

Uso da reologia na caracterização tixotrópica de tintas acrílicas comerciais

Use of rheology in the thixotropic characterization of commercial acrylic paints

DOI:10.34117/bjdv8n12-167

Recebimento dos originais: 10/11/2022

Aceitação para publicação: 15/12/2022

Hugo Cavalcante Peixoto

Mestrando em Ciência e Tecnologia de Materiais

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Endereço: Avenida Manuel Caldeira de Alvarenga 1203, Campo Grande - RJ

E-mail: hugoapeixoto@yahoo.com

Taiane André dos Santos

Mestranda em Química

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Endereço: Rua São Francisco Xavier 524, Maracanã - RJ

E-mail: taiane.andre.dos.santos@gmail.com

Adriana dos Anjos Silva

Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro

Endereço: Avenida Athos da Silveira Ramos 149, Cid. Universitária - RJ

E-mail: anjosadriana@eq.ufrrj.br

Alex da Silva Sirqueira

Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Instituição: Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Endereço: Avenida Manuel Caldeira de Alvarenga 1203, Campo Grande - RJ

E-mail: alex.sirqueira@uerj.br

RESUMO

O maior setor demandante do uso de tintas é o imobiliário, sendo as tintas acrílicas as mais utilizadas. Neste trabalho a caracterização reológica foi utilizada detalhar duas tintas acrílicas comerciais de diferentes formulações. O modelo reológico de Herschel-Bulkley foi empregado na determinação dos parâmetros reológicos. O teor de compostos orgânicos tem alta influencia na tensão limite de escoamento (τ_0). A completa compreensão do comportamento reológico foi estabelecida com a análise em baixas taxas de deformação. Taxas de cisalhamento acima de $0,03 \text{ s}^{-1}$ modificam a curva reológica com elevado teor de compostos orgânicos. Duas análises de tixotropia foram realizadas, metodologia de três intervalos de deformação e curvas de varredura de deformação, os resultados corroboram a influencia do teor de sólidos e da densidade na reconstrução da microestrutura. O uso da reologia como metodologia para caracterização de tintas comerciais é essencial para definir a forma de aplicação no substrato.

Palavras-chave: reologia, tensão limite de escoamento, tinta acrílica.

ABSTRACT

The largest sector demanding the use of paints is real estate, with acrylic paints being the most used. In this work, the rheological characterization was used to detail two commercial acrylic paints of different formulations. The Herschel-Bulkley rheological model was used to determine the rheological parameters. The content of organic compounds has a high influence on the yield point stress (τ_0). A complete understanding of the rheological behavior was established with the analysis at low strain rates. Shear rates above 0.03 s^{-1} modify the rheological curve with high content of organic compounds. Two thixotropy analyzes were performed, three strain interval methodology and strain sweep curves, the results corroborate the influence of solids content and density on microstructure reconstruction. The use of rheology as a methodology for characterizing commercial paints is essential to define the form of application on the substrate.

Keywords: rheology, yield stress, acrylic paints.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o setor industrial de tintas e vernizes está entre os cinco maiores do mercado. A fabricação de tintas para diversas aplicações, com tecnologia e responsabilidade técnica iguala aos mais avançados centros mundiais de produção. Existem vários fabricantes nacionais de grande, médio e pequeno porte, entretanto, apenas 10 fabricantes detêm 75% do total das vendas no país (ABRAFITI, 2022). No mercado brasileiro de tintas estão presentes grandes fornecedores mundiais de matérias-primas e insumos. O mercado nacional pode ser dividido em: tintas para imobiliário (83,5%), tintas para indústrias em geral (10,6%), tintas de repintura para a indústria automotiva (4,1 %) e tintas automobilísticas para montadoras (1,8%).

De acordo com Dell Nina, G. (apud ANGHINETTI, I. C. B., 2012) os produtos comerciais diferem tanto entre si, que escapam às limitações de qualquer classificação teórica, baseada na origem do pigmento, no veículo usado ou na finalidade.

A tinta pode ser definida como uma dispersão de partículas sólidas distribuídas com outros componentes líquidos, aquoso ou em forma de gel. Porém, ao serem aplicadas em superfícies devem sofrer o processo de cura, formando um filme aderente ao substrato, promovendo a proteção ao intemperismo, acabamento e resistência.

