JUNG, 2011; FERREIRA, 2013).

A molhabilidade de uma superfície é expressa pelo ângulo de contato estático θ de uma gota de líquido. Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, resultando em um equilíbrio termodinâmico que depende das forças associadas às tensões interfaciais (LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007; FERREIRA, 2013). A Figura 2.1 mostra o ângulo de contato θ formado por uma gota de líquido (L) sobre uma superfície sólida (S) e o vapor (V) como terceira fase. Este ângulo é definido entre a superfície sólida reta e a tangente à superfície da gota.

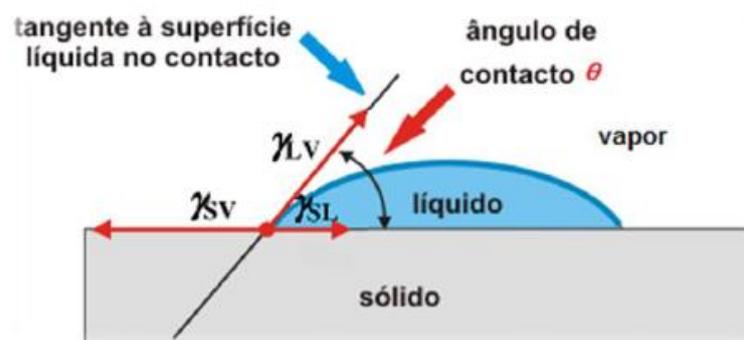


Figura 2.1: Ângulo de contato entre a gota e a superfície sólida. Fonte: FERREIRA, 2013

Para superfícies lisas, planas, homogêneas e não deformáveis, o equilíbrio das tensões superficiais entre as três fases é descrito pela equação de Young:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

na qual γ_{SV} é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor, γ_{SL} é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido e γ_{LV} , a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor.

Dependendo do valor do ângulo de contato é possível definir as características de molhabilidade da superfície com a água. Quando o ângulo for maior que 90° , a superfície é hidrofóbica. Isto ocorre porque a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido é maior que a tensão superficial do sólido com o vapor ($\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$) e, pela equação de Young, o $\cos\theta$ será negativo e, então, $\theta > 90^\circ$. Superfícies hidrofílicas apresentam ângulos menores que 90° , nas quais o líquido molha a superfície e a gota apresenta um formato mais espalhado. A Tabela 2.1 mostra o aspecto da gota na superfície em cada faixa de θ , desde os extremos super-hidrofílico até super-hidrofóbico. (BHUSHAN; JUNG, 2011; FERREIRA, 2013).

Tabela 2.1: Classificação da superfície quanto ao grau de molhabilidade a partir do ângulo de contato formado pela gota de água sobre a superfície. Fonte: FERREIRA, 2013.

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de Contacto	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

2.2 Rugosidade e interface heterogênea

Na seção anterior foi apresentada a definição de ângulo de contato considerando uma superfície lisa; no entanto, o comportamento hidrofóbico está muito ligado à rugosidade (micro e nanoestruturas) e à heterogeneidade da superfície sólida. Para descrever este comportamento, existem outros modelos para o ângulo de contato.

2.2.1 Modelo de Wenzel

A principal consideração da teoria de Wenzel, proposta em 1936, é que o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa, ou seja, ele penetra nas cavidades acompanhando a rugosidade da superfície sólida. Neste modelo, uma gotícula de água em uma superfície áspera forma uma interface homogênea, como é ilustrado na Figura 2.2, que ilustra as interfaces presentes e o comportamento da gota sobre a superfície rugosa.

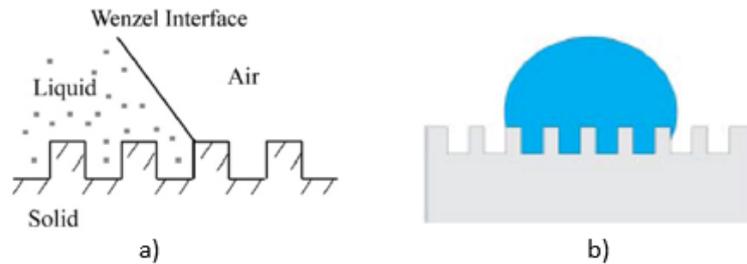


Figura 2.2: a) Interface de Wenzel do líquido com o sólido; b) o aspecto da gotícula de água sobre a superfície rugosa. Adaptado de: BHUSHAN; JUNG, 2011; LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007.

Com base no esquema da Figura 2.2, tem-se um aumento de área interfacial em relação a uma superfície lisa. Usando o equilíbrio das forças superficiais e considerações empíricas, pode-se relacionar o ângulo de contato de uma gota de água sobre uma superfície áspera θ_w ao ângulo sobre uma superfície lisa θ , para uma interface homogênea. Esta relação se dá através do fator adimensional de rugosidade R_f , que é a relação entre a área superficial real entre o sólido e o líquido A_{SL} , e a sua área plana projetada A_p .

$$\cos\theta_w = R_f \cos\theta \quad (2)$$

sendo,

$$R_f = \frac{A_{SL}}{A_p} \quad (3)$$

A Equação (2) é a chamada equação de Wenzel, que para superfícies rugosas ($R_f > 1$) prevê que quanto maior o fator de rugosidade, mais hidrofóbica será a superfície, pois maior será o ângulo de contato (FERREIRA, 2013; BHUSHAN; JUNG, 2011; LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007).

2.2.2 Modelo de Cassie-Baxter

O modelo de Cassie-Baxter (1944) assume que a gota de água fica suspensa sobre as rugosidades da superfície devido à presença de ar preso entre as cavidades e o líquido, gerando, assim, uma interface heterogênea, conforme ilustrado na Figura 2.3.

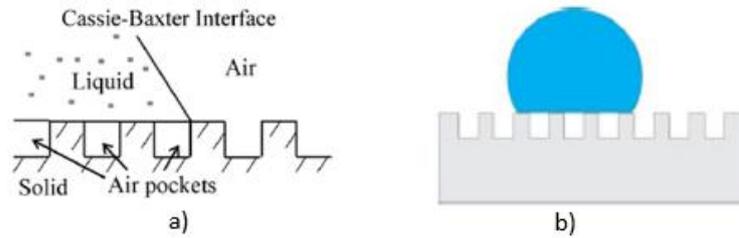


Figura 2.3: a) Interface de Cassie-Baxter do líquido com o sólido e as bolsas de ar; b) o aspecto da gotícula de água sobre a superfície rugosa. Adaptado de: BHUSHAN; JUNG, 2011; LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007.

Neste caso, a interface da superfície do líquido é, na verdade, uma interface que consiste em duas fases, sendo elas uma interface líquido-sólido e uma interface líquido-vapor, sendo que a superfície da gota que está em contato com alguma interface é dividida em duas frações. Cada uma das fases contribui com um ângulo de contato diferente. Sendo assim, o ângulo de contato aparente é a soma de todas as contribuições das diferentes fases, obtendo-se a seguinte equação para uma superfície composta por duas frações de área:

$$\cos\theta_{CB} = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (4)$$

sendo θ_{CB} o ângulo de contato aparente, f_1 a fração de superfície da fase 1, θ_1 seu respectivo ângulo de contato, f_2 a fração de superfície da fase 2 e θ_2 seu ângulo.

Sabendo que em uma superfície hidrofóbica a gota de água fica em contato com as frações da superfície sólida e do ar que fica concentrado entre as rugosidades, o ângulo de contato para o ar é de 180° . Assumindo que f_2 é a fração de ar com a qual a gota está em contato, conclui-se que:

$$\cos\theta_{CB} = f_1\cos\theta_1 - f_2 \quad (5)$$

Para uma superfície rugosa contendo apenas um tipo de aspereza, é dado que f é a fração sólida. Logo, a fração de ar é $(1 - f)$, resultando na equação de ângulo de contato para Cassie-Baxter:

$$\cos\theta_{CB} = f(1 + \cos\theta) - 1 \quad (6)$$

na qual f é a fração da superfície sólida com a qual a gota está em contato. Assim, para este modelo, θ_{CB} é uma função única da fração sólida para uma dada superfície com ângulo de contato θ . Portanto, para obter uma superfície super-hidrofóbica, a contribuição da parte sólida deve ser tão pequena quanto possível ou um material sólido com θ muito alto deve ser usado (FERREIRA, 2013; BHUSHAN; JUNG, 2011; LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007).

Assim como o modelo de Wenzel, o modelo de Cassie-Baxter pode prever o ângulo de contato de uma superfície rugosa apenas qualitativamente. Além disso, não é evidente qual teoria deve ser usada e quando. Entretanto, elas são importantes para obter algumas diretrizes para prever o comportamento das superfícies, o que é crítico no projeto de materiais super-hidrofóbicos (REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007).

Os dois modelos podem apresentar ângulos de contato altos, mas quando se fala em obter superfícies super-hidrofóbicas com características autolimpantes, um aspecto importante que diferencia estas teorias é a histerese do ângulo de contato.

A histerese do ângulo de contato é a diferença entre o ângulo de contato de avanço e de recuo da gota, ou seja, é uma medida de aderência da gota à superfície. Pode ser obtida em um substrato horizontal, medindo-se o ângulo quando a gota é colocada e retirada da superfície. Em um substrato inclinado, a histerese é medida a partir do ângulo mínimo necessário para a gota começar a rolar. Deste modo, há dois estados superhidrofóbicos definidos pela histerese do ângulo de contato. No estado de baixa histerese (estado de rolamento ou estado de Cassie-Baxter), como foi visto, a gota toca apenas uma fração superficial do material e assim apresenta maior facilidade de rolar, mesmo com uma ligeira inclinação do substrato, gerando maior facilidade de limpeza. Já no estado de alta histerese, ou estado pegajoso, ou estado de Wenzel, aumentando a rugosidade a histerese cresce, então mesmo tendo um ângulo de contato alto, a gotícula fica mais aderida ao substrato (HOSHIAN *et al.*, 2015; FERREIRA, 2013).

2.3 Superfícies hidrofóbicas na natureza

Muitas superfícies de plantas, animais e insetos apresentam propriedades que repelem a água, são hidrofóbicas e até mesmo super-hidrofóbicas. Este fenômeno promove várias características interessantes nestes seres, como se manter sempre limpo e seco, capacidade de transporte sobre água e proteção. Por isso, muitos estudos têm sido realizados nas últimas décadas para tentar entender como são e como funcionam

estas estruturas, e então, desenvolver novas tecnologias e materiais que imitem a natureza (ZHANG *et al.*, 2016; FERREIRA, 2013; LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007).

A folha de lótus (*Nelumbo nucifera*) é um dos exemplos mais conhecidos e estudados entre as superfícies super-hidrofóbicas que ocorrem naturalmente (Figura 2.4a). A partir da observação de que as folhas desta planta estavam sempre limpas, mesmo em locais com muita sujeira, os estudos começaram a tentar explicar este efeito e sua alta hidrofobicidade. O ângulo de contato da água nesta folha é de $161 \pm 2^\circ$, com histerese de ângulo de contato de 2° (REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007).

