

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS

NÚBIA LIZIANI PREUSS

**EFEITO DOS ASPECTOS MORFOLÓGICOS DO
PIGMENTO TiO₂ NAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DE
TINTAS BASE ÁGUA**

Dissertação para obtenção do título Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais - PPGE3M

NÚBIA LIZIANI PREUSS

**EFEITO DOS ASPECTOS MORFOLÓGICOS DO PIGMENTO TiO₂ NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE TINTAS BASE ÁGUA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (UFRGS)

Coorientador: Dra. Eliane Coser (UFRGS)

Porto Alegre
2016

NÚBIA LIZIANI PREUSS

**EFEITO DOS ASPECTOS MORFOLÓGICOS DO PIGMENTO TiO₂ NAS
PROPRIEDADES ÓPTICAS DE TINTAS BASE ÁGUA**

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração em Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira (UFRGS)

Coorientador: Dra. Eliane Coser (UFRGS)

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira (IF – UFRGS)

Prof. Dr. Alessandra Fiorini Baldissera (PGETEMA – PUCRS)

Prof. Dra. Carmem Rosane Isse Gomes (ISI Engenharia de Polímeros)

Prof. Dr. Carlos Perez Bergmann
Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho a minha família,
principalmente ao meu esposo Cristiano
e a minha filha Isabel, pelo incentivo,
pelo carinho e por todo o apoio.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família que esteve ao meu lado nesses três anos de mestrado, aos meus pais Elton e Cecília e ao meu irmão querido Maicon pelo incentivo. Agradecimento especial ao meu esposo Cristiano que deu todo o suporte e amor, cuidando da nossa filha Isabel para que eu pudesse me dedicar a esse projeto. Agradeço à minha amada filha que muitas vezes me fez sorrir entre um estudo e outro.

Agradeço com muito carinho à minha amiga e coorientadora Eliane Coser que me incentivou muito a realizar esse sonho e à aluna de iniciação científica Aline Dressler pelo auxílio na parte experimental. Agradeço ao meu orientador Carlos Arthur Ferreira e ao professor Marcelo Pereira pela orientação e conhecimento ao trabalho realizado.

Ao Instituto SENAI de Inovação Engenharia de Polímeros (CETEPO) por me conceder a oportunidade de realizar esse projeto. Aos meus colegas de trabalho que me auxiliaram durante esse trajeto, em especial à Carmem, Ediely, Ana Paula, Charon e Silvana.

Com gratidão que digo: Muito obrigada!

PUBLICAÇÕES

Trabalhos Publicados em Congressos

13° CBPol – Congresso Brasileiro de Polímeros, 18 - 22 Outubro, 2015. Natal – RN, Brasil. **Preparação e caracterização de tintas brancas e pigmentos reflexivos ao infravermelho.** PREUSS, N. L., Ferreira, C. A., Coser, E.

22° CBECIMAT – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 06 - 10 Novembro, 2016. Natal – RN, Brasil. **Desempenho de tintas base água formuladas com dióxido de titânio com diferentes morfologias na reflexão da radiação na região do infravermelho.** DRESSLER, A., Preuss, N. L., Coser, E, Ferreira, C. A.

RESUMO

O dióxido de titânio, TiO_2 , é o pigmento branco mais importante na indústria de tintas devido à sua capacidade de refletir o espectro da radiação solar nas regiões do visível e do infravermelho. Ao refletir os comprimentos de onda da região do visível, o observador percebe a cor branca. A região do infravermelho é percebida pelo ser humano na forma de calor e a radiação ao ser refletida pelo pigmento diminui o aquecimento da superfície pintada. Neste trabalho foram investigados os aspectos morfológicos do TiO_2 e avaliado o seu impacto nas propriedades ópticas de tintas base água. Quatro tipos de TiO_2 foram utilizados, um de tamanho nanométrico, dois pigmentos comerciais com diferentes tamanhos de partículas e o quarto obtido da calcinação do pigmento nanométrico. A calcinação objetivou a alteração da estrutura cristalina da fase anatase para rutilo do TiO_2 nanométrico. Os pigmentos e carga (CaCO_3) utilizados foram caracterizados através de análises morfológicas (tamanho e formato das partículas, estrutura cristalina, área superficial), absorção de óleo e espectroscopia de refletância difusa (regiões do ultravioleta, visível e infravermelho próximo). Foram produzidas tintas com diferentes teores de pigmentos (5%, 10%, 15% e 20%). As tintas foram caracterizadas através dos seguintes ensaios: viscosidade, espessura do filme seco, determinação de cor e brilho e espectroscopia de refletância difusa. Constatou-se que as propriedades ópticas das tintas são fortemente dependentes do tamanho de partícula do pigmento TiO_2 . A refletância da região do visível (400 a 700 nm) apresentou valores ótimos nas tintas produzidas com 15 e 20% dos pigmentos comerciais com tamanho médio de partícula entre 140 e 600 nm, produzindo um filme branco com elevada opacidade. A tinta com TiO_2 nanométrico (15 a 60 nm para as partículas unitárias) apresentou baixos valores de refletância difusa nas regiões do visível e do infravermelho. As tintas produzidas com TiO_2 calcinado, com elevado tamanho de partícula, refletiram mais eficientemente a região do infravermelho (700 – 2500 nm). O tratamento térmico do TiO_2 nanométrico resultou num pigmento com tamanho de partícula adequado para aplicação de tintas reflexivas ao calor.

