

Eclética química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

atadorno@iq.unesp.br

ISSN (Versión impresa): 0100-4670

ISSN (Versión en línea): 1678-4618

BRASIL

2000

Ailton Roberto Silva / Ana Maria Veronezi / Roger Antônio Mantovani / Henrique Emilio

Zorel Junior / Clóvis Augusto Ribeiro / Marisa Crespi Spirandeli

IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE RESINAS, CARGAS E PIGMENTOS EM
TINTAS LATEX BRANCA

Eclética química, año/vol. 25, número 001

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE RESINAS, CARGAS E PIGMENTOS EM TINTAS LATEX BRANCA

Ailton Roberto SILVA*
Ana Maria VERONEZI*
Roger Antônio MANTOVANI*
Henrique Emilio ZOREL Junior*
Clóvis Augusto RIBEIRO*
Marisa Spirandeli CRESPI*

RESUMO: Resinas, pigmentos e cargas constituintes de tintas látex da linha branca foram identificados e quantificados após prévio tratamento à baixa temperatura e pressão para obtenção de amostras secas em forma de pó. TG/DTA permitiram, sob determinadas condições, distinguir e quantificar as resinas, cargas e pigmentos em tintas latex branca comerciais. Difractometria de raios X foi empregada para confirmar a presença do pigmento TiO_2 de fase rutílo no resíduo final de termod decomposição.

PALAVRAS-CHAVE: Resinas; tinta látex branca; pigmentos; metodologia analítica; comportamento térmico.

Introdução

A tinta é formada por uma mistura de uma parte sólida, que irá constituir a película aderente à superfície a ser pintada, em uma parte volátil (solvente). A parte sólida é constituída por pigmentos, cargas, aditivos e resinas. A parte líquida é constituída de água, solventes orgânicos e/ou aditivos (desengraxantes, dispersantes, secantes, emulsificantes, antiespumantes, coalescentes, espessantes e alastradores).

Faz-se a seleção dos componentes das partes sólida e volátil da tinta, de acordo com as características que se deseja para o filme seco, tais como

cor, brilho, espessura, dureza, flexibilidade e resistência a produtos químicos específicos. Além destas características é fundamental conhecer o tipo de secagem da tinta (temperatura ambiente ou aquecimento) e se ocorre por oxidação ou por ação de catalisadores.

A tinta tipo latex branca apresenta a seguinte composição básica: 24-26% de pigmentos, 29-31% de veículo sólido (com total de sólidos de 44-56%), material volátil correspondente aos solventes (diluentes) de 44-46% e aditivos voláteis em quantidades variáveis³.

As tintas para revestimento de paredes podem apresentar variáveis principalmente quanto à quantidade de resinas, cargas e pigmentos dependendo do local de aplicação e do custo do produto final.

As tintas encontradas no mercado apresentam na sua maioria resinas do tipo vinílica, acrílica e alquídica. Resinas do tipo vinílica são polímeros de adição processadas a partir de monômeros do tipo vinílico, dos quais destacam-se o acetato de vinila, cloreto de vinila e o estireno butadieno. Resinas do tipo acrílica são copolímeros de alto peso molecular com dois ou três tipos de monômeros, sendo um deles, composto acrílico que contém grupos reativos como hidroxila, carboxila ou amida e o outro, um éster acrílico, e um terceiro opcional, que pode ser um monômero tipo estireno. Resinas do tipo alquídica, ou também conhecida como poliéster, são macromoléculas formadas pela reação de esterificação de um poliácido e um poliálcool que é modificado posteriormente com ácido graxo ou óleo.

Em função desta composição variável dos tipos de tintas, torna-se fundamental um controle de qualidade dos constituintes da mesma, bem como uma avaliação do produto final tanto por fabricantes quanto por consumidores de tintas.

Estudos referentes à identificação de resinas látex contendo resinas alquídicas vem sendo desenvolvidos empregando-se espectroscopia e, referentes à quantificação, métodos de extração⁹. Procedimento para determinação quali e quantitativa de resinas látex incluindo acrílicos e vinílicos foi descrito previamente pelo mesmo autor, porém o tempo de secagem de 72 horas necessário era o grande inconveniente da análise¹⁰. Técnicas cromatográficas e espectroscopia de IV foram utilizadas para análise de algumas tintas epoxi, acrílicas e sistemas complexos¹. Breve discussão sobre o uso da cromatografia gasosa para identificar compostos orgânicos de tintas foi apresentada⁴.

As temperaturas onde ocorrem perdas de massa em análise de pequenas amostras de fibras acrílicas e tintas alquídicas brancas foram determinadas por termogravimetria¹². O uso simultâneo de TG/DTA permitiu estudos sobre compatibilidade de resinas de tintas⁵. Para identificação de amostras de tinta cujo solvente é a água, a termogravimetria mostrou ser um método rápido e sensível com apenas 1 mg de amostra². Encontra-se demonstrada na literatura a aplicabilidade da Análise Térmica em investigações de tintas de emulsão⁷. DSC foi usado para analisar a temperatura de cura do pó epoxi, estabelecer a ordem da reação, a energia de ativação, frequência do fator cura e ordem de reatividade em sistemas isotérmicos e dinâmicos⁶.