Com o auxílio de imagens de microscopia eletrônica de varredura, concluiu-se que a estrutura da superfície da folha de lótus consiste em uma combinação de duas escalas de rugosidade: uma por volta de 5 a 10 μm de diâmetro, formando as chamadas micropililas (Figura 2.4b), e a outra com diâmetro entre 100 e 120 nm (Figura 2.4c). A hidrofobicidade da folha de lótus surge de ceras epicuticulares secretadas pela planta, que estão presentes na forma de cristais de cera tubulares, criando a nanorugosidade. A cera apresenta uma mistura de cadeias longas de compostos alifáticos, sendo hidrofóbica devido aos hidrocarbonetos de baixa energia superficial. O ângulo de contato obtido para a cera é de 95 a 110°. Sendo assim, considera-se que é a combinação de fatores da rugosidade e as ceras epicuticulares que promovem o caráter super-hidrofóbico das folhas de lótus. Na Figura 2.5 são ilustrados diferentes exemplos de estruturas e suas respectivas áreas de contato entre as interfaces, na qual se observa que a área de contato entre a gota e a superfície é maximizada em superfícies planas e microestruturadas, reduzida em superfícies nanoestruturadas e minimizada em superfícies de estruturas que combinam as duas escalas (estruturas hierárquicas) (BHUSHAN; JUNG, 2011).

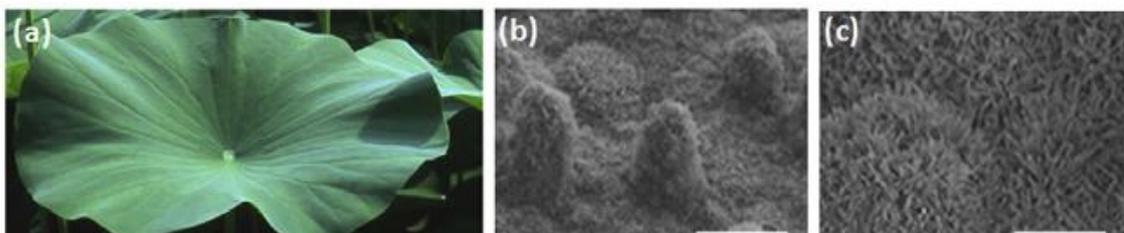


Figura 2.4: Imagem e imagem de MEV da superfície da folha de lótus. a) A folha na natureza; b) a microestrutura da folha, com barra de escala de 10 μm ; c) a nanoestrutura da folha, com barra de escala de 3 μm . Adaptado de: ZHANG *et al.*, 2016.

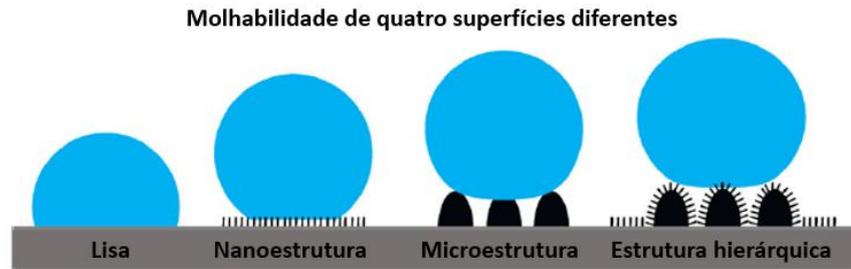


Figura 2.5: Esquema da molhabilidade para diferentes superfícies. Adaptada de: BHUSHAN; JUNG, 2011.

O principal efeito do comportamento da folha de lótus é a característica de autolimpeza das suas folhas, ou seja, as sujeiras que nelas se depositam são facilmente levadas pelas gotas de água que rolam pela sua superfície. Este comportamento é chamado de Efeito Lótus, ilustrado na Figura 2.6. A estrutura hierárquica promove a formação de bolsas de ar, reduzindo a área de contato com a gota de água e, conseqüentemente, o ângulo de contato de histerese, o ângulo de inclinação e a força de adesão. Logo, as sujeiras também ficam menos aderidas à folha e são levadas com as gotículas de água da chuva, por exemplo. Assim, a planta se limpa de vários tipos de contaminantes e sujeiras do ambiente (ZHANG *et al.*, 2016; BHUSHAN; JUNG, 2011; LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007; CHENG *et al.*, 2006).

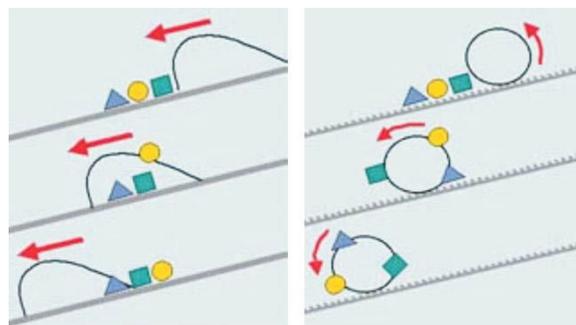


Figura 2.6: Deslizamento de uma gota de água de uma superfície hidrofóbica inclinada (esquerda) onde a gota de água passa sobre as partículas de poeira e uma superfície super-hidrofóbica inclinada (direita), onde as partículas de poeira são coletadas e removidas: autolimpeza. Fonte: LI; REINHOUDT; CREGO-CALAMA, 2007.

2.4 Métodos e materiais para obtenção de superfícies hidrofóbicas

A fabricação de superfícies hidrofóbicas e super-hidrofóbicas tem sido uma área de intensa pesquisa desde meados da década de 1990. Como foi visto, os dois requisitos principais para uma superfície ser super-hidrofóbica são que ela deve ser rugosa e hidrofóbica, combinando estes dois aspectos. Então, este conceito leva a dois métodos mais comumente utilizados na produção de superfícies super-hidrofóbicas. O primeiro é fazer uma superfície rugosa de um material inicialmente hidrofóbico e o segundo é

alterar uma superfície hidrofílica rugosa através da modificação química da superfície ou aplicação de um material hidrofóbico sobre a superfície. Assim, estes dois efeitos podem ser utilizados separadamente ou em conjunto para obter uma superfície hidrofóbica, em apenas uma ou em várias etapas de fabricação (ZHANG *et al.*, 2016; ABDULHUSSEIN *et al.*, 2016; BHUSHAN; JUNG, 2011).

Existem várias técnicas para fabricar superfícies micro e nanoestruturadas, tanto em materiais hidrofóbicos quanto em hidrofílicos. Entre as principais estão a padronização litográfica (*lithography*) (ZHANG *et al.*, 2016; ABDULHUSSEIN *et al.*, 2016), a erosão (*etching*) (HOSHIAN *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2009), a deposição (*deposition*) (YANG *et al.*, 2017; MARCZAK *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2012), a deformação (*deformation*) e transferência (*transfer*) (BHUSHAN; JUNG, 2011). A Figura 2.7 mostra algumas rotas específicas para cada uma destas técnicas.

Para modificar a química da superfície com um revestimento hidrofóbico, há diversos procedimentos, entre os quais pode-se citar métodos sol-gel, revestimento por imersão, automontagem (*self-assembly*) e deposição eletroquímica ou física de vapor de metais, óxidos e outros materiais (ZHANG *et al.*, 2016; BHUSHAN; JUNG, 2011).

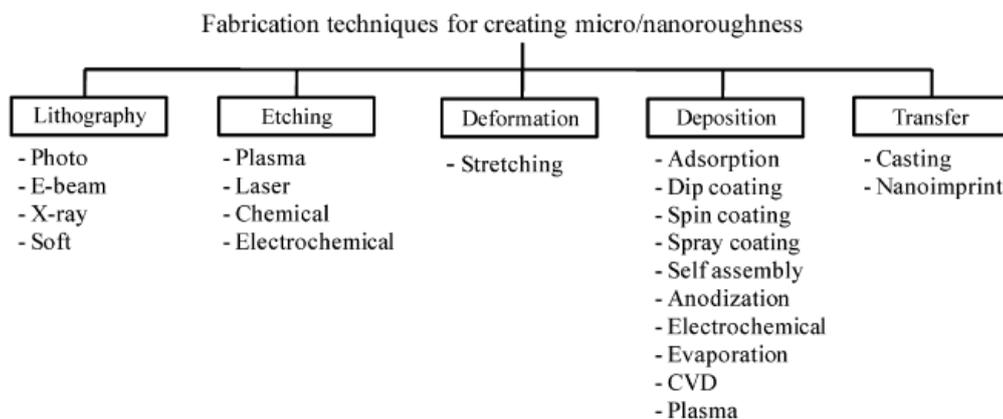


Figura 2.7: Técnicas de fabricação para criar superfícies com micro e nano rugosidades.

Fonte: BHUSHAN; JUNG, 2011.

Alguns exemplos de materiais utilizados para desenvolver as superfícies hidrofóbicas e super-hidrofóbicas são diferentes tipos de silanos (ZENG *et al.*, 2017; MARCZAK *et al.*, 2016; ZHOU *et al.*, 2016; HOSHIAN *et al.*, 2015), teflon, polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno, polietileno, silicone, politereftalato de etileno (PET), sílica e nanosílica (SiO₂), alumínio, dióxido de titânio (TiO₂) e nanotubos de carbono (HOSHIAN *et al.*, 2015; BHUSHAN; JUNG, 2011; GUO; WANG, 2010).

Segundo Zhou *et al.* (2016), muitos dos métodos e materiais usados nas técnicas vistas são principalmente utilizados para desenvolver revestimentos hidrofóbicos ao invés de tintas hidrofóbicas. Adicionalmente, muitas destas abordagens apresentam procedimentos complicados e de alto custo, e por isso não são facilmente aplicáveis para produção em larga escala. Neste caso, para produzir uma tinta hidrofóbica e autolimpante, primeiro modificou-se um mineral de argila (*polygorskite*), que apresenta estruturas nanométricas, através da dispersão deste pó com aminopropiltriéoxisilano e um óleo de amino silicone, junto com etanol como solvente. Após, este sistema foi seco para obter um composto em pó de argila super-hidrofóbica. Então esta argila modificada foi adicionada diretamente a uma tinta tradicional já pronta, na relação mássica de 30%, obtendo uma tinta hidrofóbica.

XUE *et al.* (2018) também obtiveram uma tinta super-hidrofóbica e com reflexão solar em duas etapas, através da modificação química feita no dióxido de titânio rutilo (TiO_2) e aluminato de cobalto azul (CoAl_2O_4) com octiltriéoxisilano. Com estes pós modificados foi feita uma tinta à base de água, emulsão estireno-acrílica (resina) e os demais componentes necessários.