Os veículos utilizados nas tintas sofreram grande revolução no começo de 1907, quando Baekeland desenvolveu variedades de resinas fenólicas. Que ao serem comparadas com as biomassas antigas apresentavam melhor desempenho, como maior resistência à água e álcalis, redução do tempo de secagem e dureza superior. Os anos seguintes foram de novas opções de veículos para as tintas, surgindo as resinas épxi,

acrílicas, alquídicas, vinílicas, celulósicas, poliuretanos, poliésteres, poliamidas, silicones, perflurados, etc (FAZENDA, 2009). As tintas são comercializadas em função da aplicação final, e do polímero base presente na formulação.

Alguns polímeros (ou formulações de tintas) fluem apenas quando certa tensão de cisalhamento, conhecida como tensão limite de escoamento, é excedida (BARNES,1985, SIRQUEIRA 2018), caracterizando um comportamento viscoplástico. Os chamados géis de polímeros apresentam um comportamento sólido em baixas tensões / deformações e um comportamento semelhante a líquido acima dessa tensão limite de escoamento.

O comportamento viscoplástico no estado estacionário é bem caracterizado pela equação de Herschel-Bulkley, que prediz a tensão limite de escoamento. Além disso, esse tipo de material pode apresentar características importantes que não podem ser negligenciadas, como os efeitos tixotrópicos, principalmente nas regiões próximas a tensão limite de escoamento (MEWIS,2009).

É bem conhecido que esta tinta acrílica forma uma dispersão em água, a pH, temperatura e concentração controlados. Embora seja de suma importância o entendimento reológico das tintas, não foi encontrado na literatura procedimento experimental de caracterização reológica e tixotrópica de tintas acrílicas comerciais. O interesse em caracterizar as tintas acrílicas é em virtude da alta demanda do produto no setor imobiliário. Nesta parte do trabalho fez-se a caracterização reológica no módulo rotacional do reômetro.

2 METODOLOGIA E MATERIAIS

A Tabela 1 apresenta as características fornecidas pelo fabricante das duas tintas acrílicas comerciais analisadas.

Tabela 1. Tintas utilizadas no estudo.

	Tinta 1	Tinta 2
Descrição	Standard	Premium
Composição	Água, resina à base de dispersão aquosa de copolímeros estireno-acrílico, pigmentos isentos de metais pesados, cargas minerais inertes, glicóis e diuron2.	Água, resina à base de dispersão aquosa de copolímero estireno-acrílico e aditivos, pigmentos isentos de metais pesados, tensoativos, fungicida e bactericida à base de isotiazolinonas.
VOC – Compostos Orgânicos Voláteis (valor obtido através da Norma Europeia DIN EM 11890-1)	0 – 0,2 g/L	16 – 22 g/L

Sólidos/Massa - (Valor obtido através da Norma ABNT NBR 15315:2005)	50 – 54 %	45 – 51%
Sólidos/Volume - (parte que permanece no filme seco, quanto maior o valor, maior será a camada seca)	29 – 33 %	28 – 31 %
Densidade - (peso específico, quanto maior o valor mais pesado/denso será o produto)	1,40 – 1,44 g/cm ³	1,295 – 1,386 g/cm ³
pH - ASTM E70 - Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions with the Glass Electrode	8 - 12	9 - 11

Fonte: Os autores

As análises reológicas foram realizadas em reômetro rotacional (Anton Paar, marca ReolabQC), equipado com geometria Couette (cilindros concêntricos), e temperatura de 25 °C. A curva de fluxo foi obtida através do ensaio de varredura de tensão de 0,1 a 300 Pa. O tempo total de análise para cada ensaio foi de 2000 segundos.

O estudo da tixotropia foi realizado com a construção da curva de deformação em três intervalos de deformação (3ITT). Inicialmente as amostras foram deformadas com taxa de cisalhamento de 0,25 s⁻¹ por 30 segundos, em seguida, foram cisalhadas por 60 segundos com taxa de 200 s⁻¹. Posteriormente, retornou a taxa para 0,25 s⁻¹ por 250 segundos. A temperatura do ensaio foi de 25°C, a utilizada do tipo geometria de placas paralelas de diâmetro de 50 mm.