Neste trabalho, propõe-se uma metodologia de pré-tratamento de amostras para posterior identificação e quantificação de resinas e cargas em tintas latex da linha branca à base de solvente e/ou água (emulsão) disponíveis no mercado nacional.

Materiais e Métodos

A simples secagem (natural) de tintas leva à formação de película elástica, contendo solventes de alto ponto de ebulição e alto peso molecular, que não se evaporam com facilidade e que podem se decompor simultaneamente com as resinas, dificultando análise.

Para obtenção da amostra de tinta na forma de pó seco, foi desenvolvido um procedimento de extração de solvente por controle de temperatura e pressão. Amostras de tintas e de resinas foram espalhadas sobre lâminas de vidro em forma de filme fino e depositadas em sistema de vidro de alta resistência com saída para bomba de vácuo. O sistema foi mantido por duas horas à baixa temperatura (-19°C), através de mistura refrigerante de gelo e sal, e a redução da pressão dentro do sistema foi obtida através de uma bomba Speedivac 2, da Edwards. Após, as lâminas contendo as amostras foram mantidas em estufa por duas horas, à temperatura de 50°C para obtenção de resíduo sólido, na forma de pó e isento de solventes.

Amostras secas foram analisadas através de curvas TG/DTA, obtidas empregando-se módulo de análise térmica simultâneo, SDT 2960, da TA Instruments, com massa de amostra em torno de 8 mg, cadinhos de amostra e de referência de α -Al₂O₃, atmosfera dinâmica de ar sintético e de nitrogênio (100 mL min⁻¹) e razão de aquecimento de 20°C min⁻¹.

Resíduos obtidos da termodecomposição foram identificados através de difratometria de raios X, método do pó, empregando-se um Difratômetro Horizontal HGZ 4/B com contador proporcional e discriminador de altura de pulsos em montagem Bragg-Bretano, com tubo de cobalto ($\lambda = 1,7889 \text{ nm}$) submetido a 36 KV e corrente de 20 mA. As amostras foram colocadas em suporte próprio do equipamento e expostas à radiação com exposição até 70° (2θ).

Resultados e Discussão

A – Obtenção da Amostra Seca

O sistema empregado é uma adaptação ao experimento de Burfield², em que a amostra era resfriada por duas horas logo após sua aplicação na lâmina de vidro, seguida de vácuo por quatro horas e secagem em forno a 50°C por aproximadamente doze horas. Este procedimento foi utilizado para evitar cura do material polimérico (resina).

A metodologia proposta neste trabalho permitiu a redução do tempo de preparo da amostra para apenas quatro horas. Além disto permitiu também aumentar a estabilidade térmica do filme seco para temperaturas superiores a 180°C ([Figuras 01-06](#)). A quantidade de solvente pôde ser obtido com valor aproximado, entre 50 e 55%, através da pesagem das lâminas antes e após o tratamento acima descrito, isto devido a perdas por evaporação dos solventes mais voláteis das tintas