Zeng *et al.* (2017) também fizeram uma dispersão de um pó e, neste caso, desenvolveram um revestimento super-hidrofóbico incolor. Uma zeólita natural (aluminossilicato) suspensa em etanol foi impregnada com perfluordeciltriclorosilano para modificar a zeólita antes hidrofílica em hidrofóbica. O líquido turvo obtido foi aplicado por imersão em um substrato de papel e por *spray* em vidro para testar o comportamento super-hidrofóbico e autolimpante.

2.5 Tintas

De modo geral, a tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida na forma de película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Este filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies (FAZENDA, 2009).

A tinta é um material polimérico com uma composição muito variada, consistindo de uma mistura estável de material sólido, um componente volátil (água ou solventes orgânicos) e, ainda, diversos aditivos em menores quantidades. Na sua preparação há uma combinação de várias matérias primas, em média 15 diferentes tipos, e a influência

de todos os elementos define as propriedades de resistência e de aspecto, bem como o tipo de aplicação e custo do produto final (FAZENDA, 2009; CETESB, 2008).

Segundo a ABRAFATI (2018), o Brasil é um dos cinco maiores mercados mundiais para tintas, tendo produzido um volume de 1,535 bilhão de litros em 2017, dos quais 83,3% correspondem a tintas para aplicação em construção civil. A partir de 2002, foi implementado no Brasil o Programa Setorial da Qualidade e cada vez mais as indústrias de tintas têm que adequar seus produtos a normas e requisitos mínimos, fazendo com que as empresas buscassem se diferenciar e melhorar suas tintas.

2.6 Componentes básicos das tintas

Nesta seção são apresentadas as principais propriedades dos componentes básicos que fazem parte das formulações das tintas, como resinas, pigmentos, cargas, aditivos e solventes.

2.6.1 Resina

A resina é a parte não volátil da tinta, que serve para aglomerar as partículas de pigmento (FAZENDA, 2009). Ela é a formadora da película da tinta e é responsável pela maioria das características físicas e químicas da tinta, pois, dependendo do tipo e quantidade, determina o brilho, a resistência química e física, a aderência e as propriedades mecânicas, entre outras características (CETESB, 2008).

Atualmente, as resinas utilizadas pela indústria de tintas são sintéticas, constituídas por polímeros de alta massa molar. As resinas mais empregadas são as alquídicas, epóxi, poliuretânicas, acrílicas, poliéster e vinílicas (CETESB, 2008). A denominação do tipo de tinta ou revestimento também é feito com base na resina utilizada. Assim, por exemplo tem-se as tintas acrílicas, alquídicas, epoxídicas, sendo que todas levam o nome da resina básica que as compõe (FAZENDA, 2009).

As resinas acrílicas são polímeros formados pela polimerização de monômeros acrílicos e metacrílicos. A polimerização destes monômeros em emulsão (base de água) resulta nas denominadas emulsões acrílicas, que podem ser copolimerizadas formando emulsões estireno-acrílicas, usadas nas tintas látex (conhecidas também como acrílicas) (CETESB, 2008). Essas emulsões são do tipo termoplásticas, isto é, não ocorrem reações químicas durante a formação do filme (secagem). A formação da película ocorre através da coalescência: à medida que a água vai se evaporando, as partículas de emulsão se fundem (coalescem) formando uma película contínua (FAZENDA, 2009).

2.6.2 Pigmentos

Material sólido finamente dividido, insolúvel no meio em que é utilizado. É usado para conferir cor, cobertura e certas características de resistência e outros efeitos. São divididos em pigmentos coloridos, não coloridos e anticorrosivos e podem ser orgânicos ou inorgânicos.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos mais importantes pigmentos brancos inorgânicos produzidos e sua maior aplicação é na indústria de tintas. O dióxido de titânio puro é um sólido cristalino, incolor e estável. Ele existe em três formas cristalinas, sendo que a utilizada para a fabricação de tintas é na forma de cristais de rutilo, por apresentar alto índice de refração, que leva ao seu maior poder opacificante e superior estabilidade exterior (FAZENDA, 2009).

2.6.3 Cargas

A maioria das cargas utilizadas em tintas consiste de produtos minerais naturais variados, sendo que essa variedade é ainda expandida com os tratamentos industriais que esses minerais recebem, modificando e ampliando suas propriedades. Estão também à disposição as cargas sintéticas, produzidas industrialmente por processos de precipitação (FAZENDA, 2009).

A função básica das cargas é a de ajudar na cobertura do filme, e assim, reduzir o custo das matérias-primas, diminuindo o teor de dióxido de titânio (componente básico mais caro) na fórmula. Portanto, não há tinta que não possua cargas, por uma questão de custo e competição no mercado. No entanto, atualmente, por mais conhecimento e novas tecnologias, as cargas podem exercer funções importantes nas tintas, como ajuste do brilho, facilidade de limpeza, dureza do filme, controle da porosidade, entre outras (FAZENDA, 2009).

As cargas inorgânicas para tintas são pós brancos de variados tamanhos de partículas, sendo obtidas por micronização de minerais, pela extração de depósitos sedimentares, ou sinteticamente. Os mais utilizados são: carbonato de cálcio precipitado e natural, dolomita, algamatolito, caulim, quartzo. Eles se diferenciam por várias propriedades como formas e tamanhos de partículas, composição química, estrutura cristalina. Uma diferença usualmente levada em conta é a absorção de óleo, que significa o quanto essa carga absorve do veículo (resina) (FAZENDA, 2009). Há uma norma para obter este valor, que se baseia na determinação da quantidade de óleo de linhaça necessária para umectar toda a área superficial das partículas (ASTM D281-95, 1995). Este

valor é expresso em gramas de óleo de linhaça por 100g de carga (g/100g) ou também percentual de óleo absorvido por cada grama de carga (FAZENDA, 2009).

2.6.4 Solventes

São líquidos orgânicos voláteis, utilizados nas tintas e correlatos para dissolver a resina e manter os componentes em uma mistura homogênea. Após a aplicação da tinta, o solvente evapora deixando uma camada de filme seco sobre o substrato (FAZENDA, 2009).

As tintas a base de água utilizam como fase volátil a água, que é uma fase dispersora e não solubilizadora do polímero, adicionando-se uma pequena parte de líquidos orgânicos compatíveis (CETESB, 2008).

2.6.5 Aditivos

Este grupo de produtos envolve uma vasta gama de componentes que são empregados em baixas concentrações (geralmente menor que 5%), que têm funções específicas e proporcionam características especiais ou melhorias nas propriedades das tintas. São utilizados para auxiliar nas diversas fases de fabricação e conferir características necessárias à aplicação. Existe uma variedade enorme de aditivos usados na indústria de tintas, tais como: anti-sedimentantes, niveladores, espessantes, antiespumantes, dispersantes e umectantes de cargas e pigmentos e biocidas (FAZENDA, 2009, CETESB, 2008).

2.7 Parâmetros das fórmulas de tintas

Segundo Fazenda (2009), um dos mais úteis parâmetros empregados na descrição da composição de uma tinta é a concentração volumétrica de pigmentos (PVC), que representa a fração volumétrica (percentual) do pigmento sobre o volume total de sólidos do filme seco:

$$PVC = \frac{V_P}{V_P + V_V} \times 100 \quad (7)$$

sendo V_p o volume de pigmento (TiO_2 e cargas) e V_v o volume de veículo sólido (teor de polímero presente na resina ou emulsão que ficará no filme depois de seco). O emprego da PVC como parâmetro facilita a avaliação dos efeitos da composição pigmento/veículo sobre as características da tinta (tais como brilho, resistência, lavabilidade, cobertura,

etc.). No entanto deve-se ressaltar que estas propriedades são afetadas também por outros fatores, como quantidade, tamanho e propriedades das cargas utilizadas.

Conceitualmente, é instrutivo considerar as mudanças que ocorrem quando o veículo é adicionado progressivamente ao pigmento até se atingir uma situação de excesso de veículo. Durante o processo de adição do veículo, será atingido um ponto no qual o veículo preenche todos os vazios (a PVC crítica), no qual ocorre uma transição das propriedades do filme de tinta. Pode-se calcular a CPVC (concentração volumétrica de pigmentos crítica) segundo a Equação (8):

$$CPVC = \frac{V_P}{V_P + V_{VA}} \times 100 \quad (8)$$

em que, V_P é o volume de pigmento e V_{VA} o volume de veículo absorvido pelo pigmento. Embora o teste de absorção de óleo seja um tanto impreciso, sabe-se que o valor encontrado está próximo ao valor de absorção do veículo pelos pigmentos, de modo que o V_{VA} é geralmente calculado a partir da absorção de óleo.

O conhecimento da PVC indica a expectativa do brilho esperado e também pode ser útil para regular outras propriedades de interesse. Ainda, segundo Fazenda (2009), tintas com baixa PVC apresentam brilho e acabamentos foscos têm suas PVCs mais altas, sendo que com o aumento da PVC aumenta a permeabilidade do filme de tinta. É útil o emprego da relação PVC/CPVC, mesmo quando a composição esteja formulada abaixo da CPVC. A Tabela 2.2 apresenta as faixas de PVC/CPVC para diferentes tintas e algumas das propriedades em função dessa característica.

Na comparação da PVC com a CPVC como parâmetros de análise de formulações, é importante ressaltar que a PVC depende apenas da proporção de carga utilizada, enquanto a CPVC tem a influência também do tipo de carga, pois depende da absorção de óleo por este componente.

Tabela 2.2: Relação de PVC/CPVC e propriedades esperadas. Adaptada de: FAZENDA, 2009

Tinta	PVC/CPVC	Propriedades esperadas
Acabamentos automotivos	0,05-0,15	Alto brilho e aspecto vítreo
Acabamentos industriais	0,20-0,30	Bom brilho, custos compatíveis
Acabamentos sintéticos imobiliários	0,35-0,55	Semibrilho, custo compatíveis
Acabamentos estruturais	0,60-0,85	Resistência a empolamento, atrito e riscos
Acabamentos arquiteturais:		
Exterior	0,90-1,00	Resistência à lavagem e custos baixos
Interior	1,00-1,10	

3 Materiais e Métodos

O presente capítulo tem por objetivo descrever os materiais e métodos usados para formulação e fabricação das tintas, os testes práticos e os equipamentos utilizados para analisar as tintas. As amostras e testes práticos qualitativos foram feitos no laboratório de pesquisa e desenvolvimento de uma empresa de tintas. Os equipamentos para caracterização utilizados são do Departamento de Engenharia Química (DEQUI) e do Laboratório Multiusuário de Análises de Superfícies (LAMAS), ambos da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

3.1 Formulação e matérias-primas

Primeiro, partiu-se de uma formulação básica de tintas já estabelecidas comercialmente. As fórmulas de tintas são feitas em percentual mássico para cada matéria-prima e essas quantidades são ajustadas para que a receita completa some 100%. Para este trabalho, alguns aspectos da formulação serão descritos por outros parâmetros ou em faixas percentuais para alguns componentes e as matérias-primas serão apresentadas pelos seus nomes genéricos ou por sua função realizada na tinta, por questões de sigilo industrial.