Palavras chave: pigmento, dióxido de titânio, tamanho de partícula, tinta base água, radiação solar, cor, refletância difusa

ABSTRACT

Titanium dioxide, TiO_2 , is the most important white pigment in coating industry due to its ability to reflect solar radiation spectrum in visible and infrared regions. When TiO_2 reflects the light wavelengths in the visible region, the observer perceives the white color. The infrared region is perceived by human being in the form of heat and when the radiation is reflected by pigment decreases the heating of painted surface. In this work, the morphological aspects of TiO_2 were investigated and evaluated their impact on optical properties of waterborne paints. Four types of TiO_2 were used; one nanosized pigment, two commercial pigments with different particle sizes and the last one was obtained from the calcination of nanoparticles pigments. The main objective of calcination was to alter the crystalline structure of anatase phase to rutile phase of nanometric TiO_2 . The pigments and filler used (CaCO_3) were characterized by morphological analysis (particle size distribution and shape analysis, crystalline structure, surface area), oil absorption and diffuse reflectance spectroscopy (ultraviolet, visible and near-infrared regions). Paints were prepared using different pigments concentrations (5%, 10%, 15% and 20%). The followings tests were carried out to characterize the paints: viscosity, dry film thickness, color and brightness determination and diffuse reflectance spectroscopy. It was observed that the optical properties of the paints are strongly dependent on TiO_2 pigment particle size. The reflectance of the visible region (400 to 700 nm) showed better results in the paints produced with 15% and 20% of commercial pigment whose average particle size ranges were between 140 and 600 nm, producing a white film with high opacity. The paint with nanosized TiO_2 showed lowest values of diffuse reflectance in visible and infrared regions. The paints formulated with calcined TiO_2 , pigment showing higher particle sizes, reflected more efficiently the infrared region (700 to 2500 nm). Thermal treatment of nanometric TiO_2 resulted in a pigment with particle size suitable for application of heat reflective paints.

Keywords: pigment, titanium dioxide, particle size, waterborne paint, solar radiation, color, diffuse reflectance

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1 Ilhas de calor	17
2.2 Radiação Solar	19
2.2.1 Efeito da radiação sobre sólido.....	20
2.2.2 Teorias de interação da luz com um sólido	23
2.2.2.1 Teoria de Mie	23
2.2.2.2 Teoria de Kuberlka-Munk (KM)	25
2.2.2.3 Teoria de Rayleigh.....	25
2.3 Tintas Reflexivas	28
2.4 Opacidade ou Poder de cobertura	30
2.5 Pigmentos reflexivos.....	30
2.5.1 Pigmentos reflexivos a base de TiO ₂	31
2.5.1.1 Processo de obtenção do TiO ₂	33
2.5.1.1.1 Processo de Produção em Escala Industrial	33
2.5.1.1.2 Processo de Produção em Escala Industrial de TiO ₂ nanométrico	35
2.5.2 Fatores que afetam a capacidade de refletância do TiO ₂	36
2.5.2.1 Índice de refração.....	36
2.5.2.2 Tamanho de partícula.....	38
2.5.2.3 Dispersão das partículas de TiO ₂	39
2.6 Tintas Imobiliárias	40
2.6.1 Matérias-primas	41
2.6.2 Resinas.....	41
2.6.3 Pigmentos	42
2.6.4 Cargas	45
2.6.5 Solventes.....	46