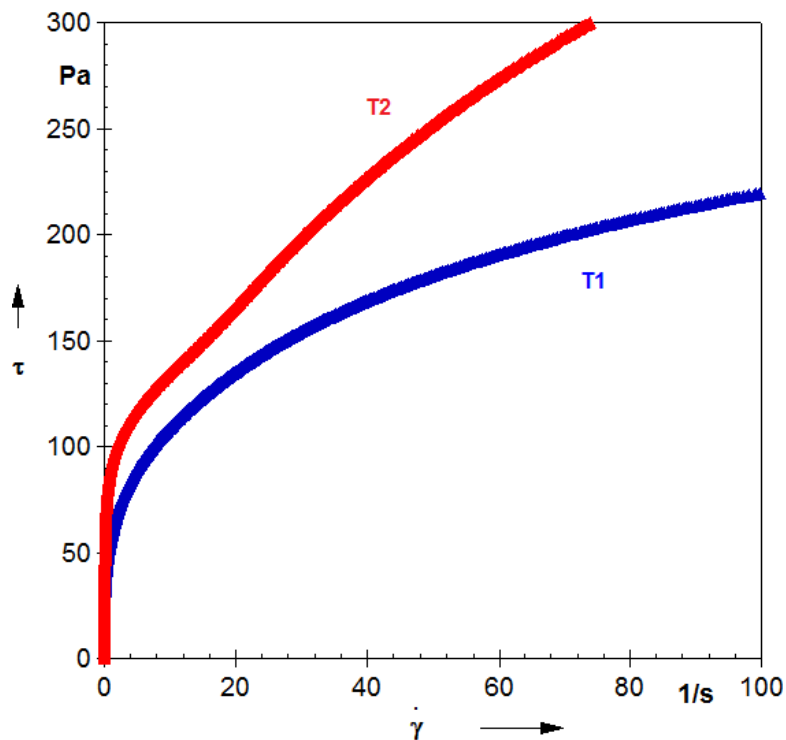
3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 CURVA DE FLUXO

A curva de fluxo ou *flow curve* é a curva básica dos estudos reológicos para fluidos viscosos, a Figura 1 apresenta a curva de fluxo para as duas tintas acrílicas estudadas. O comportamento observado para a curva de fluxo é típico de materiais não Newtonianos, pois a tensão de cisalhamento aumenta com a taxa de cisalhamento de forma não linear (SIRQUEIRA, 2016). Nota-se pela curva que a tinta classificada como Tinta 1 apresenta menor tensão de cisalhamento (τ) em relação a Tinta 2. Embora, a T1 tenha em sua formulação composição que aumentariam a tensão de cisalhamento como menor teor de compostos orgânicos voláteis, maior densidade e teor de sólidos. Este comportamento é

peculiar e necessita de maior aprofundamento para o bom entendimento da reologia da tinta. Então, fez-se a varredura de tensão em baixas deformações Figura2.

Figura 1. Curva de fluxo das tintas acrílicas a 25°C.



Fonte: Os autores

Ao analisar a curva em intervalos de tempo menores, Figura 2, é possível observar que ocorre alteração no comportamento reológico entre as duas tintas. Em taxas de cisalhamento menores que $0,1 \text{ s}^{-1}$, a tensão é maior para a tinta 1, resultado não observado na Figura 1. Em baixas taxas de deformação a tinta 1 requer maior tensão de cisalhamento, este comportamento pode ser explicado pela maior quantidade de sólidos presente na tinta 1. Este resultado está de acordo com o comportamento reológico para uma amostra com maior densidade. Assim, foi possível explicar o comportamento observado na Figura 1. É necessário ampliar a faixa de análise para a plena compreensão da reologia dos materiais.