Tabela 3.1: Fórmula básica das amostras de tinta.

Componente	Percentual (em massa)
Água	15 a 30
Anti-sedimentante	0,2
Dispersante	0,3
Antiespumante	0,2
Bactericida	0,12
Carga	15 a 25
Dióxido de titânio	12 a 15
Regulador de pH	0,3
Modificador reológico de baixo cisalhamento	0,15
Aditivo Hidrofóbico 1	0 a 5
Aditivo Hidrofóbico 2	0 a 5
Resina estireno acrílica	20 a 40
Coalescente	0,5
Solvente aguarrás	0,5
Fungicida/algicida	0,5
Modificador reológico de alto cisalhamento	0,5

As matérias-primas que estão apresentadas por faixas percentuais na Tabela 3.1 foram os componentes que mais variaram nas formulações de cada amostra, sendo suas

proporções ajustadas para que se obtivesse uma tinta com caráter hidrofóbico. A resina acrílica (copolímero acrílico-estirenado em dispersão aquosa) é uma das mais utilizadas para tintas de construção civil para substratos internos e externos, e foi utilizada para todas as amostras, assim como os aditivos básicos, solventes e o dióxido de titânio rutilo.

Como aditivos, escolheram-se dois materiais para serem testados, em conjunto e separadamente, como agentes modificadores do caráter da tinta, variando de mais hidrofílico para mais hidrofóbico. As especificações das matérias-primas nesta seção são as fornecidas pelos seus respectivos fornecedores. O primeiro aditivo (Aditivo Hidrofóbico 1 ou AH1) é uma emulsão hidrofóbica contendo silício, reativa, não iônica, livre de solvente, diluível em água, contendo aproximadamente 55% de sólidos em massa. O outro aditivo (Aditivo Hidrofóbico 2 ou AH2) é uma emulsão hidrofóbica à base de hidrocarbonetos com teor de matéria ativa de no mínimo 44%. Os dois são indicados pelos fornecedores como aditivos de proteção à água ou agentes hidrofóbicos.

Foram escolhidas cargas com diferentes tamanhos de partícula, minerais, tratamentos e absorção de óleo. Levando em consideração a relação entre rugosidade e hidrofobia discutida anteriormente, o uso de cargas de diferentes tamanhos teve o objetivo de avaliar o melhor tamanho de partícula no aspecto de limpeza da superfície de tinta seca, buscando-se chegar no maior caráter hidrofóbico.

Tabela 3.2: Características das cargas testadas.

Carga	Tamanho de partícula (dp)	Absorção de óleo em g/100g	Peso específico em g/cm ³
Carbonato de cálcio e magnésio #200	96% das partículas entre 20 e 150 μm	não fornecido	2,7
Quartzo #400	99% das partículas passam pela peneira #400 dp<37 μm	23	2,6
Silicato de alumínio	tamanho médio de 5,5 μm	28±5	2,8
Caulim	60% abaixo de 2 μm	55 a 65	2,6

3.2 Cálculo da PVC e CPVC

Com base na Equação 7, a PVC foi calculada através da seguinte fórmula:

$$PVC = \frac{V_{TiO_2} + V_{carga}}{V_{TiO_2} + V_{carga} + V_v} \times 100 \quad (9)$$

sendo V_{TiO_2} o volume utilizado de dióxido de titânio, V_{carga} o volume de carga e V_v o volume de veículo sólido. V_{TiO_2} e V_{carga} foram calculados dividindo os percentuais em

massa destes componentes na formulação pelos respectivos pesos específicos e V_v multiplicando o percentual de sólidos presente na resina por seu percentual em massa na fórmula.

A CPVC, conforme a Equação (8) foi calculada como:

$$CPVC = \frac{V_{TiO_2} + V_{carga}}{V_{TiO_2} + V_{carga} + V_{VA}} \times 100 \quad (10)$$

em que V_{VA} é o volume de veículo absorvido pela carga e pelo TiO_2 , o qual é calculado pela soma dos produtos das quantidades de carga e TiO_2 pelos seus respectivos valores de absorção de óleo (em percentual).

Os valores que foram mais alterados nas formulações testadas, conforme pode ser visto pelos dados apresentados na Tabela 3.1, foram o volume de carga e resina e, conseqüentemente, o quanto a resina foi absorvida.

3.3 Preparação das amostras

Depois de escolher as matérias-primas e elaborar a fórmula de cada amostra de tinta, as tintas foram fabricadas no laboratório pelo processo convencional. O equipamento utilizado foi uma furadeira de bancada, que é um sistema dotado de um motor elétrico com entrada para acoplagem de eixo. Este motor possui ajuste de altura e imprime uma velocidade de rotação constante. Para todo o processo de preparação de tinta foi usado um dispersor do tipo *Cowles*, que é um disco serrado com as bordas alternadas, preso em uma haste verticalmente colocada em um recipiente cilíndrico, como mostra a Figura 3.1.

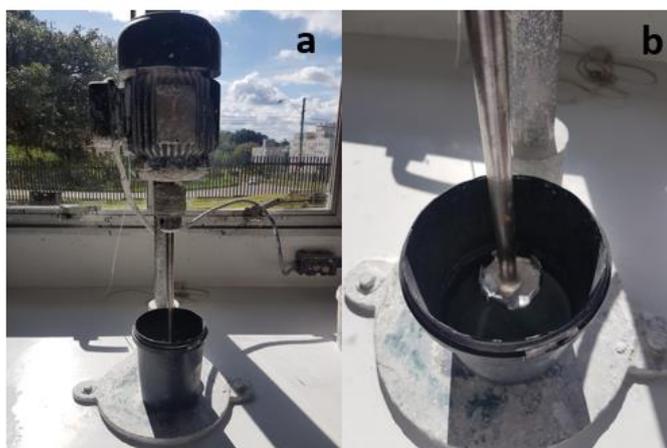


Figura 3.1: Sistema de produção da tinta. a) O motor em cima, com a haste engatada, e o dispersor dentro do recipiente; b) detalhe para o dispersor do tipo *Cowles*.

Definiu-se uma massa de 1kg para as amostras, por ser a quantidade ótima para se obter os parâmetros de processo necessários para este tamanho de dispersor, e também o suficiente para a realização dos testes. Tendo a fórmula e a quantidade de tinta a ser

produzida, o processo de produção passa pelas etapas de mistura, dispersão e completagem, descritas a seguir.

3.3.1 Mistura

Esta etapa visa a homogeneização das matérias-primas que são adicionadas antes da dispersão. Em uma balança com duas unidades de precisão são pesados a água e os aditivos dentro do recipiente cilíndrico com capacidade para 1 litro, nas quantidades definidas na Tabela 3.3. Este recipiente é encaixado no equipamento (Figura 3.1a) e a altura é ajustada, para que o dispersor fique imerso no líquido. Neste momento, o motor é ligado, e a agitação não cessa desde a mistura até o fim da completagem. Todas as matérias-primas seguintes são pesadas separadamente e adicionadas ao recipiente fixo no equipamento. A etapa de mistura dura por volta de dois minutos, apenas para homogeneizar os aditivos na água.

Tabela 3.3: Componentes da mistura.

Componente	Percentual (em massa)
Água	15 a 30
Anti-sedimentante	0,2
Dispersante	0,3
Antiespumante	0,2
Bactericida	0,12

3.3.2 Dispersão

A carga e o dióxido de titânio (componentes em pó) são pesados e adicionados aos poucos no recipiente com a água e os aditivos em agitação. Logo em seguida, é adicionado um aditivo para ajustar o pH para que se possa colocar o espessante, obtendo uma viscosidade favorável à dispersão das partículas sólidas no líquido. As quantidades utilizadas destes componentes são apresentadas na Tabela 3.4. Este processo demora por volta de trinta minutos, um tempo seguro já determinado por experiência nas tintas da empresa, para que todos os aglomerados de partículas sejam quebrados e separados.

Tabela 3.4: Componentes adicionados na dispersão.

Componente	Percentual (em massa)
Carga	15 a 25
Dióxido de titânio	12 a 15
Regulador de pH	0,3
Modificador reológico de baixo cisalhamento	0,15

3.3.3 Completagem

Depois das partículas estarem bem dispersas na água, na etapa de completagem se adiciona a resina e o restante dos aditivos que fornecem propriedades para a estabilidade da tinta líquida, para a aplicação e para características do filme seco. As matérias-primas são adicionadas na quantidade percentual e na ordem descritas na Tabela 3.5, e cada componente é pesado e colocado na massa de tinta em agitação em intervalos de tempo curtos, apenas para homogeneizar essa mistura.

Nas tintas base água convencionais, depois da dispersão, a resina é o primeiro componente adicionado na completagem, para umectar as cargas e pigmentos. Neste trabalho, os aditivos, que fornecem o caráter hidrofóbico na tinta seca foram adicionados antes da resina. Isto foi feito com o objetivo de fazer uma dispersão dos aditivos em conjunto com a carga e o dióxido de titânio em água durante o processo de fabricação da tinta.

Tabela 3.5: Componentes adicionados na completagem.

Componente	Percentual (em massa)
Aditivo Hidrofóbico 1	0 a 5
Aditivo Hidrofóbico 2	0 a 5
Resina estireno acrílica	20 a 40
Coalescente	0,5
Solvente aguarrás	0,5
Fungicida/algicida	0,5
Modificador reológico de alto cisalhamento	0,5

3.4 Testes práticos qualitativos

Durante a etapa inicial de teste de formulações, as amostras foram comparadas em termos de hidrofobicidade por meio de três testes práticos qualitativos: Teste da Cartela de Papel, Teste da Lajota com Barro e Teste da Lajota em Ambiente Externo.

Dois dos testes são realizados utilizando uma solução de barro, visando imitar um tipo de sujeira comum ao qual as fachadas de construções estão expostas, ou seja, sujeiras de rua e obras. Para a preparação desta solução, coletou-se terra avermelhada que foi passada em uma peneira de malha 35 (#35 Tyler), à qual foi adicionada água para formar uma suspensão de partículas finas. Com esta suspensão foi possível comparar as tintas em relação à aderência de sujeira e também visualizar melhor a hidrofobia.

O Teste da Cartela de Papel consiste em pingar a solução de barro sobre as tintas aplicadas em uma cartela de papel, aguardando cinco minutos para serem lavadas com

um leve jato de água. Assim, era possível avaliar se a amostra apresentava caráter hidrofóbico. A Figura 3.2 mostra um filme de tinta hidrofóbica aplicado na cartela.