2.6.6	Aditivos	48
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	Matérias-primas	50
3.1.1	Resina.....	50
3.1.2	Pigmentos/Carga	50
3.1.3	Solvente.....	52
3.1.4	Aditivos.....	52
3.2	Preparação das tintas brancas	53
3.3	Caracterização das amostras	56
3.3.1	Caracterização dos pigmentos.....	56
3.3.1.1	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica transmissão (MET)	56
3.3.1.2	Tamanho de partícula por Granulometria a laser e Espalhamento dinâmico de luz.....	57
3.3.1.3	Determinação da área superficial específica	58
3.3.1.4	Absorção de óleo	58
3.3.1.5	Análise de difração de raios X (DRX)	59
3.3.1.6	Espectroscopia de refletância difusa (UV-VIS-NIR)	60
3.3.2	Caracterizações das tintas.....	60
3.3.2.1	Viscosidade.....	61
3.3.2.2	Poder de cobertura	61
3.3.2.3	Espessura do filme seco.....	62
3.3.2.4	Determinação de Cor e Brilho	62
3.3.2.5	Espectroscopia de refletância difusa (UV-Vis-NIR).....	63
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.1	Caracterizações dos pigmentos	64
4.1.1	Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)	64

4.1.2	Tamanho de partícula por Granulometria a laser e Espalhamento dinâmico de luz (DLS)	67
4.1.3	Determinação da área superficial específica (BET).....	69
4.1.4	Absorção de óleo	71
4.1.5	Análise de difração de raios X (DRX)	72
4.1.6	Espectroscopia de refletância difusa (UV-VIS-NIR).....	75
4.2	Caracterizações das tintas	78
4.2.1	Viscosidade	78
4.2.2	Espessura da camada seca de tinta	79
4.2.3	Propriedades ópticas: poder de cobertura, cor, brilho e espectroscopia de refletância difusa (UV-VIS-NIR)	81
4.2.3.1	Poder de cobertura	81
4.2.3.2	Brilho	84
4.2.3.3	Cor e Refletância difusa	84
4.3	Considerações Finais	88
5	CONCLUSÕES.....	89
6	TRABALHOS FUTUROS.....	90
7	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	91

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Meses mais quentes na cidade de São Paulo desde 1956	17
Figura 2. Perfil da ilha de calor urbana: variação entre as temperaturas superficiais e atmosféricas	18
Figura 3. Espectro de radiações eletromagnéticas	19
Figura 4. Regiões da radiação solar (ultravioleta, visível e infravermelho)	19
Figura 5. Energia solar <i>versus</i> comprimento de onda que chega à superfície da Terra	20
Figura 6. Princípio da reflexão difusa nos contornos dos grãos	21
Figura 7. Exemplos da temperatura superficial de telhados combinando os efeitos de Refletância solar e Emitância térmica.	23
Figura 8. Volume normalizado do coeficiente de espalhamento (S) <i>versus</i> o tamanho de partícula, para uma única esfera TiO ₂ em diferentes comprimentos de onda (λ), calculado com a Teoria de Mie.	24
Figura 9. Esquema dos principais mecanismos que afetam a transparência de um material	26
Figura 10. A dependência da transmitância de filmes contendo partículas nanométricas com diferentes tamanhos de partículas (20, 50 e 100 nm) e índices de refração. Transmitância obtida em um filme de 0,5 μ m e calculada usando um comprimento de onda de 589 nm.	28
Figura 11. Propriedades radiantes no espectro da radiação solar e na região do infravermelho de materiais de construção civil	29
Figura 12. Estrutura cristalina do dióxido de titânio (a) rutilo (b) e anatase. (c) Imagens obtidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV)	32
Figura 13. Processo de produção do TiO ₂ comercial.	34
Figura 14. Tratamentos superficiais dos TiO ₂ R902 e R706 fornecidos pela DuPont	35
Figura 15. Imagens do TiO ₂ P25 descrevendo os agregados e aglomerados (a) e cristais primários (b)	36
Figura 16. Reflexão da radiação a partir de pigmentos com diferentes índices de refração	37
Figura 17. Refletância relativa de pigmentos de TiO ₂ com diferentes tamanho de cristais; refletância do PTFE (padrão) em torno de 100%.	39
Figura 18. Dispersão de pigmento em meio líquido.....	40
Figura 19. Volume da produção dos segmentos de tintas no Brasil em 2015	41
Figura 20. Exemplo de composição básica de tintas à base solvente e base água	41
Figura 21. Unidades monoméricas que formam a resina acrílica.	42
Figura 22. Dependência das propriedades de aplicação com o PVC da tinta	44
Figura 23. Filme com baixo e alto PVC	44
Figura 24. Variação da refletância com PVC em função da espessura do filme.....	45
Figura 25. Preparação das tintas: (a) dispersor; (b) reator e disco <i>cowless</i> e (c) reator encamisado.	53
Figura 26. Grindômetro utilizado para determinar a fineza da tinta.	55
Figura 27. Espectrofotômetro Agilent Cary 5000	60
Figura 28. Filme de tinta seco aplicado sobre placa de vidro: (a) Opaco; (b) Translúcido.	61
Figura 29. Espectrofotômetro BYK Spectro-Guide Sphere Gloss da BYK.....	62