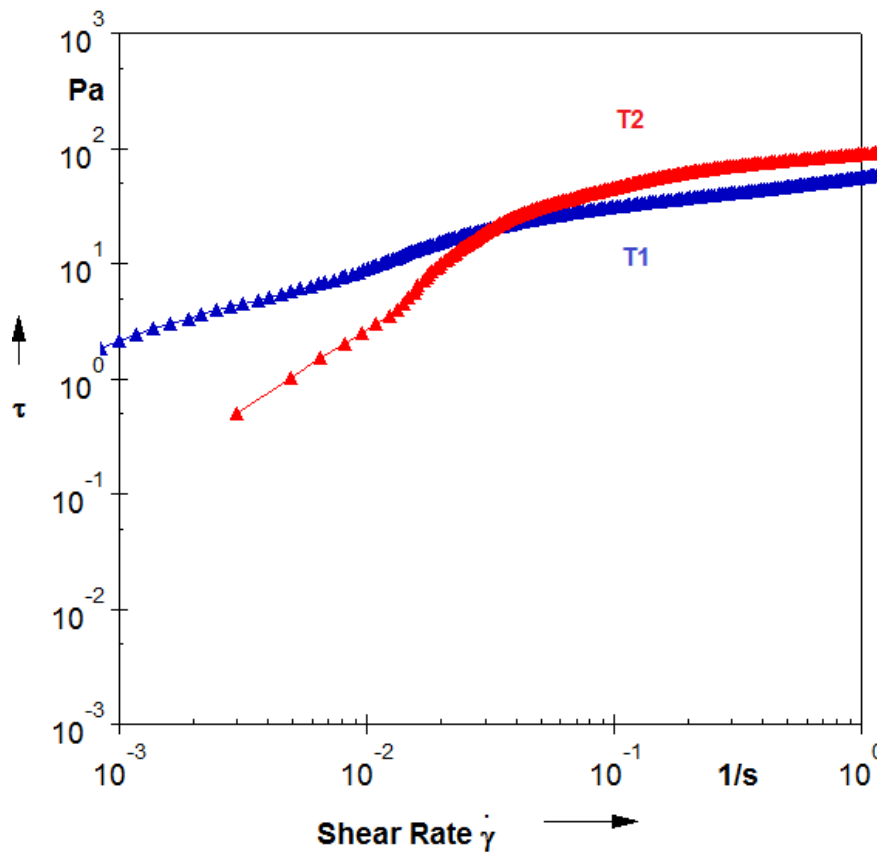
Vale destacar que o formato da curva de fluxo obtida é característico da lei das potências, porém, não inicia na origem, ou seja, existe uma tensão limite para iniciar o escoamento (ALLAL & MONTFORT, 1998).

Desta maneira, para descrever matematicamente o comportamento reológico das curvas de fluxo com tensão limite, foi utilizado o modelo reológico de Herschel-Bulkley (HB), Equação (1) (BARNES, 1985).

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Onde: τ_0 = tensão limite (Pa); K = índice de pseudoplasticidade (Pa.sⁿ) e n = índice das potências.

Figura 2. Curva de fluxo tintas em baixas taxas de cisalhamento
Eta



Fonte: Os autores

Os resultados obtidos dos parâmetros reológicos do modelo HB são apresentados na Tabela 2. Os valores de R^2 para o modelo HB estão próximos à unidade, indicando boa adequação do modelo aos dados experimentais.

Os valores da tensão limite (τ_0) variaram de 0,5 a 2,1 Pa, ou seja, aproximadamente 320%. As diferenças nos valores de τ_0 podem ser atribuídas às diferenças nas formulações utilizadas pelo fabricante (formulações Standard e Premium). A tensão limite de escoamento é definida como o ponto de transição do comportamento de sólido para líquido. Estes fluidos foram inicialmente estudados por Bingham, sendo denominados elasto-viscoplásticos (A. da S. Sirqueira & Naccache, 2018). A amostra de tinta T1 apresenta o maior valor de tensão limite, confirmando a influencia da maior

densidade sobre a tensão, ou há formação de uma rede estruturada mais efetiva em relação à tinta T2. A presença de maior número de sólidos na tinta dificulta o fluxo, e consequentemente a aplicabilidade do material, desta maneira a tinta 1 é mais indicada para rolos e pinceis. A Tinta 2 apresenta menor densidade e tensão limite, sendo mais apropriada para uso em pistolas. Porém, em alto cisalhamento a tensão é maior em relação a Tinta 1, o que facilitaria a formação de uma película polimérica no substrato.

Outro parâmetro obtido pelo modelo é o índice de consistência (k), associado com a viscosidade do material. Ao correlacionar a densidade das tintas com o índice de consistência, nota-se que a densidade do material provoca aumento na viscosidade. Resultado confirmado pela curva de fluxo.

O valor do índice das potências (n) indica o desvio da linearidade proposto por Newton. Nota-se que a tinta Premium (T2) o valor do índice das potências é próximo à unidade, este comportamento pode ser atribuído ao elevado valor de compostos orgânicos voláteis. Desta maneira, o produto apresenta comportamento semelhante a um fluido Newtoniano viscoso.