Figura 3.2: Amostra aplicada na cartela de papel e as gotículas sobre a tinta que apresenta caráter hidrofóbico.

No Teste da Lajota em Ambiente Externo, que tem por objetivo avaliar o acúmulo de sujeira durante a exposição em ambiente externo, duas demãos das tintas foram aplicadas em lajotas cerâmicas de 12x17 cm, com rolo de lã. As lajotas com tinta foram expostas em ambiente externo com uma inclinação de 45° e deixadas por uma semana para sofrer a ação dos intemperismos e sujeiras da rua, como observa-se na Figura 3.3.



Figura 3.3: Amostras expostas em ambiente externo.

No Teste da Lajota com Barro, um dos procedimentos consiste em colocar as lajotas com tinta na vertical e molhar com a mesma quantidade de solução de barro as superfícies, aguardar o mesmo tempo para todas as tintas e, então, deixar cair um jato de água de um recipiente de cinco litros a uma altura de um metro. Também foram feitos testes mais rápidos que consistiram em esguichar a solução de barro nos filmes de tinta secos e depois de tempos iguais lavar com um frasco lavador de água.

3.5 Caracterização das tintas

Para analisar a superfície do filme seco obteve-se imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento Phenom World ProX, com aumento de 2000 vezes (barra de escala de $30\mu\text{m}$). Foram feitas análises da topografia das superfícies a partir da microscopia de força atômica (AFM), com o equipamento Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscope, pelo modo de contato intermitente (*AC Mode*), passando por uma área de $5\times 5\ \mu\text{m}$ da superfície.

As medidas de ângulo de contato foram feitas no equipamento Drop Shape Analyzer DSA100, fabricante KRÜSS. A fim de medir o ângulo de contato com o DSA100, uma gota é colocada em uma amostra localizada na mesa móvel de amostra. A gota é iluminada por um lado e a câmera do lado oposto registra a imagem da gota. O software do DSA100 possui ferramentas para analisar a imagem da gota e calcular o ângulo de contato (KRÜSS, 2004). Nessas medidas foi utilizada água deionizada e selecionou-se um volume de $3\mu\text{L}$ para a gota. Na Figura 3.4, pode-se ver o equipamento e as gotas de água sobre a tinta aplicada.

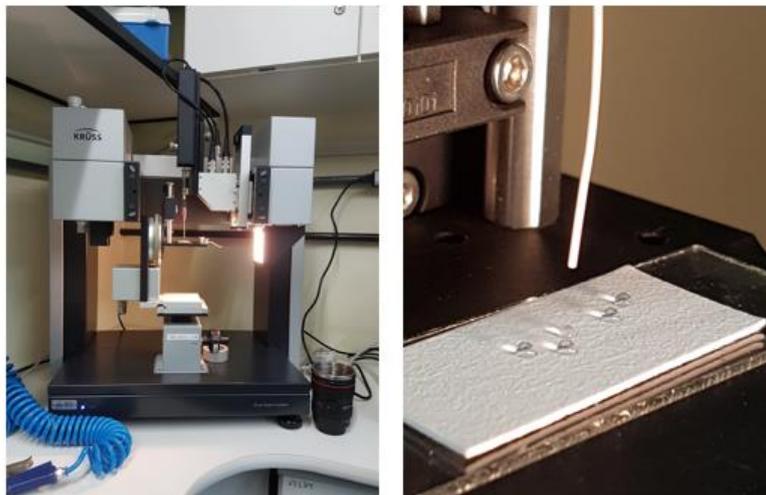


Figura 3.4: À esquerda o equipamento DSA100. À direita as gotas de água sobre a amostra de tinta hidrofóbica na mesa de amostra.

A fórmula final obtida depois de todas as experiências será chamada de Tinta Hidrofóbica. A partir desta fórmula, para complementação do estudo da relação à formulação e características hidrofóbicas, foram preparadas ainda as seguintes tintas: (i) tinta sem os aditivos hidrofóbicos, que pode ser considerada uma tinta convencional e que será chamada de Tinta Comum; (ii) tinta contendo apenas o Aditivo Hidrofóbico 1, denominada Hidrofóbica Aditivo 1; (iii) tinta contendo apenas o Aditivo Hidrofóbico 2, denominada Hidrofóbica Aditivo 2; e (iv) tinta contendo maior quantidade dos dois

aditivos hidrofóbicos, denominada Hidrofóbica Mais Aditivada. Como se tirou um ou os dois aditivos, acertou-se em 100% a fórmula através da adição de água. Como é pequena a quantidade percentual dos aditivos na fórmula e todas as outras matérias-primas foram as mesmas e em iguais percentuais, a diferença entre a fórmula geral das tintas é pouca. Na Tabela 3.6 estão esquematizadas as variações feitas em relação à Tinta Hidrofóbica para as matérias-primas mais importantes. Na tabela, a palavra “igual” significa que a fórmula possui a mesma quantidade percentual da Tinta Hidrofóbica, e a palavra “não” indica que o componente considerado não está presente na fórmula.

Para fazer a Tinta Mais Aditivada, foi necessário diminuir a quantidade de resina para ter água suficiente na dispersão e aumentou-se em 5 vezes a quantidade de cada aditivo. Estas mudanças são representadas na Tabela 3.6 pelas palavras “mais” e “menos”.

Tabela 3.6: As matérias-primas que mais influenciam na Tinta Hidrofóbica e as diferenças nas modificações desta fórmula.

Principais componentes da Tinta Hidrofóbica	Tinta Comum	Hidrofóbica Aditivo 1	Hidrofóbica Aditivo 2	Hidrofóbica Mais Aditivada
Carga Silicato de Alumínio	igual	igual	igual	igual
Dióxido de Titânio	igual	igual	igual	igual
Resina Acrílica	igual	igual	igual	menos
Aditivo Hidrofóbico 1	não	igual	não	mais
Aditivo Hidrofóbico 2	não	não	igual	mais

Além das citadas anteriormente, foi avaliada também, como referência, uma tinta fosca premium padrão base água comercial, utilizada na construção civil em fachadas. Esta tinta foi denominada Tinta Fosca.

Todas estas tintas citadas anteriormente foram aplicadas em cartelas de papel mais duro, com rolo de espuma, diluição de 10% e duas demãos. Estas cartelas foram utilizadas para fazer as imagens de MEV, AFM e as medidas de ângulo de contato de cada tinta.

4 Resultados e Discussão

4.1 Definição da fórmula

Tomando como referência a formulação básica da Tabela 3.1, foram preparadas 32 fórmulas, variando-se tipo de carga e quantidades percentuais de resina, carga e aditivo. O detalhamento das quantidades percentuais utilizadas nestas fórmulas não é apresentado por razões de sigilo industrial.

Nas primeiras 10 formulações avaliadas, variou-se o tipo de carga, usando as cargas apresentadas na Tabela 3.2, puras ou em combinações binárias e terciárias. A avaliação destas tintas no Teste da Lajota em Ambiente Externo, indicou que as tintas que apresentavam a superfície mais áspera (ou seja, possuíam uma carga com tamanho de partículas maior) estavam retendo mais sujeira com o tempo. Por este motivo, selecionaram-se as cargas mais finas (silicato de alumínio e a carga caulim) para os testes seguintes.

Após a escolha das cargas, foi-se alterando as fórmulas das amostras para obter a maior diferença de comportamento comparado com as tintas normais, ou seja, para que se chegasse na tinta que apresentasse um comportamento hidrofóbico e menor aderência de sujeira. Para isto, foram preparadas as 22 fórmulas restantes, variando-se o percentual em massa de carga e de resina acrílica e os aditivos hidrofóbicos AH1 e AH2 (puros ou combinados). As propriedades das tintas secas foram avaliadas a partir do Teste da Cartela de Papel e do Teste da Lajota com Barro.

Os resultados obtidos no Teste da Lajota com Barro para três das fórmulas testadas (Amostras N, U e S) e para duas tintas padrão de mercado (Tinta Fosca Premium e Tinta Semibrilho Premium) são apresentados na Figura 4.1. Observa-se que nas tintas convencionais a solução com água e terra se espalhou pela superfície tanto na tinta fosca quanto na tinta semibrilho, que possui mais resina e menos carga, e por isso é mais fácil de limpar em relação à fosca.

Além disso, apesar de que as três amostras testadas (N, U e S) contêm os aditivos hidrofóbicos AH1 e AH2, somente as Amostras U e S apresentaram caráter hidrofóbico, como indica o fato de que a solução de barro derramada escorreu sobre a tinta e não ficou aderida e nem se espalhou. A Amostra U e a Amostra S se diferenciam apenas pelas cargas utilizadas, que foram caulim e silicato de alumínio, respectivamente. A Amostra N,

que apresentou resposta similar à das formulações padrão, diferencia-se das Amostras U e S pela proporção carga/resina, o que será discutido mais detalhadamente na Seção 4.3.

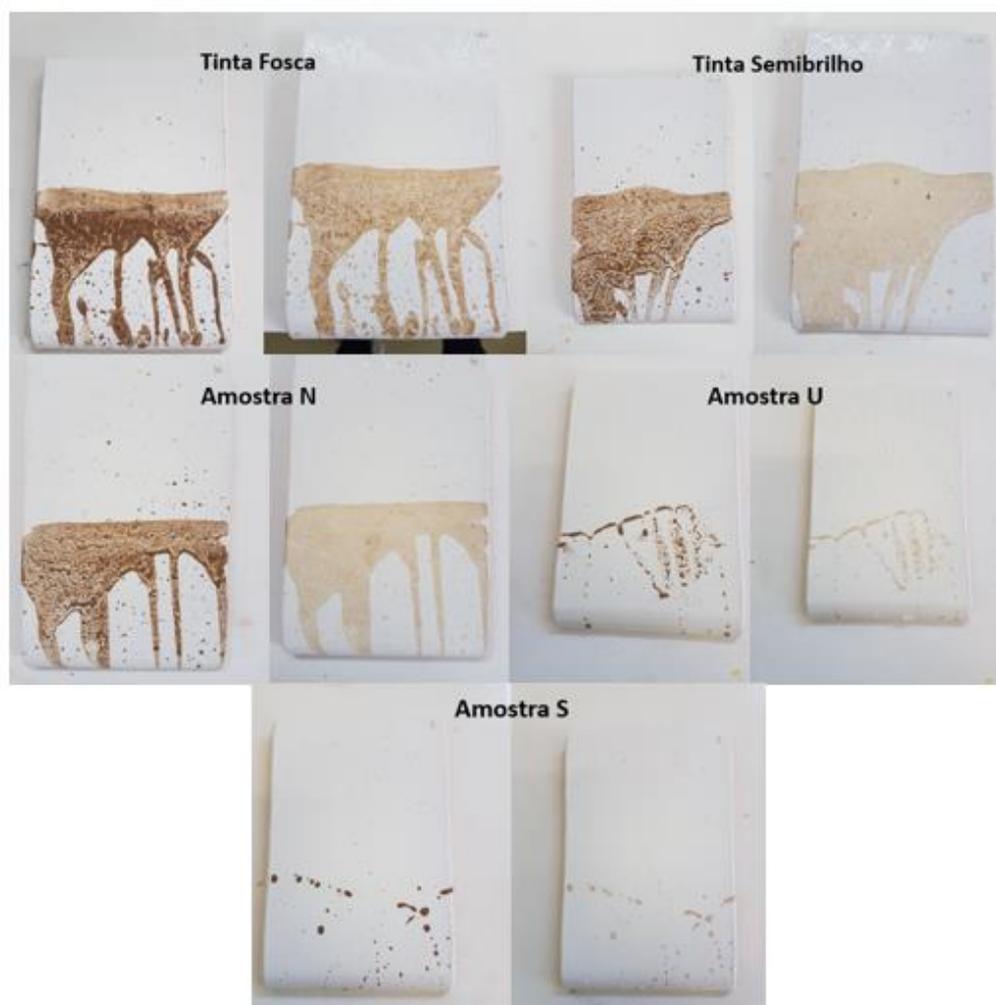


Figura 4.1: Foto das tintas logo depois de serem sujas pela solução de barro (esquerda) e após serem lavadas com água (direita).