Figura 30. Significado geométrico das coordenadas L^* , a^* , b^*	63
Figura 31. Micrografias do pigmento TiO_2 R902 por MEV (a) e MET (b)	64
Figura 32. Micrografias do pigmento TiO_2 R706 por MEV (a) e MET (b)	65
Figura 33. Micrografias do pigmento TiO_2 P25 por MEV (a) e MET (b)	65
Figura 34. Micrografias do pigmento TiO_2 P25T por MEV (a) e (b) e MET (c) e (d)	66
Figura 35. Micrografia por MEV da carga $CaCO_3$	67
Figura 36. Diferença entre partículas unitárias dispersas, agregados e aglomerados.....	68
Figura 37. Relação entre a área superficial e a absorção de óleo dos pigmentos de TiO_2 ..	72
Figura 38. Difrátogramas com os principais índices de Miller dos pigmentos TiO_2 R706, TiO_2 R902.....	73
Figura 40. Difrátograma do pigmento TiO_2 P25	74
Figura 41. Difrátograma do pigmento TiO_2 P25T.....	75
Figura 42. Difrátograma com os respectivos índices de Miller da carga $CaCO_3$	75
Figura 43. Refletância difusa das amostras de pigmento TiO_2 e da carga $CaCO_3$	76
Figura 44. Filme da tinta T-15%P25T com presença de grumos e aglomerados do TiO_2 P25T. Imagem obtida com estereomicroscópio.	80
Figura 45. Poder de cobertura das amostras de tinta	82
Figura 46. Relação entre a luminosidade L^* e a refletância em 500 nm.....	85
Figura 47. Curvas de refletância difusa nas regiões do UV-VIS-NIR: (a) Tintas com TiO_2 R902, (b) Tintas com TiO_2 R706, (c) Tintas com TiO_2 P25T e (d) Tintas com TiO_2 P25 e $CaCO_3$	86
Figura 48. Curvas de refletância difusa nas regiões do UV-VIS-NIR das tintas com 20% de TiO_2	87

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas gerais dos principais pigmentos de dióxido de titânio.....	33
Tabela 2. Tipo de acabamento da tinta em função do PVC	43
Tabela 3. Principais aditivos e sua respectiva função.	48
Tabela 4. Propriedades físicas dos dióxidos de titânio R902 e R706 da DuPont (atualmente Chemours) e o P25 da Evonik.	52
Tabela 5. Formulação básica utilizada nas tintas	54
Tabela 6. Nomenclatura dos pigmentos e das amostras de tintas.....	55
Tabela 7. Dados dos índices de Miller (h k l) dos picos característicos das três fases cristalinas do dióxido de titânio.....	59
Tabela 8. Tamanho de partícula/agregado das amostras de pigmento TiO ₂ e da carga CaCO ₃ obtidos por granulometria a laser	68
Tabela 9. Tamanho de partícula das amostras de pigmento TiO ₂ P25 e P25T obtidos pela análise DLS	69
Tabela 10. Classificação granulométrica do CaCO ₃ precipitado	69
Tabela 11. Resultados da área superficial das amostras de pigmento TiO ₂ e da carga CaCO ₃	70
Tabela 12. Absorção de óleo das amostras de pigmentos TiO ₂ e da carga CaCO ₃	71
Tabela 13. Tamanho dos cristais e estruturas cristalinas dos pigmentos de dióxido de titânio e da carga carbonato de cálcio.....	72
Tabela 14. Resultados de viscosidade	78
Tabela 15. Resultados da espessura do filme de tinta	80
Tabela 16. Avaliação de poder de cobertura, coordenadas de cor, brilho e refletância difusa das tintas.	81