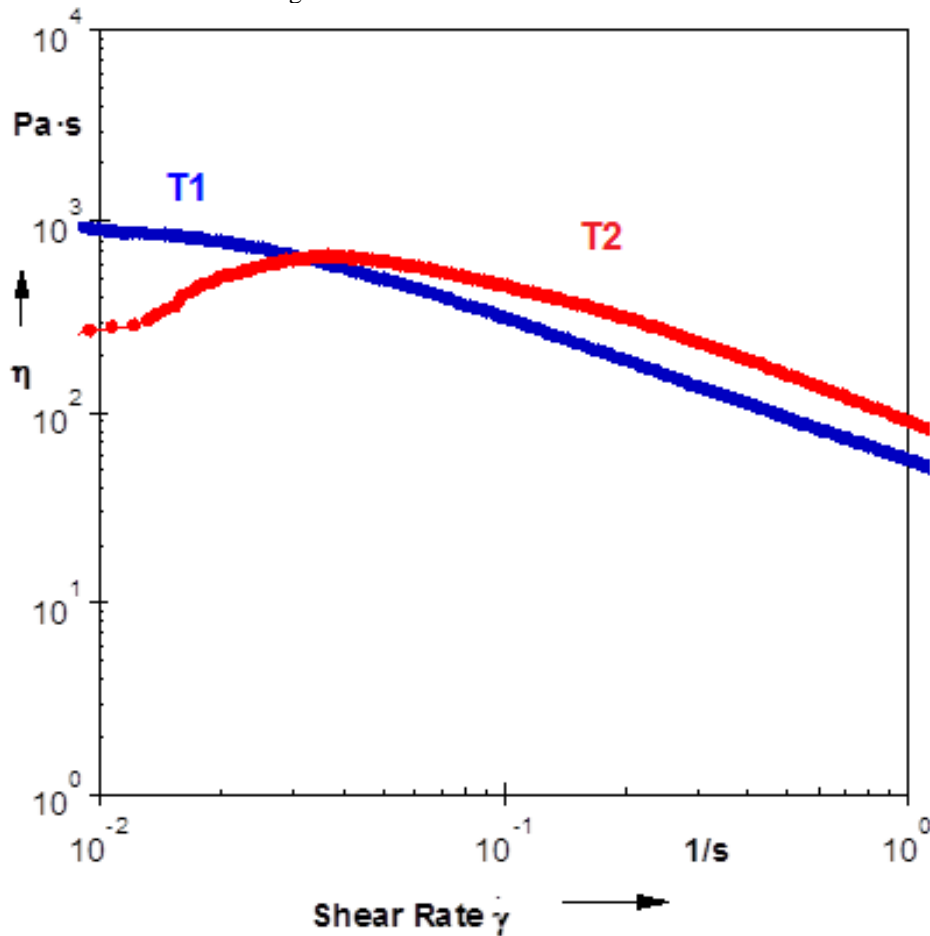
Tabela 2 - Resultados obtidos do modelo de Herschell-Bulkley das formulações aditivadas.

	τ_0 (Pa)		K (Pa.s ⁻ⁿ)		n		Estatística
	Valor	Desvio Padrão	Valor	Desvio Padrão	Valor	Desvio Padrão	R ²
T1	2,102	0,541	5,90	0,147	0,894	0,007	0,998
T2	0,513	0,226	6,99	0,026	0,952	0,002	0,999

Fonte: Os autores

A Figura 3 apresenta a curva de viscosidade das tintas estudadas, nota-se que a viscosidade da tinta 1 é superior, em baixas taxas de deformações. Este comportamento pode ser explicado pela quantidade de sólidos presentes na tinta 1, ocasionando maior inércia ao processo de fluxo. Porém, para taxas acima de 0,03 s⁻¹ observa-se aumento da viscosidade da tinta 2 em relação a tinta 1. A viscosidade da amostra 2, passa a ser superior em toda a faixa de deformação.