Ainda pela Figura 4.1, pode-se notar que o desempenho da Amostra S parece um pouco superior ao da Amostra U. Por este motivo escolheu-se a carga silicato de alumínio, utilizando-se a Amostra S como base de análise para etapa seguinte do estudo, a qual passou a ser denominada de Tinta Hidrofóbica.

Adicionalmente, para confirmar a diferença de desempenho entre a Tinta Hidrofóbica e a Tinta Fosca, foi efetuado o Teste da Cartela de Papel, sendo que os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.2. Analisando o teste prático é possível confirmar o que diz Zhou *et al.* (2016), que a maioria das tintas tradicionais apresentam propriedade hidrofílica e por isso tendem a ser manchadas por água contaminada. A água junto com o barro é absorvida pela tinta comum rapidamente, gerando uma área manchada de maior extensão. Na Tinta Hidrofóbica a solução de barro escorre facilmente, permanecendo

apenas algumas gotas, indicando a propriedade hidrofóbica. Após os cinco minutos, com um leve jato de água as gotas de solução de barro foram facilmente levadas pela água, indicando que não houve absorção da água contaminada ou aderência da sujeira durante este intervalo de tempo.

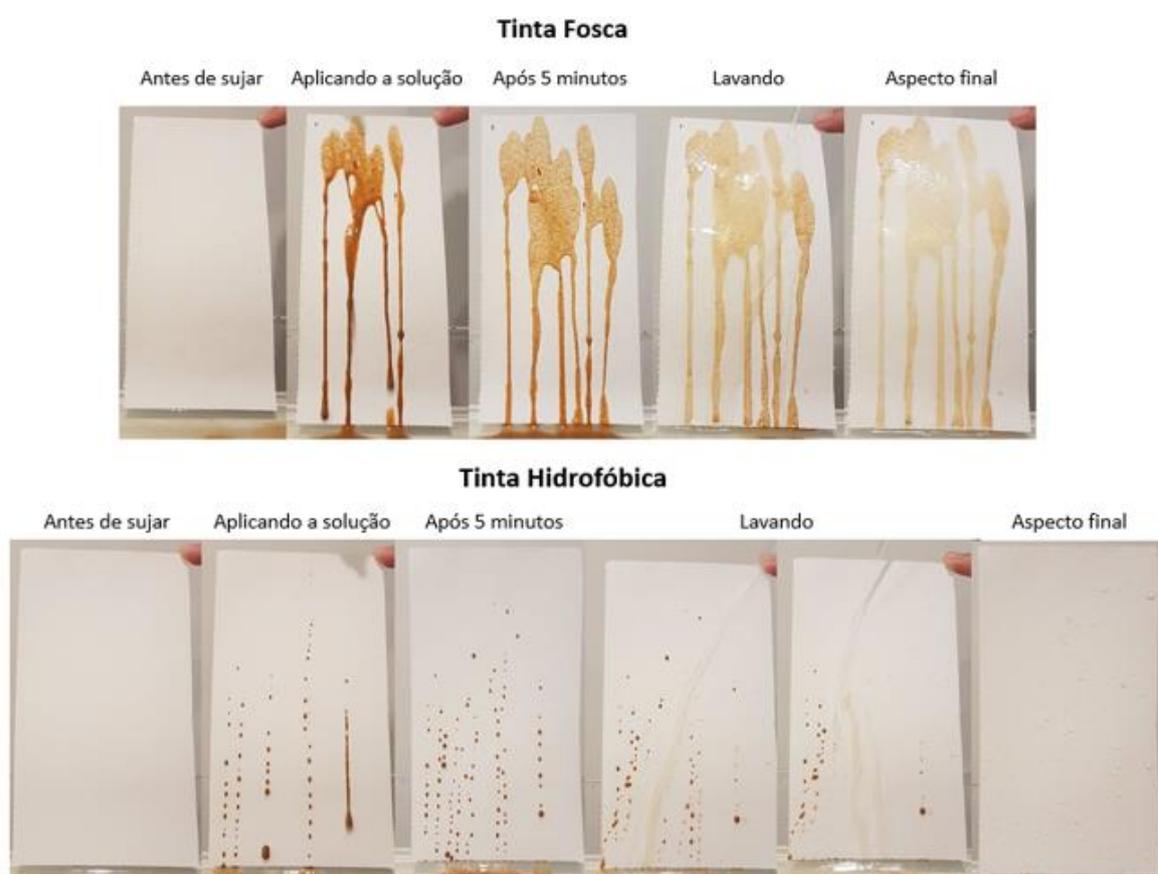


Figura 4.2: Fotos das etapas do teste, acima a Tinta Fosca e abaixo o comportamento da Tinta Hidrofóbica.

Levando em consideração o fato de que os três testes práticos utilizados são de natureza qualitativa, resolveu-se fazer medidas de ângulo de contato para algumas das formulações, a fim de confirmar as diferenças de hidrofobicidade inferidas nos parágrafos anteriores. Os resultados das medidas de ângulo de contato são apresentados na seção seguinte.

4.2 Ângulo de contato

Primeiramente, é importante ressaltar que os resultados das medidas de ângulo de contato foram influenciados pelas seguintes variáveis: tamanho da gota depositada, distância entre a seringa utilizada para pingar a gota de líquido sobre a superfície de

medida e o tempo decorrido em ter o ato de pingar a gota e o momento em que a gota é fotografada para a análise do ângulo de contato.

Com base nessa observação, o seguinte procedimento foi adotado visando minimizar a variabilidade nas medidas: (i) o volume de gota utilizado foi fixado em $3\mu\text{L}$; (ii) a distância entre a seringa e superfície foi ajustada manualmente em cada medida, tentando-se atingir, com o nível de precisão permitido pelo sistema de movimentação da seringa, a posição de referência estipulada; (iii) para cada amostra foram tiradas duas fotografias da gota, uma imediatamente após sua deposição na superfície (tempo = 0) e outra depois de transcorridos dois minutos da deposição (tempo=2min).

Na Figura 4.3 são apresentadas as imagens obtidas para as três amostras, juntamente com os valores calculados a partir destas imagens.

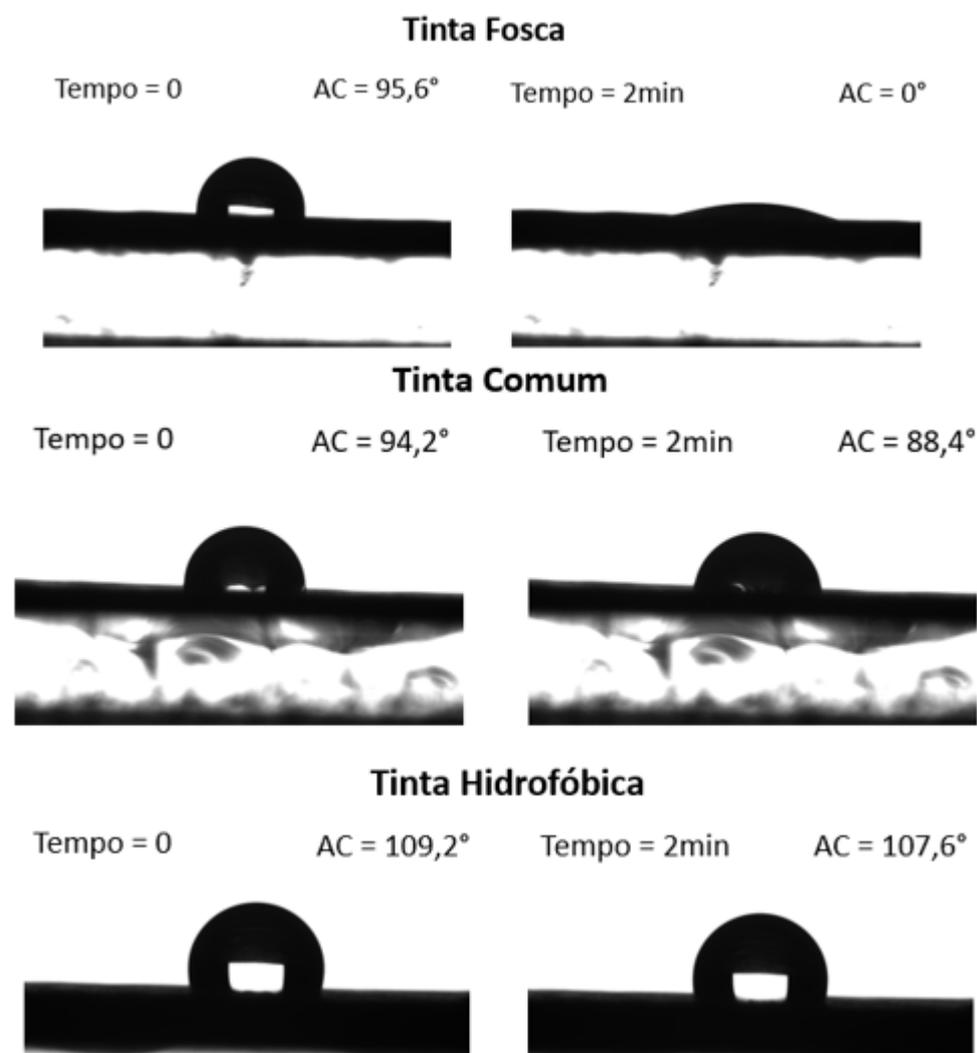


Figura 4.3: Imagem capturada pelo equipamento nos primeiros segundos e depois de passados dois minutos da gota sobre a superfície da tinta e os valores de ângulo de contato para cada tinta e tempo.