ÍNDICE DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABRAFATI	Associação Brasileira de Fabricantes de Tintas
Ag ₂ S	Sulfeto de prata
Al ₂ O ₃	Óxido de alumínio
AlCl ₃	Tricloreto de alumínio
AlO(OH)	Óxido hidróxido de alumínio
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunnauer, Emmet e Teller
CIE	Comissão Internacional de Iluminação, do francês <i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>
cP	Centipoise
DLS	Espalhamento dinâmico de luz, do inglês <i>dynamic light scattering</i>
DRX	Difração de raios X
eV	Elétron-volts
G	Brilho, do inglês <i>gloss</i>
GCC	Carbonato de cálcio natural, do inglês <i>ground calcium carbonate</i>
IEP	Ponto isoelétrico, do inglês <i>isoelectric point</i>
InGaAs	Arsenieto de índio e gálio
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
KM	Kubelka-Munk
L*	Luminosidade
NIR	Infravermelho próximo, do inglês <i>near-infrared</i>
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
PCC	Carbonato de cálcio precipitado, do inglês <i>precipitated calcium carbonate</i>
PMT	Fotomultiplicador, do inglês <i>photomultiplier</i>
TiCl ₄	Tetracloro de titânio
TiO ₂	Dióxido de titânio
TiO(OH) ₂	Dihidróxido de óxido de titânio
TiOSO ₄	Sulfato de titanila
TSR	Refletância Solar Total, do inglês <i>Total Solar Reflectance</i>
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis, do inglês <i>volatile organic compounds</i>

1. INTRODUÇÃO

O calor extremo e formação de ilhas de calor tem se tornado cada vez mais frequentes nos grandes centros urbanos, causando mal-estar na população, estresse cardiovascular, exaustão térmica, insolação e doenças cardiorrespiratórias (O'MALLEY *et al.*, 2014). Segundo Pockett & Belusko (2010), uma das alternativas para diminuir a temperatura no interior das construções é o uso de tintas reflexivas ao calor. Essas tintas, quando usadas em revestimento de telhados e paredes, formam uma barreira à radiação solar, especialmente do infravermelho, sem alterar a cor percebida pelo observador e minimizando dessa forma o aquecimento da superfície.

As tintas de cores claras possuem bom desempenho como “materiais frios”, pois a maioria possui partículas de dióxido de titânio (TiO_2), o qual apresenta elevada refletância à radiação na região do visível (400 a 700 nm) e do infravermelho (700 a 2500 nm). O dióxido de titânio é o pigmento branco mais utilizado na indústria devido ao elevado índice de refração e a sua capacidade de espalhar aproximadamente 95% da radiação solar (ABRAHÃO, 2013). O espalhamento de grande parte da radiação visível pelo TiO_2 possibilita a produção de revestimentos brancos com elevado poder de cobertura .

A capacidade de refletir a radiação solar do TiO_2 está atrelada a diferentes fatores, como: tamanho de partícula, estrutura cristalina, índice de refração do pigmento e do meio onde está disperso (resina polimérica), o grau de dispersão dos pigmentos, etc. (ABRAHÃO, 2013, KAUR, 2012; JEEVANANDAM *et al.*, 2007).

Dentre esses fatores, o tamanho da partícula é um dos mais estudados. De acordo com a teoria de Mie, apresentada por Lambourne & Strivens (1999), para obter o máximo de espalhamento da luz, a partícula de pigmento precisa ter um diâmetro equivalente à aproximadamente metade do comprimento de onda da radiação incidente. Dessa forma, pigmentos com partículas de pequeno diâmetro espalham melhor comprimentos de onda curtos e vice versa. Essa teoria é usada pelos fabricantes de pigmento, que produzem o TiO_2 com diâmetro de partícula em torno de 250 nm, proporcionando o espalhamento máximo do comprimento de onda de 500 nm, localizado na região do visível.