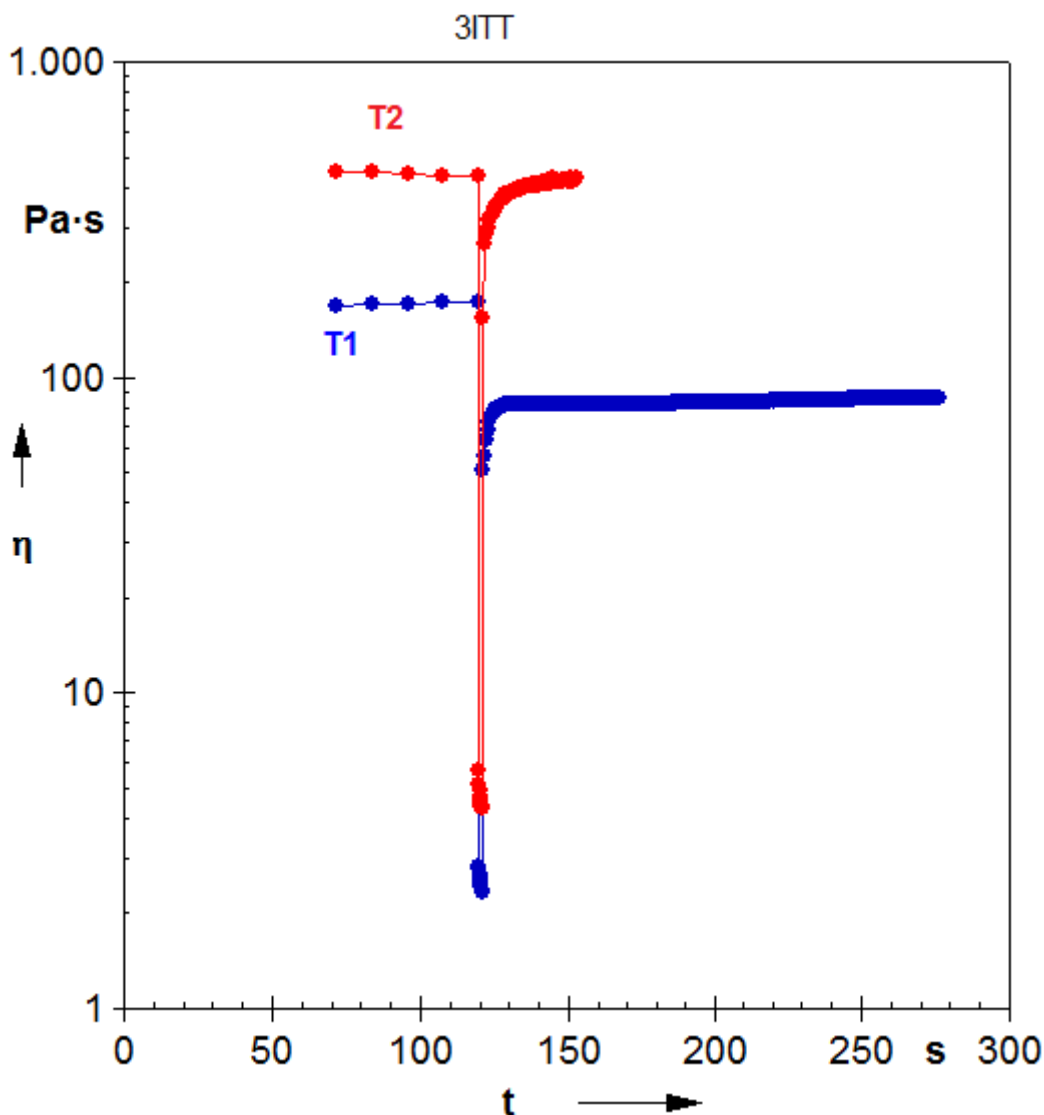
Figura 3. Curva de viscosidade a 25°C.



Fonte: Os autores

O estudo do comportamento tixotrópico das tintas foi avaliado utilizando a metodologia da deformação em três estágios. A Figura 4 apresenta o comportamento tixotrópico das tintas Standard e Premium. Ao observar o comportamento da viscosidade em baixas deformações (primeira etapa da curva), pôde-se confirmar o resultado obtido na curva de viscosidade. A tinta 2 apresenta maior viscosidade em taxas de cisalhamento superiores a $0,03 \text{ s}^{-1}$. A taxa imposta nesta etapa é típica de pintura por esplamagem. Observa-se com este resultado que existem interações físicas na tinta 2, diferente das observadas para a tinta 1. A recuperação observada após o alto cisalhamento (200 s^{-1}) é maior para a tinta Premium (T2). A viscosidade retorna ao patamar da tinta antes do alto cisalhamento. Entretanto, para a tinta 1, a recuperação total não foi observada. Este comportamento é característico de deformações irreversíveis. Desta maneira, a tinta 2 ao ser aplicada em um substrato na vertical ou no teto, escorre menos, melhorando o desempenho da final do filme formado.

Figura 4. Análise tixotrópica metodologia de três deformações.