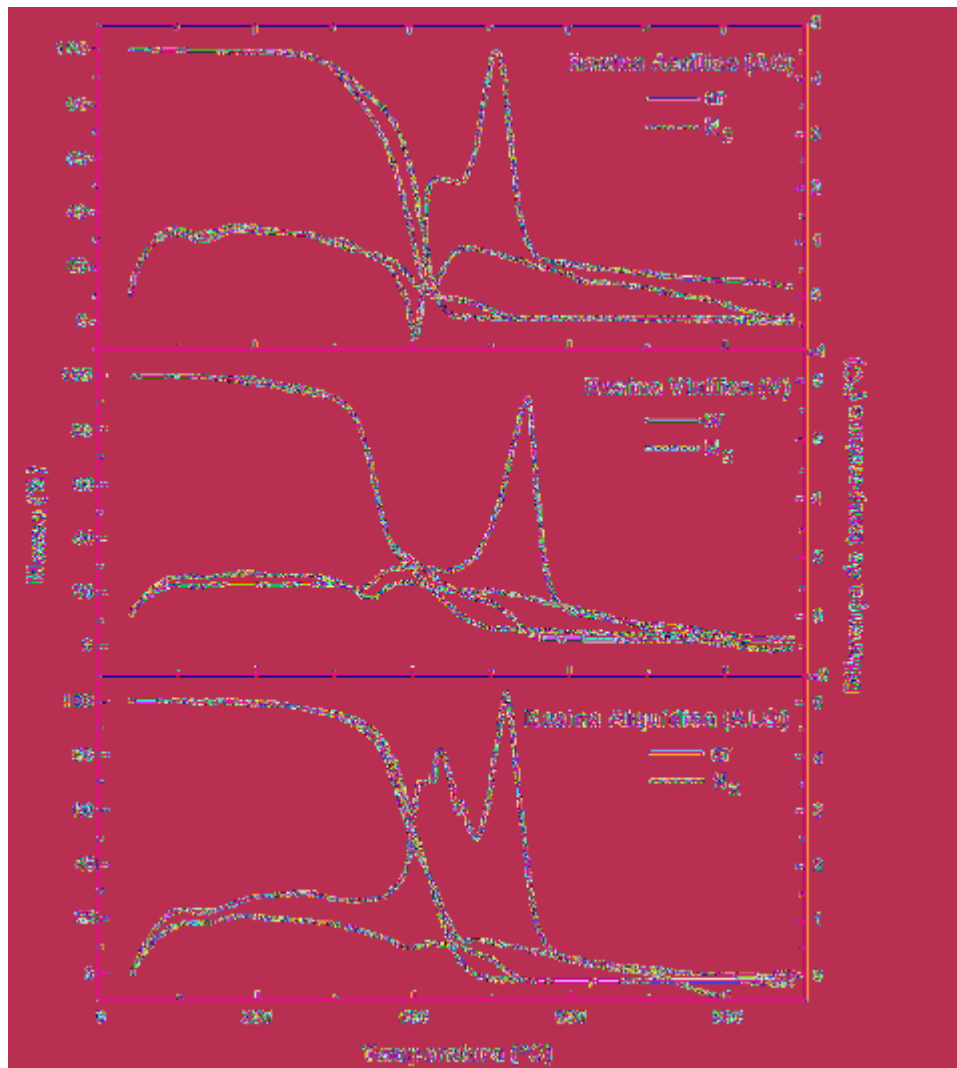
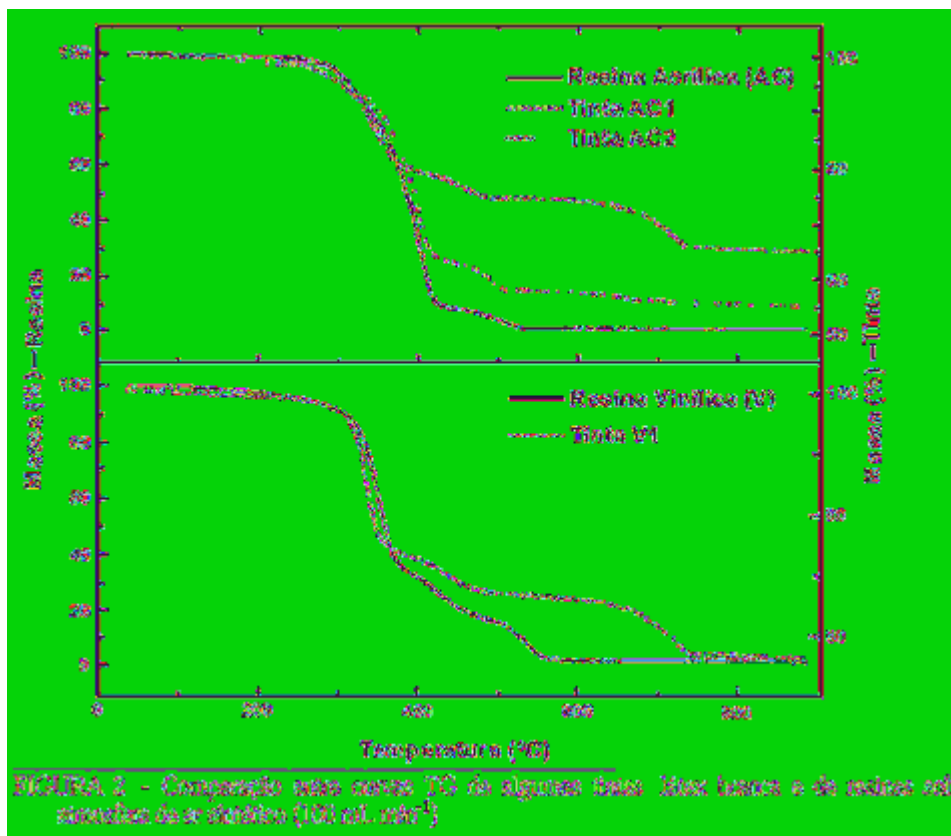


FIGURA 1 - Curvas TGA-DTA de resinas amórficas (M1), cristalinas (M2) e esféricas (M1, M2) resacasadas sob condições distintas de cristalização e de alongamento (150 mL/min).¹⁰