Em outra linha de pesquisa, alguns autores como Fang *et al.* (2013) e Jeevanandam *et al.* (2007) utilizam a teoria de Kubelka-Munk para explicar a interação da luz com as partículas de pigmento. Segundo essa teoria, em partículas pequenas, de maior área superficial, o coeficiente de espalhamento da luz é maior que em partículas maiores e como resultado ocorre um aumento na refletância. Dessa forma, pigmentos nanométricos são indicados para o uso em tintas capazes de refletir a radiação da região do infravermelho.

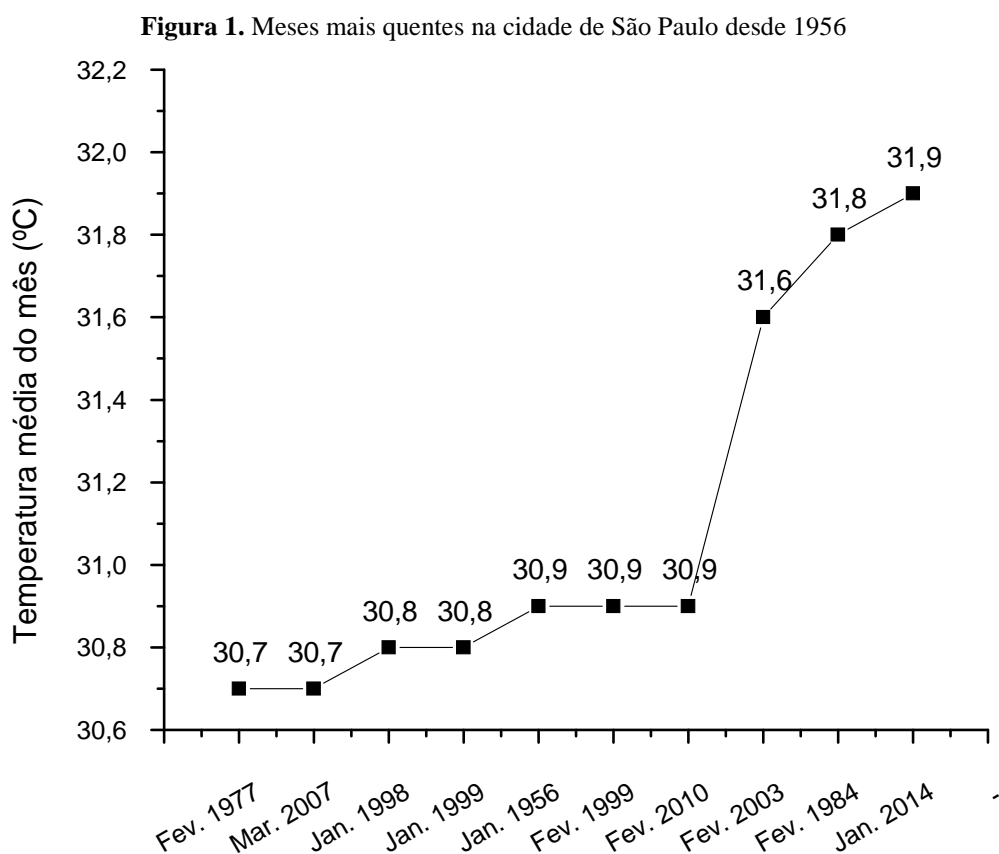
Diante do exposto, este trabalho visa estudar diferentes pigmentos de TiO_2 e avaliar o seu efeito nas propriedades ópticas de tintas base água. Dentre os pigmentos analisados, dois são *grades* comerciais com diferentes tamanhos de partícula, outro é um TiO_2 de tamanho de partícula nanométrico e o quarto foi obtido da calcinação do pigmento nanométrico. Os pigmentos foram avaliados quanto à sua morfologia (tamanho de partícula, área superficial, estrutura cristalina, etc.), absorção de óleo e capacidade de refletância da radiação solar. Com esses pigmentos foram obtidas tintas base água para aplicação arquitetônica. Visando estudar a redução dos custos com matérias-primas, as formulações de tinta foram elaboradas com diferentes teores de TiO_2 (5, 10, 15 e 20%), sendo substituído gradualmente por uma carga inerte (CaCO_3).