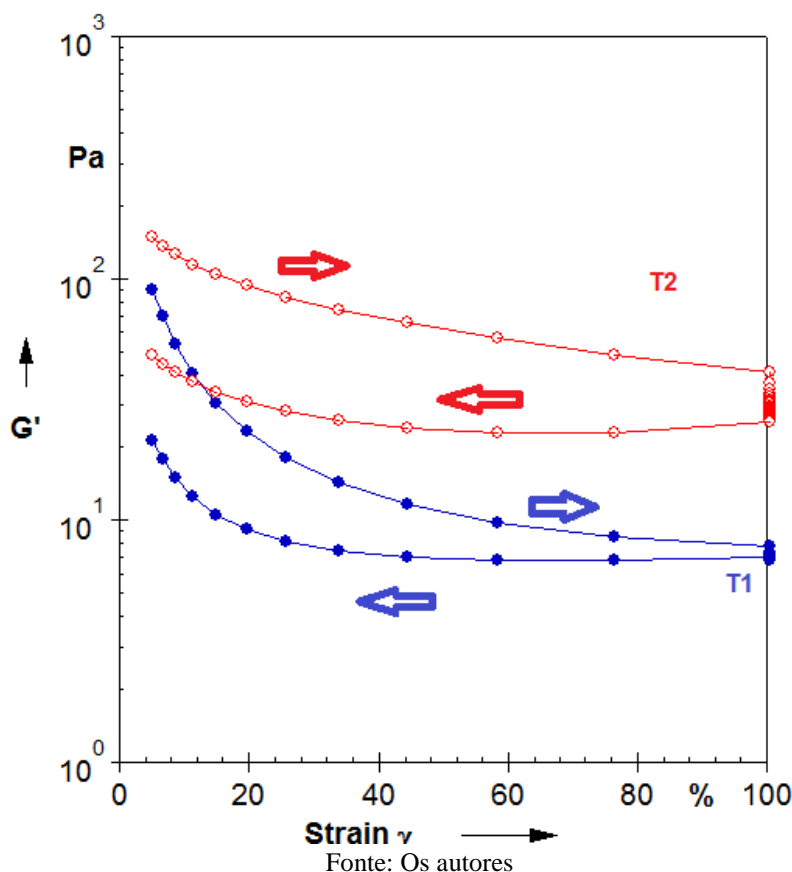
Fonte: Os autores

Outra metodologia comumente utilizada para análise do comportamento tixotrópico de uma tinta, são as curvas de aumento e redução na taxa de cisalhamento. Neste trabalho fez-se a varredura de deformação até 100 s^{-1} , manteve-se por 2 minutos e depois retornou a até 1 s^{-1} . A Figura 5 apresenta o resultado desta investigação.

A diferença entre as curvas de subida e descida é definida como a histerese da tinta. A histerese da tinta 2 é maior em relação a tinta 1. Este resultado indica que há perda na reconstrução da tinta 2, resultando em pior desempenho em relação a tinta 1. Este resultado diverge da metodologia anterior. Pois, conforme discutido anteriormente a estrutura da tinta 2 apresenta maior interações poliméricas. Este comportamento observado para esta análise pode estar associado ao tempo imposto a tinta sob alto cisalhamento. Ao manter o cisalhamento de 100 s^{-1} por 2 minutos, pode ter favorecido a

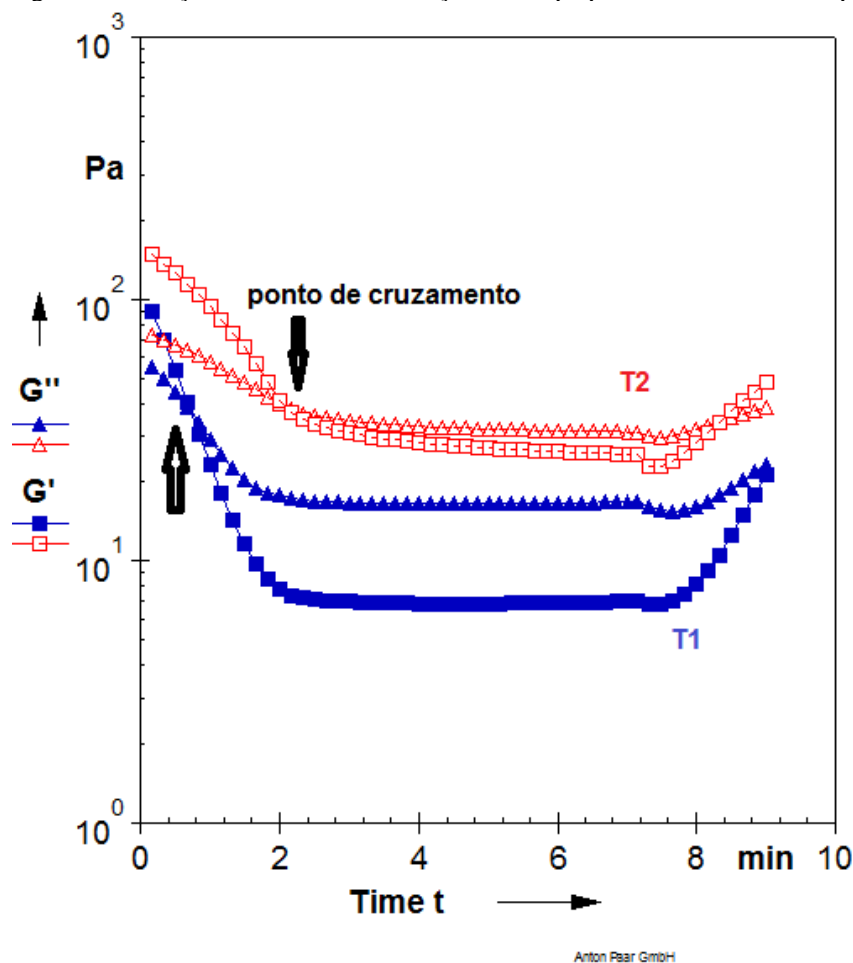
ruptura das interações, sendo mais significativo para uma formulação com maior teor de compostos orgânicos em relação a formulação com maior teor de sólidos. A tinta 1 por apresentar maior teor de sólidos e densidade, por isso não sofreu tanto o efeito da quebra das interações poliméricas presente na tinta. Pelo gráfico observa-se que a redução ocorre na taxa de cisalhamento constante. Para lucidar o efeito, fez-se o gráfico da variação dos módulos elástico e viscoso em função do tempo, Figura 6.