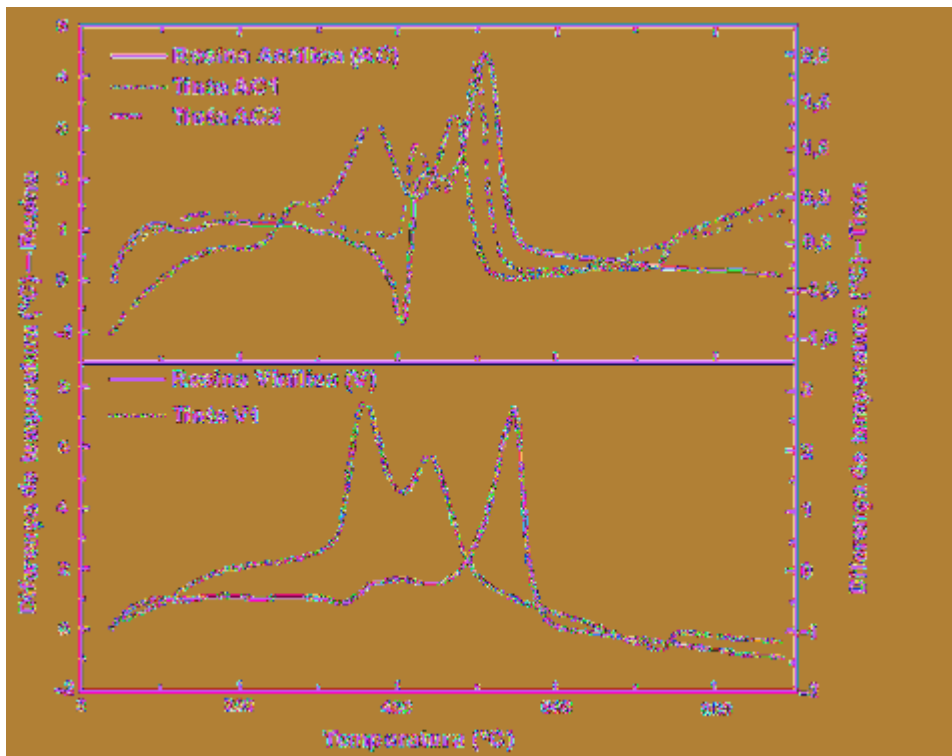


FIGURA 5 – Comparação entre curvas DSC de algumas resinas tipo I com o de resinas sob avaliação de invariabilidade (100 vol. vol%)¹

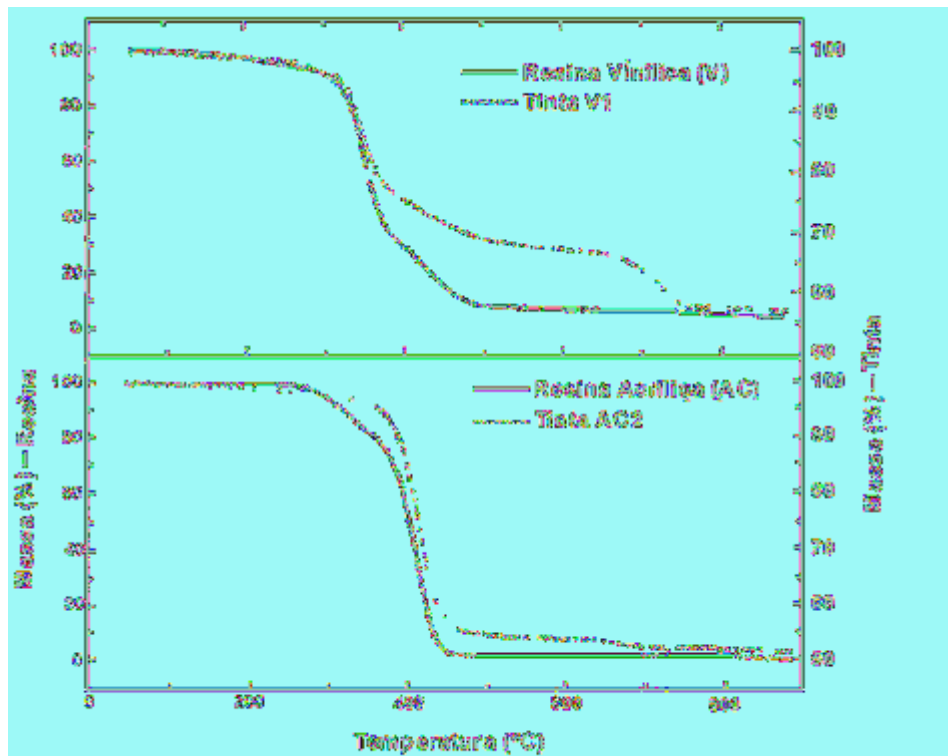


FIGURA 4 - Composição com curvas TG de algumas tintas látex branca e de resinas sob atmosfera de nitrogênio ($100 \text{ mL} \cdot \text{rot}^{-1}$)