A Tinta Fosca, apresenta nos primeiros segundos um ângulo de contato típico de uma superfície hidrofóbica, ou seja, ângulo maior que 90° (BHUSHAN; JUNG, 2011). Porém, em poucos segundos o ângulo de contato começa a diminuir e a gota é absorvida em menos de dois minutos pelo filme de tinta, mostrando maior permeabilidade. Já na Tinta Comum, há uma maior estabilidade da gota de água, obtendo-se um ângulo de contato estável em $88,4^\circ$ no tempo de dois minutos. Este valor de ângulo de contato é próximo ao limite para caráter hidrofóbico, característica que pode ser atribuída à formulação da tinta, com maior percentual de resina acrílica. Por outro lado, o aumento do ângulo de contato para $107,6^\circ$, também estável, na Tinta Hidrofóbica indica que os aditivos hidrofóbicos tiveram ação efetiva na mudança da natureza da superfície da tinta, evidenciando a passagem para o caráter hidrofóbico e confirmando as conclusões tiradas a partir dos testes qualitativos apresentados na seção anterior.

A partir da Tinta Hidrofóbica, para avaliar o efeito dos aditivos separadamente, foram preparadas uma tinta só com o Aditivo Hidrofóbico 1 (Hidrofóbica Aditivo 1), uma só com o Aditivo Hidrofóbico 2 (Hidrofóbica Aditivo 2) e outra com maior percentual dos dois aditivos (Hidrofóbica Mais Aditivada). Os valores de ângulo de contato para estas amostras são apresentados na Tabela 4.1. Observa-se que os dois aditivos estão contribuindo para o caráter hidrofóbico, pois para as duas tintas com apenas um aditivo obteve-se também ângulos de contato maiores que 90° (hidrofóbico). Mas, os dois aditivos utilizados em conjunto proporcionam maiores ângulos de contato, pelo valor da Tinta Hidrofóbica, indicando que com a combinação dos dois aditivos atinge-se maior caráter hidrofóbico no filme de tinta. No entanto, não adianta apenas aumentar a quantidade de aditivos na fórmula, pois mesmo aumentando consideravelmente o percentual dos aditivos na tinta Hidrofóbica Mais Aditivada, houve inclusive uma diminuição do valor médio do ângulo com relação ao da Tinta Hidrofóbica. Isto, pode ser um indício de que quando se diminuiu a quantidade de resina acrílica para poder aumentar o percentual de aditivos, aumentando a PVC, não se conseguiu melhorar as propriedades hidrofóbicas.

Tabela 4.1: Valores do ângulo de contato.

	Tinta Hidrofóbica	Hidrofóbica Aditivo 1	Hidrofóbica Aditivo 2	Hidrofóbica Mais Aditivada
Ângulo de contato	111,3±1,1°	106,3±1,2°	104,1±0,7°	103,1±0,8°

4.3 Análise da influência dos parâmetros de fórmula sobre a hidrofobicidade

Os valores de PVC e CPVC calculados para seis das tintas analisadas são apresentados na Tabela 4.2. A Tinta Fosca, as Amostras N e U e a Tinta Hidrofóbica são as mesmas avaliadas na seção anterior. As características de composição da Tinta Comum e da Tinta Hidrofóbica Mais Aditivada foram descritas na Tabela 3.6.

Tabela 4.2: Valores de PVC e CPVC para cada fórmula de tinta.

Tintas	PVC	CPVC	PVC/CPVC	Resposta*
Tinta Fosca	59,57	52,44	1,14	NH
Amostra N	47,83	42,96	1,11	NH
Amostra U	35,73	44,2	0,81	H+
Tinta Comum	35,73	53,44	0,67	NH
Tinta Hidrofóbica	35,73	53,44	0,67	H++
Hidrofóbica Mais Aditivada	40,68	53,44	0,76	H+

* Como a medida de ângulo de contato não foi realizada para todas estas amostras e esta comparação está levando em consideração também os resultados dos testes práticos da Seção 4.1, utilizou-se uma escala qualitativa para a comparação das respostas, onde: NH → resposta não hidrofóbica; H → resposta hidrofóbica; o número de símbolos “+” ao lado de H indica intensidade relativa do efeito hidrofóbico observado.

O primeiro aspecto importante que surge da Tabela 4.2 é a diferença de resposta entre a Tinta Comum e a Tinta Hidrofóbica. Apesar de as fórmulas destas tintas serem as mesmas em termos da proporção carga/resina e usarem o mesmo tipo de carga (silicato de alumínio), como indicam os valores de PVC e CPVC apresentados na tabela, somente a Tinta Hidrofóbica, que contém os aditivos AH1 e AH2, apresentou as características desejadas. Isto evidencia a necessidade da utilização dos aditivos hidrofóbicos para atingir as características hidrofóbicas desejadas no produto final.

Por outro lado, os resultados obtidos para a Amostra N mostram que somente a presença de aditivos hidrofóbicos não assegura os efeitos desejados. Esta afirmação baseia-se no fato de que a Amostra N, na qual foi usada a mesma quantidade e tipo de aditivos hidrofóbicos que na Tinta Hidrofóbica e na Amostra U, não apresentou caráter

hidrofóbico ao contrário das outras duas. Estes resultados sugerem que é necessário um valor de PVC mais baixo para obter propriedades hidrofóbicas, ou seja, menor quantidade de carga e maior quantidade de resina.

Adicionalmente, a comparação dos resultados obtidos para a Amostra U e para a Tinta Hidrofóbica mostra que, além de presença de aditivos hidrofóbicos e razão carga/resina (PVC), o tipo de carga também tem um papel importante na resposta final da tinta produzida. Nas fórmulas da Tinta Hidrofóbica e da Amostra U foi usada a mesma PVC, porém a Tinta Hidrofóbica, com silicato de alumínio como carga, apresentou maior hidrofobicidade e facilidade de limpeza que a Amostra U, que continha caulim como carga. A provável explicação para esta diferença é a maior absorção de óleo do caulim com relação ao silicato de alumínio, o que resultaria em menor disponibilidade de resina para cobertura da superfície externa. Assim, a concentração crítica de pigmentos (CPVC) ou, principalmente, a razão PVC/CPVC aparecem como fatores importantes para obtenção de caráter hidrofóbico na tinta. Comparando-se sob esta perspectiva, a PVC da Amostra N é maior que a sua CPVC, enquanto na Tinta Hidrofóbica tem-se o contrário. Assim, na Tinta hidrofóbica há excesso de resina (veículo) e, conseqüentemente, as cargas foram umectadas e absorveram uma certa quantidade de veículo, mas ainda houve disponibilidade de resina para preencher os espaços vazios, protegendo o filme com as suas propriedades. Conclui-se que para obter uma tinta hidrofóbica, a fórmula deve apresentar baixo PVC e PVC/CPVC menor que um, isto é, maior teor de resina (excesso), menor percentual de carga com baixa absorção de óleo. Neste sentido, pode-se também explicar os resultados apresentados na seção anterior para a Tinta Fosca. O alto valor de PVC da Tinta Fosca leva à formação de um filme mais permeável, sendo que, com o valor de PVC/CPVC maior que um, a resina provavelmente não está preenchendo todo o filme seco.

4.4 Superfície das tintas

4.4.1 Imagens de AFM

As imagens a partir de AFM foram feitas com o objetivo de avaliar a topografia das superfícies, para obter uma visualização melhor da rugosidade e valores médios do quanto variam o tamanho das saliências nos filmes das tintas. No entanto, elas se mostraram inconclusivas e não ajudaram na visualização das diferenças entre as superfícies, como observa-se na Figura 4.4. Isto pode ter acontecido por ser uma

superfície rugosa e a agulha não alcançar todas as cavidades ou por ser uma área de análise pequena para este tipo de superfície.

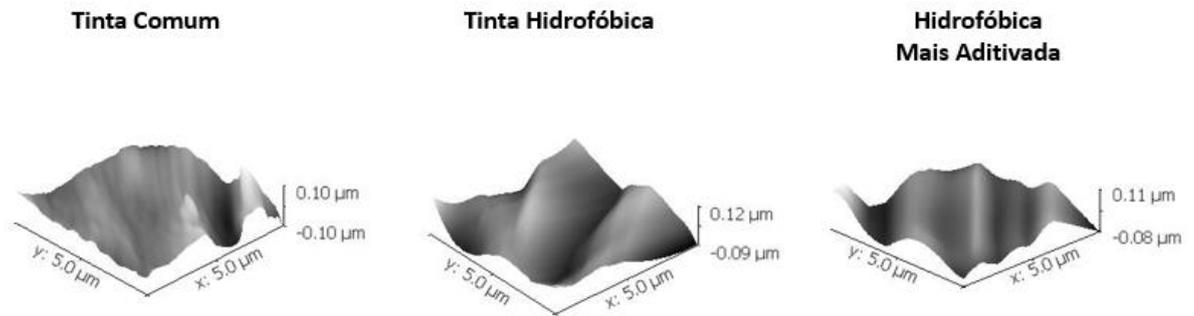


Figura 4.4: Imagens obtidas por AFM das superfícies das tintas.

4.4.2 Imagens de MEV

A caracterização morfológica do filme seco das tintas foi feita através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), a partir dela foi possível enxergar as diferenças na superfície das tintas para compreender melhor os efeitos da formulação e dos aditivos. As imagens de MEV apresentadas nas Figuras 4.5-4.7 têm o mesmo aumento de 2000 vezes e com barra de escala, em baixo à esquerda, de 30 μm.