Figura 5. Tixotropia das tintas com variação na taxa de deformação subida-descida



A Figura 6 apresenta a variação dos módulos durante o ensaio tixotrópico. Nota-se que a diferença entre os módulos é menor para a tinta 2, o que corresponde a um material mais macio, em função do maior teor de orgânicos. Outro ponto é o tempo de cruzamento dos módulos (crossover), ambas as tintas apresentaram o ponto de virada. Porém, a tinta 1 apresenta em intervalo de tempo menor, ou seja, durante o aumento da taxa de cisalhamento ocorre inversão dos módulos. O crossover na T2 ocorre durante a taxa constante de 100 s^{-1} , este resultado corrobora com a hipótese da formação de uma rede estruturada na tinta 2.

Figura 6. Variação dos módulos em função do tempo para o ensaio de tixotropia



Fonte: Os autores

4 CONCLUSÕES

O uso da reologia como metodologia para caracterização de tintas comerciais é essencial para definir a forma de aplicação no substrato.

A tensão limite de escoamento é fortemente influenciada pela presença de sólidos e compostos orgânicos nas formulações.

A amostra com maior teor de compostos orgânicos apresenta maior interação.

O ensaio tixotrópico confirmou os valores obtidos para tensão limite, utilizando o modelo de Herschell-Bulkley.

A reestruturação da curva é mais efetiva na tinta com menor densidade, reduzindo o escoamento da tinta após aplicação.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do estado do Rio de Janeiro (FAPERJ) E-026/200.019/2019 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

- ABRAFITI, **O setor de tintas no Brasil**, 2021. Disponível em: <<https://abrafati.com.br/o-setor-de-tintas-no-brasil/>>. Acesso em: 06 de jun. de 2022.
- ALLAL, A., and MONTFORT, J. P. **Emulsion models and rheology of filled polymers**, 34,3 (1998).
- ANGHINETTI, Izabel Cristina Barbosa. **Tintas, suas propriedades e aplicações imobiliárias**. 2012.
- BARNES, H. A., WALTERS, K. **The yield stress myth?**. *Rheologica Acta*, 24, 323-326, 1985.
- FAZENDA, J. M. R. **Tintas: Ciência e Tecnologia** (Blucher). São Paulo, 2009.
- MEWIS, J., WAGNER, N. J. **Thixotropy**, *J. Non Newton Fluid*, 148, 214–227(2009).
- SIRQUEIRA, A. da S., NACCACHE, M. F. **Rheological studies of Herschel-Buckley model for epoxy coating with carbon black and nanoparticle**. In *VIII Brazilian Conference on Rheology* (p. 1). São Leopoldo, RS: Unisinos. (2018)
- SIRQUEIRA, A. da S., TEODORO JÚNIOR, D., COUTINHO, M. da S., SILVA NETO, A. S. da, SILVA, A. dos A., SOARES, B. G. **Rheological behavior of acrylic paint blends based on polyaniline**. *Polímeros*. 104-106, 2016