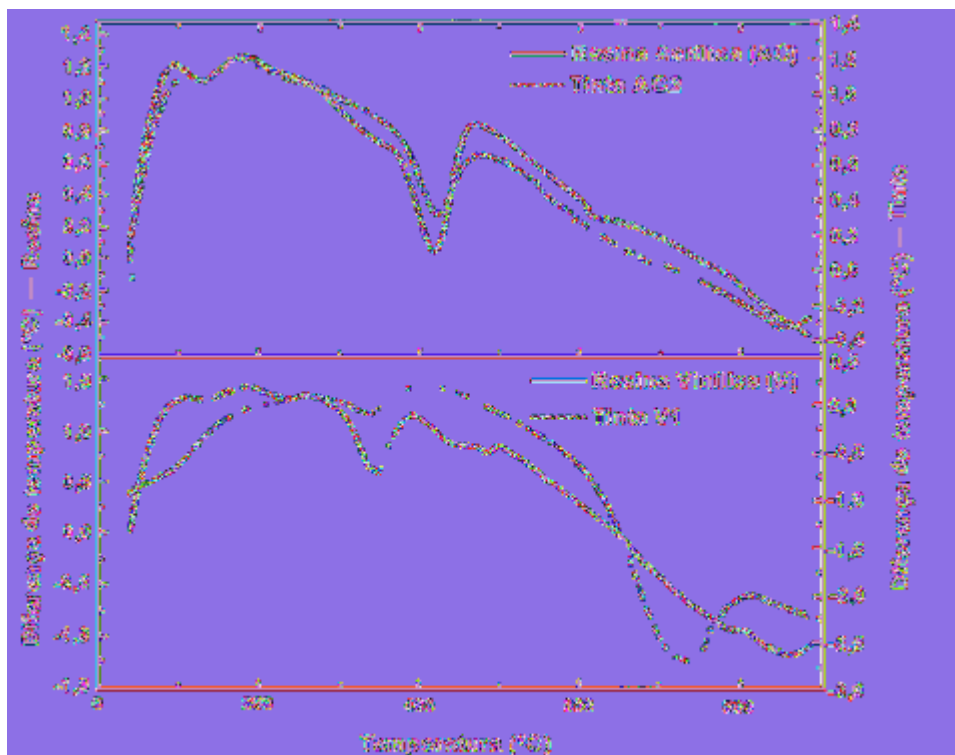
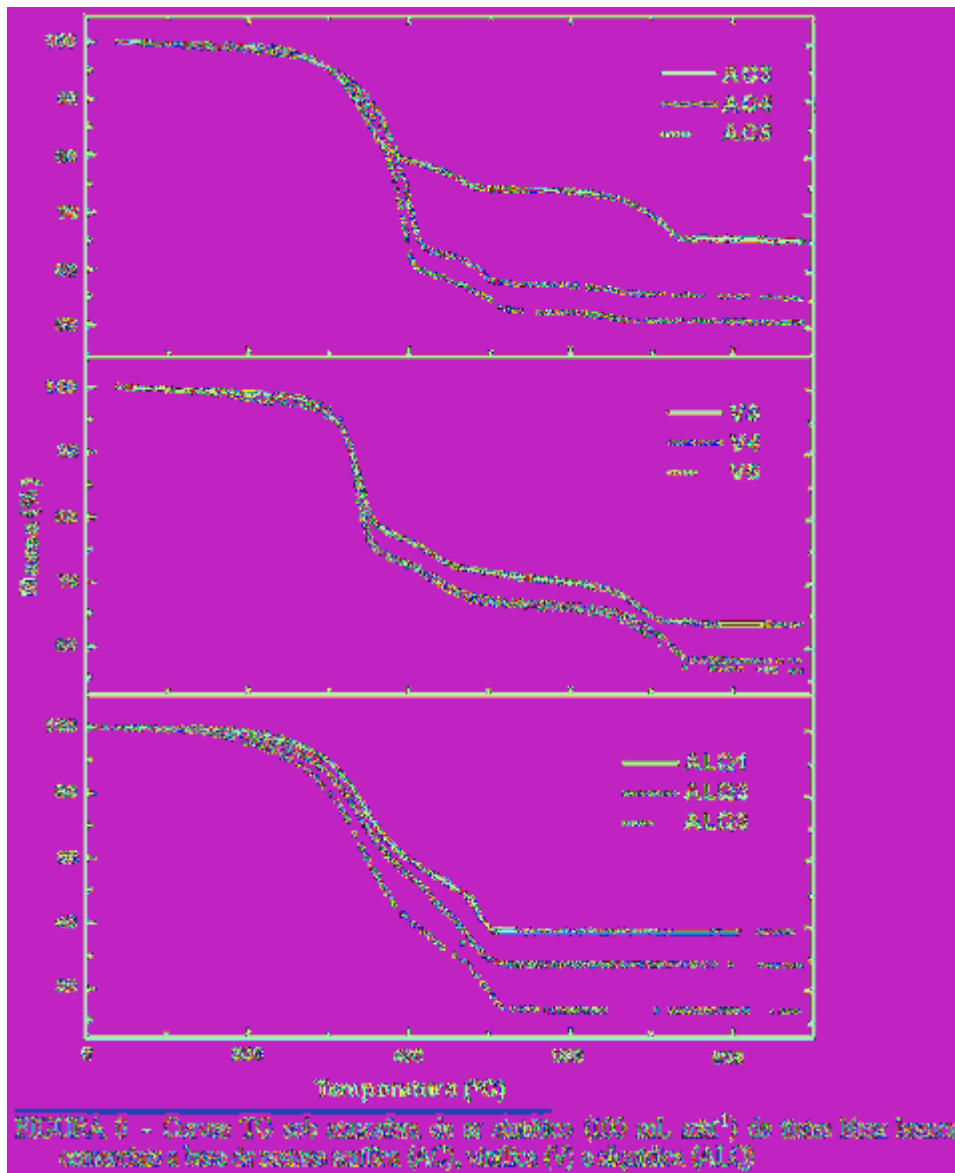