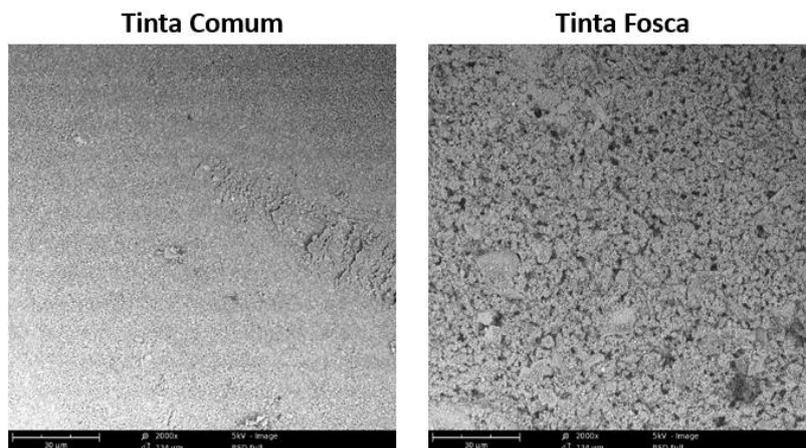


Figura 4.5: Imagem de MEV da superfície da Tinta Comum e da Tinta Fosca

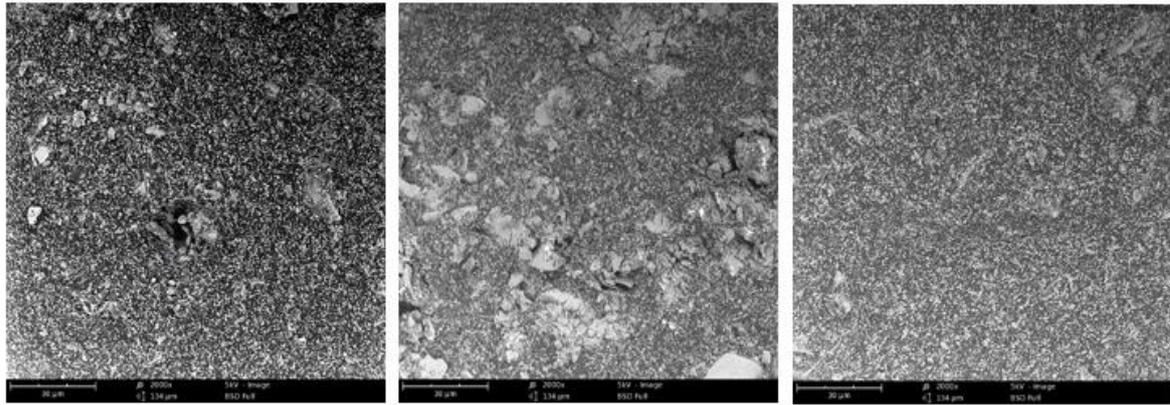


Figura 4.6: Imagens de MEV da Tinta Hidrofóbica em três locais diferentes da superfície.

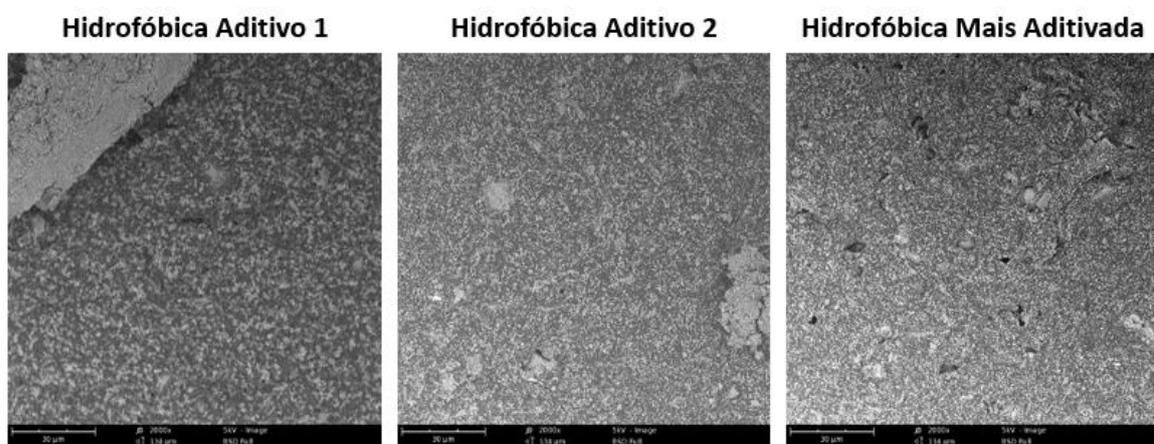


Figura 4.7: Imagem de MEV para as outras tintas hidrofóbicas.

Avaliando a imagem da Tinta Comum (Figura 4.5), observa-se uma superfície lisa e mais homogênea, enquanto que se percebe nas imagens da Tinta Hidrofóbica (Figura 4.6) uma superfície mais rugosa, com diferentes tamanhos de partícula e mais heterogênea. Os dois aditivos são emulsões que possuem um teor de sólidos na sua composição. Isto indica que quando ocorre o processo de secagem (cura) da tinta, os componentes voláteis evaporam e os compostos sólidos hidrofóbicos ficam presentes no filme de tinta, integrando-se e combinando-se com esta superfície de carga, pigmento e resina. Os aditivos estão conferindo à tinta uma superfície mais rugosa e hidrofóbica, o que está de acordo com a teoria que explica que estes fatores juntos influenciam no caráter hidrofóbico dos materiais.

Pelas imagens das tintas hidrofóbicas só com o aditivo AH1 e só com o AH2 (Figura 4.7), observa-se que os dois aditivos conferem um aspecto parecido ao filme de tinta. Nas duas imagens as superfícies apresentam vários pontos que denotam uma certa

irregularidade e rugosidade. Mas confirmando a teoria, a Tinta Hidrofóbica que aparenta ser a mais rugosa, apresenta maior propriedade hidrofóbica, entre todas as tintas hidrofóbicas.

A superfície da Tinta Fosca também é irregular, não é lisa, mas ela parece ser mais porosa do que rugosa. O que pode ser associado ao seu comportamento de absorver rapidamente a água. Neste aumento do equipamento, a Tinta Comum não parece ser porosa, com a imagem indicando uma distribuição uniforme das partículas de carga e pigmento envoltos pela película de resina que protege este filme.

5 Conclusão

O presente trabalho apresentou o desenvolvimento da formulação da Tinta Hidrofóbica, que foi obtida através da variação nas fórmulas da relação carga/resina, do tipo de carga, combinada com a adição de aditivos hidrofóbicos nas amostras. Primeiramente, o desempenho das tintas foi avaliado a partir de testes práticos qualitativos. O Teste da Lajota em Ambiente Externo demonstrou que as amostras de tinta com superfície mais áspera apresentam maior aderência de sujeira, conclui-se que para obter um aspecto limpo da superfície por mais tempo é necessário utilizar cargas mais finas.

Os testes com a solução de barro mostraram que a tinta que foi designada como Tinta Hidrofóbica apresenta uma performance diferenciada com relação às tintas comuns. Isto foi confirmado por meio das medidas de ângulo de contato, nas quais esta tinta apresentou o maior valor ($111,3 \pm 1,1^\circ$).

A avaliação da influência dos parâmetros de formulação no desempenho das fórmulas testadas indicou que para obter tintas com caráter hidrofóbico: (i) é necessário utilizar aditivos hidrofóbicos para modificar as propriedades da tinta, porém somente a utilização destes não assegura resposta hidrofóbica; (ii) para obter uma tinta hidrofóbica é necessário ter valores de PVC baixos, ou seja, maior percentual de resina e menor percentual de carga; (iii) similarmente, a relação PVC/CPVC deve ser menor que um, de modo que haja um excesso de resina com relação à carga; (iv) a absorção de óleo da carga utilizada tem um papel importante na formulação, pois é o fator que define o CPVC.

Os aditivos hidrofóbicos utilizados modificaram a morfologia da superfície do filme das tintas, proporcionando uma maior rugosidade, o qual pode ser um dos mecanismos principais para a sua ação na melhoria da resposta hidrofóbica das fórmulas que apresentaram esta característica.

Em termos de fabricação, a Tinta Hidrofóbica apresenta a vantagem de ser um revestimento hidrofóbico que é produzido pelo processo convencional para tintas à base de água. Além disso, como a modificação da tinta é realizada durante sua fabricação, basta sua aplicação sobre o substrato para obter uma superfície hidrofóbica, não sendo necessárias modificações pós-aplicação em mais de uma etapa.

6 Referências

ABDULHUSSEIN, A. T. *et al.* Current trend in fabrication of complex morphologically tunable superhydrophobic nano scale surfaces. **Applied Surface Science**, 2016. v. 384, p. 311-332. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.186>.

ABRAFATI. Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas. Disponível em: <https://www.abrafati.com.br/>. Acesso em 6 jun. 2018.

ASTM D281-95, **Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-out**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995. Disponível em: www.astm.org

BHUSHAN, B.; YUNG, C. J. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Progress in Materials Science**, 2011. v. 56, p. 1-108. Elsevier BV. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes**. Série P+L. São Paulo: FIESP, 2008. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/downloads/tintas.pdf>.

CHENG, Y T *et al.* Effects of micro- and nano-structures on the self-cleaning behaviour of lotus leaves. **Nanotechnology**, 2006. v. 17, n. 5, p.1359-1362. IOP Publishing. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/17/5/032>.

FAZENDA, J. M. R. **Tintas Ciência e Tecnologia**. ABRAFATI 4.ed. São Paulo: Editora Blucher, 2009.

FERREIRA, L. M. V. *Revestimentos Hidrofóbicos*. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa. Disponível em: https://run.unl.pt/bitstream/10362/11045/1/Ferreira_2013.pdf.

GUO, Y.; WANG, Q. Facile approach in fabricating superhydrophobic coatings from silica-based nanocomposite. **Applied Surface Science**, 2010. v. 257, n. 1, p. 33-36. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.06.024>.

HOSHIAN, S *et al.* Robust Superhydrophobic Silicon without a Low Surface -Energy Hydrophobic Coating. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 2015. v. 7, p. 941-949. American Chemical Society (ACS). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/am507584j>.

KRUSS. **Drop Shape Analyzer DSA100 Installation and Operation**. KRUSS GmbH, Hamburg 2004-2014.

LI, X. *et al.* Fabrication of silicon pyramid/nanowire binary structure with superhydrophobicity. **Applied Surface Science**, 2009. v. 255, n. 16, p. 7147-7152. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.03.047>.

LI, X. M.; REINHOUDT, D.; CREGO-CALAMA, M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. **Chemical Society Reviews**, 2007. v. 36, p. 1350-1368. Royal Society of Chemistry (RSC). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/b602486f>.

MARCZAK, J. *et al.* Modification of epoxy resin, silicon and glass surfaces with alkyl- or fluoroalkylsilanes for hydrophobic properties. **Applied Surface Science**, 2016. v. 380, p. 91-100. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.071>

XUE, X. *et al.* Superhydrophobic self-cleaning solar reflective orange-gray paint coating. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, 2018. v. 174, p. 292-299, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.014>.

YANG, Z. *et al.* Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning. **Applied Surface Science**, 2017. v. 401, p. 146-155. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.009>.

ZENG, W. *et al.* Robust coating with superhydrophobic and self-cleaning properties in either air or oil based on natural zeolite. **Surface and Coatings Technology**, 2017. v. 309, p. 1045-1051. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.10.036> .

ZHANG, M. *et al.* Lotus effect in wetting and self-cleaning. **Biotribology**, 2016. v. 5, p. 31-43. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotri.2015.08.002>.

ZHANG, X. *et al.* Facile approach for preparation of stable water-repellent nanoparticle coating. **Applied Surface Science**, 2012. v. 258, n. 20, p. 7907-7911. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.04.119>.

ZHOU, L. *et al.* A facile approach to fabricate self-cleaning paint. **Applied Clay Science**, 2016. v. 132-133, p. 290-295. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.06.015> .