As tintas foram caracterizadas através diferentes propriedades ópticas (poder de cobertura, cor, brilho, refletância difusa nas regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo), viscosidade e espessura do filme seco. Os resultados obtidos nas tintas foram relacionados com a caracterização realizada nos pigmentos na forma de pó.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Ilhas de calor

Fenômenos climáticos como calor extremo, chuvas torrenciais e até mesmo secas têm se tornado comuns no cenário brasileiro nos últimos anos. Conforme dados do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) divulgados em reportagem do UOL (2014), o verão de 2013/2014 foi um dos mais quentes das últimas décadas no Brasil. O mês de janeiro de 2014 foi o mais quente em 71 anos na cidade de São Paulo, já em Porto Alegre, foi o janeiro mais quente em 98 anos e, no Rio de Janeiro, o de mais altas temperaturas em 30 anos. A Figura 1 representa os meses mais quentes na cidade de São Paulo desde 1956.



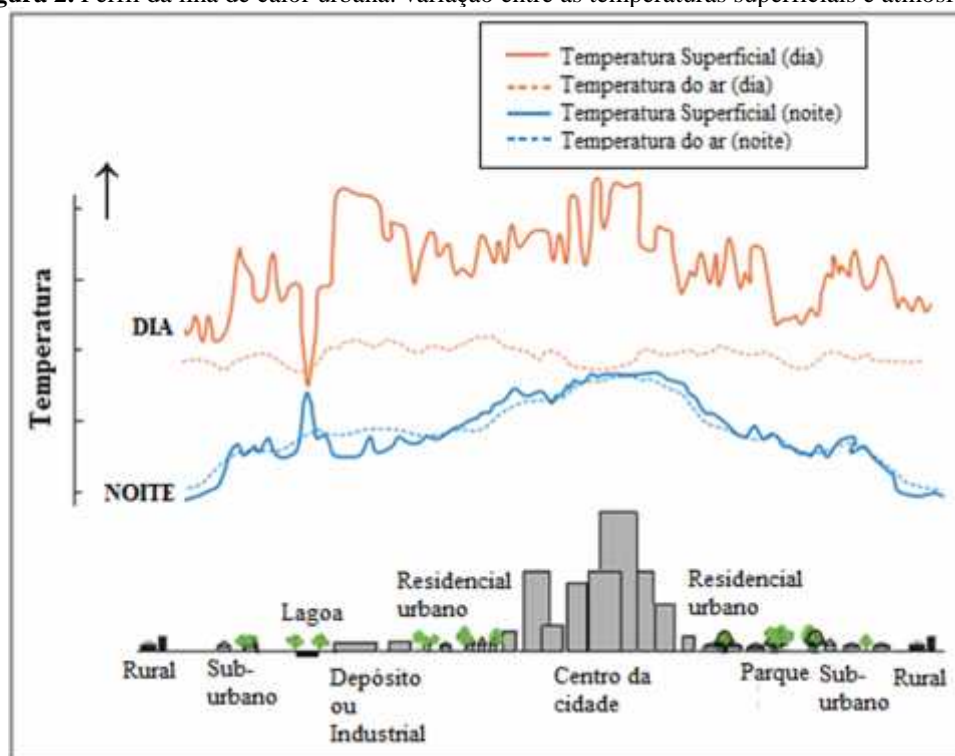
FONTE: Adaptado de INMET apud (UOL, 2014)

Segundo dados do NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), a temperatura média combinada da Terra e dos oceanos no ano de 2014 foi a mais alta dos últimos 135 anos, em média 0,69°C acima da temperatura média do século XX (NOAA, 2015).

O calor extremo que vem ocorrendo nas últimas décadas favorece a formação das ilhas de calor, que são caracterizadas pelo incremento da temperatura nos centros urbanos em relação às zonas rurais ao seu redor ou entre diferentes partes de uma cidade (BIAS, BAPTISTA & LOMBARDO, 2003; GIUSEPPE & D'ORAZIO, 2013). De acordo com Wong *et al.* (2008), em grandes cidades a temperatura média anual pode ser de 1 a 3°C mais quente que em seus arredores, podendo chegar até a 12°C mais quente em noites claras e de pouco vento.