FIGURA 2 - Comparação entre curvas DTA de Alcatraz e de resina com quantidade de resina (100 ml. resina)



B – Curvas TG/DTA das Resinas

Através das curvas TG das resinas alquídica, vinílica e acrílica obtidas sob atmosfera de ar sintético verifica-se semelhantes estabilidade térmica, com intervalo de termodecomposição de 180 a 580°C ([Figura 01](#)) e comportamento térmico ligeiramente distintos, dependendo da resina.

Para a resina vinílica observa-se que a termodecomposição ocorre em três etapas, enquanto que para as demais resinas, em apenas duas etapas de perda de massa e resíduos inferiores a 4%. Os resíduos

encontrados são provavelmente constituintes remanescentes do processo de fabricação e que não se decompõem até 900°C.

Sob atmosfera de nitrogênio, o intervalo de decomposição térmica diminui para 180-500°C, com alteração nas etapas de decomposição térmica ([Figura 01](#)).

Curvas DTA demonstram que as etapas de decomposição térmica entre 180-600°C para as resinas são diferentes quando obtidas em atmosfera de ar sintético e nitrogênio. Curvas DTA das diversas resinas também demonstram comportamento térmico bastante diferenciado entre si. Para a resina acrílica, observa-se pico endotérmico em torno de 400°C seguido de pico exotérmico em 450°C. Para a resina alquídica, observa-se picos exotérmicos em 400 e 525°C e para a resina vinílica, pico exotérmico intenso em 550°C. Quando sob atmosfera de N₂, verifica-se apenas pico endotérmico sendo um pico intenso em 350°C seguido de outro largo em 450°C para a resina vinílica; dois picos consecutivos em 400 e 450°C para resina alquídica e em torno de 425°C para a resina acrílica.

C – Curvas TG/DTA de Tintas

Curvas TG/DTA sob atmosfera de ar sintético de algumas tintas látex branca comerciais à base de resinas alquídicas, vinílicas e acrílicas são apresentadas nas [Figuras 02](#), [03](#) e [06](#). Verifica-se que a decomposição térmica ocorre entre 180 e 550°C, com comportamento térmico aparentemente semelhante ao das resinas que a compõem quando comparadas com as curvas TG, permitindo identificar as resinas nas tintas. Este mesmo comportamento térmico não é verificado através das curvas DTA ([Figura 03](#)) onde percebe-se a influência de outros componentes constituintes das tintas durante a termodecomposição oxidativa, tornando difícil a identificação das resinas presentes nas tintas através desta técnica.

Sob atmosfera de N₂, verifica-se que entre 180 e 550°C o comportamento térmico das tintas é semelhante ao das resinas que a constituem ([Figuras 04-05](#)).

Então, através das curvas TG e DTA obtidas em nitrogênio e das curvas TG obtidas em ar sintético foi possível, conhecendo o intervalo de temperatura e aspectos dos picos DTA em que o componentes se decompõe e a variação de massa correspondente nas curvas TG, identificar e quantificar as resinas nas tintas, além de identificar e quantificar a presença de CaCO₃ e descartar a presença de outros

possíveis componentes que se decompõem no mesmo intervalo de temperaturas¹³.

Acima de 550°C verifica-se termodecomposição em única etapa entre 600 e 800°C para tintas acrílicas e vinílicas, com picos endotérmico tanto em atmosfera de ar sintético quanto em nitrogênio, o que foi atribuído à termodecomposição do carbonato de cálcio^{13,8}. Outras cargas e/ou pigmentos brancos que poderiam estar presentes tais como óxido de titânio, barita, talco, mica e diatomita, não apresentam perda de massa nas curvas TG ou picos endotérmicos nas curvas DTA entre temperatura ambiente e 900°C.

Selecionando os intervalos 180-550°C e 600-800°C pôde-se determinar a quantidade de resinas, carga (CaCO₃) e resinas e/ou cargas presentes nas tintas ([Tabela 01](#)).

Tabela 1: Porcentagem de resina, de carga CaCO₃ e de pigmentação em amostras de tintas látex (resinas acrílicas e base de resinas acrílicas, vinílicas e alquídicas).

Resina de Comercial	Análise em massa				Condição de Balança
	Perda de massa % de Resina 180-550 C	Perda de massa % CaCO ₃ 750-900 C	% Resíduo a 1000 C massa CaCO ₃	Porcentagem de pigmento em massa	
AC1	25,6	9,0	20,8	54,2	25,6
AC2	61,2	2,5	6,2	69,1	25,0
AC3	26,0	6,3	20,2	42,1	26,6
AC4	42,4	2,2	5,1	52,0	25,1
AC5	47,5	1,3	2,4	47,3	26,0
V1	28,5	2,5	21,1	26,3	17,8
V2	45,0	10,0	22,8	34,0	17,1
V3	20,0	7,2	13,0	47,8	23,2
V4	30,5	2,5	18,8	32,0	18,7
V5	32,0	9,0	21,0	24,0	17,4
ALQ1	61,2			30,2	18,0
ALQ2	70,0			20,0	16,0
ALQ3	65,0			14,1	7,0

AC = acrílica, V = vinílica e ALQ = alquídica, RPV = $\frac{A \cdot B}{A+B}$ em que A = peso de pigmento e B = peso de resina não volátil

Considerando 180-550°C como sendo somente referente a termodecomposição da resina visto que, outros componentes aditivos estão presentes em tintas em quantidades inferiores a 2-3%, calculou-se sua porcentagem em massa na matéria seca. Para o intervalo 600-

800°C considerou-se que a termod decomposição deve-se à perda de CO₂ proveniente do CaCO₃, pois $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. Então, pela massa perdida pôde-se determinar a quantidade de CaCO₃ presente na matéria seca e através da diferença entre a massa residual (600°C) e a massa de CaCO₃ determinou-se a quantidade do resíduo composto de pigmentos juntamente outras cargas térmicamente estáveis até 900°C ([Tabela 1](#)).

Fazendo-se uso da relação pigmento/veículo ou índice RP/V para exprimir a concentração de pigmentos em formulação de tinta, definida como a relação entre o peso de pigmento (A) e o teor de constituintes não voláteis (B), ou seja $\text{RP/V} = \text{A/B} \times 100 (\%)$, e considerando a quantidade de solventes de aproximadamente 50% nas tintas analisadas obtém-se os valores da [Tabela 1](#), os quais situam-se no intervalo 24-26% correspondentes à formulações padrão³ para tintas a base de resinas acrílicas. Para tintas látex a base de resinas vinílicas e alquídicas os foram menores que 24%.

Através de difratometria de raios X dos resíduos de termod decomposição a 900°C das tintas comerciais analisadas verifica-se apenas a presença do pigmento TiO₂, de fase rutilo¹¹ ([Figura 07](#)).

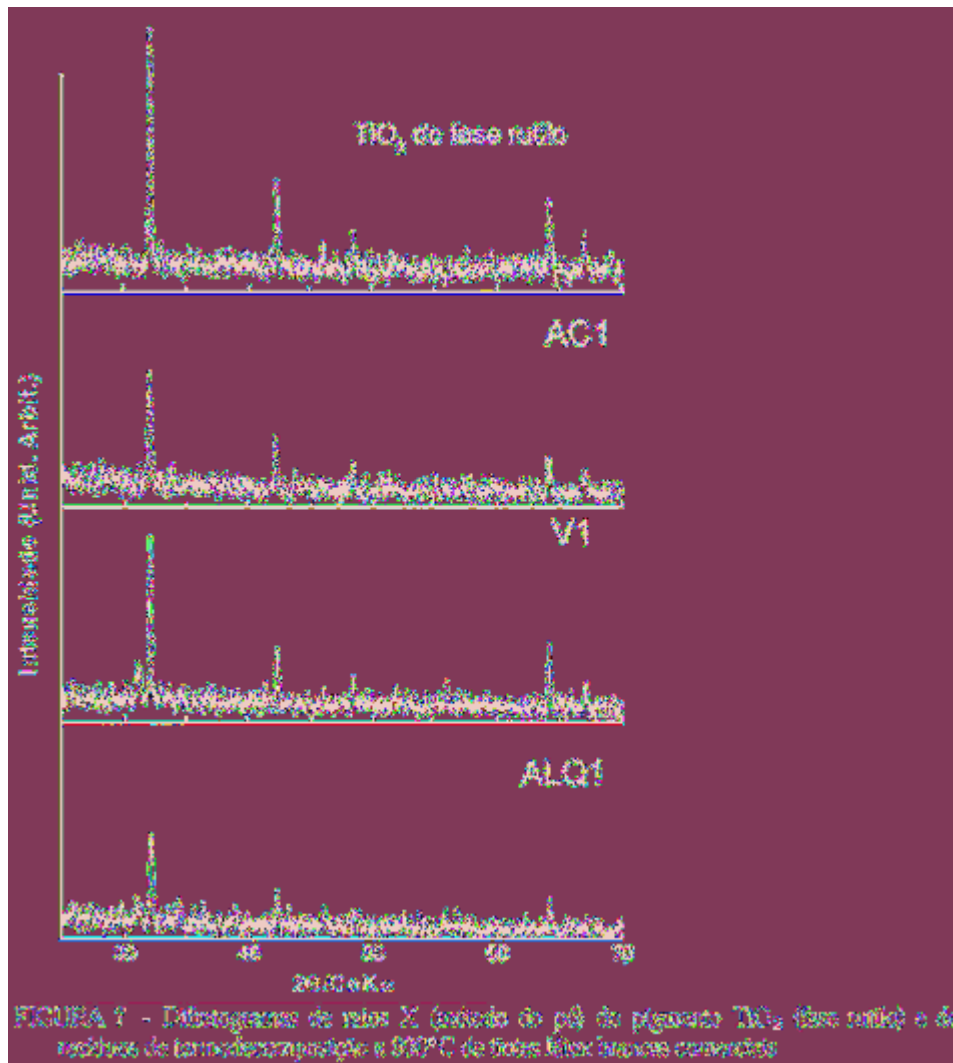


FIGURA 7 - Difratoogramas de raios X (estado de pó da pigmento TiO₂ fase rutile) e de amostras de transferência a 500°C de fibras lã de borra convertidas

Considerações Finais

Tratamento das amostras à baixa temperatura e pressão possibilitou obtenção das tintas na forma de pó, em tempo reduzido, para estudos termoanalíticos.

Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial mostraram-se técnicas precisas, rápidas, além das mesmas fazerem uso de pequena quantidade de amostra (da ordem de mg) e em condições específicas permitiram a identificação e quantificação de resinas, CaCO₃ e pigmentos presentes em tintas látex da linha branca.

Considerando os valores de RP/V e resultados de difratometria de raios X concluímos que as tintas analisadas apresentam quase que

exclusivamente pigmento TiO_2 de fase rutilo para tintas latex a base de resinas acrílicas, vinílicas e alquídicas e carga CaCO_3 para tintas latex brancas a base de resinas acrílicas e vinílicas.

Agradecimentos

Os autores agradecem pelo auxílio financeiro do CNPq (proc. nº 620651/94.6) e pelas bolsas concedidas do CNPq/PIBIC.

SILVA, A.R. et al. Qualitative and quantitative determination of resins, fillers and pigments in white latex paints. *Ecl. Quím, (São Paulo)*, v.25, p. , 2000

ABSTRACT: *Resins, pigments and fillers constituents in white latex paint were identified and quantified after previous treatment under both low temperature and low pressure in order to get toilet powder from emulsion samples. TG/DTA allowed, under determined conditions, to distinguish the kind of resins, fillers and pigments in commercial paints. X-ray diffractometry was used to confirm the presence of pigment in the final residue from the thermal decomposition.*

KEYWORDS: *Resins, latex paint, pigment, analytical evaluation, thermal behavior.*

Referências bibliográficas

1 BENNETON, J.P., BRULE, B., BRY, M., GRANGE, D., MIGLIORI, F., SUCH, C. Chemical Analysis of paint binders. In: *Fatipecc Congress*, v.13, p. 127-37, 1976.

2 BURFIELD, D.R. Compositional Analysis of waterborne paint systems by Thermogravimetry. *Thermochim. Acta*, v.106, p.79-91, 1986.

3 FAZANO, C.A.T.V.. *Métodos de controle de pintura em superfícies*, 5. ed., São Paulo: Hemus Editora Ltda, 1998.

- 4 HEWETT, C. Application of GC to picture restoration. *Lab. Pract.*, v. 40(2), p. 72-3, 1991.
- 5 HEMMILA, M.O. Use of Thermal- Analysis in compatibility testing of 2,4,6- trinitrotolueno. *J. Thermal Anal.* v.25, p.135-8, 1982.
- 6 HENIG, A., JAETH, M., MOELLER, H. Quantitative differential microcalorimetric investigations into the curing of varnish system (2). Epoxi resin based powder paints. *Farbelack*, v.86, p.313-9, 1980.
- 7 KELM, J., NEUBERT, D., SICKFELD, J. Applicability of thermal analysis for comparative investigations of emulsion paints. In: 18 th Fatipecc Congress, v.2/B, p. 731-85, 1986.
- 8 LIPTAY, G. Atlas of Thermoanalytical Curves. London: Heyden & Son Ltd., 1971.
- 9 POST, M.A. Qualitative and quantitative determination of emulsion polymerised binders in latex paint. *J. Appl. Chem.-USSR*, v.17, p.315-20, 1967.
- 10 POST, M.A. Liquid latex paint analysis. *Paint Varn. Prod.*, v.63(9), p.21-5; (10), p.27-38, 1973.
- 11 Powder Diffraction File PDF-2 Dattabase 21-1276 published by the Joint Commitee on Powder Diffraction Standard. International Center for Diffaction Data, Pensylvania, 1988(CD-ROM).
- 12 SMALLDON, K.W., ARDREY, R.E., MULLINGS, L.R.. The characterization of closely related polimeric materials by thermogravimetry-mass spectrometry . *Anal. Chim. Acta*, v.107, p.327-34, 1979.
- 13 WENDLANDT, W.W. Thermal Methodos of Analysis, 2nd. ed., New York: John Wiley, 1974.

Recebido em 29.2.2000
Aceito em 28.3.2000

* Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – UNESP – 1801-970 – Araraquara – SP - Brasil