Wong *et al.* (2008) citam que as ilhas de calor urbanas são mais intensas em dias de verão quando o céu está aberto e com pouco vento. Nessa situação, a temperatura das superfícies (pavimentos, telhados) pode ser de 27 a 50°C mais quente que a temperatura do ar. Durante o dia, a temperatura média da superfície em áreas urbanizadas pode ser de 10 a 15°C mais alta que nas áreas rurais e, à noite, essa diferença de temperatura é tipicamente menor, de 5 a 10°C. A Figura 2 mostra as variações de temperatura que ocorrem durante o fenômeno de ilha de calor.

Figura 2. Perfil da ilha de calor urbana: variação entre as temperaturas superficiais e atmosféricas



FONTE: Adaptado de WONG *et al.*, 2008

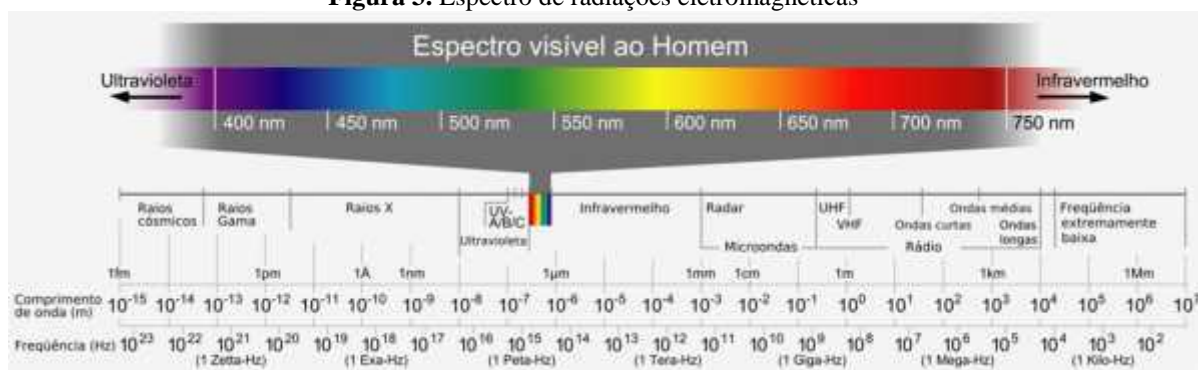
Segundo os autores O'Malley *et al.* (2014), as ilhas de calor urbano causam efeitos nas pessoas e nos microclimas. O calor excessivo gerado causa mal-estar na população de

uma cidade, estresse cardiovascular, exaustão térmica, insolação e doenças cardiorrespiratórias.

2.2 Radiação Solar

O espectro eletromagnético é definido por Padilha (2000) como sendo composto por diferentes comprimentos de onda, englobando os raios gamas (menor comprimento de onda), raios-X, ultravioleta, luz visível, infravermelho, ondas de televisão e rádio (maior comprimento de onda), conforme representado pela Figura 3. A luz visível possui comprimentos de onda entre 0,4 e 0,7 μm , região muito estreita do espectro.

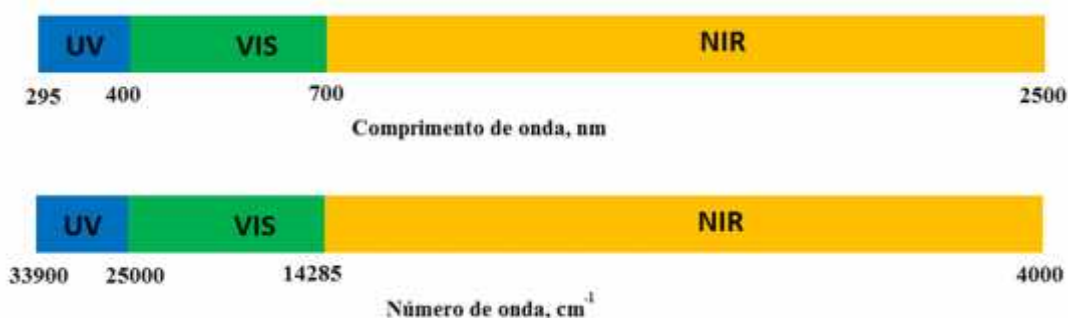
Figura 3. Espectro de radiações eletromagnéticas



FONTE: ROZZO, 2015

Segundo Fang *et al.* (2013), a radiação originária do sol que chega até a superfície da Terra possui comprimentos de onda que variam de 295 a 2.500 nm ou 33.900 a 4.000 cm^{-1} em número de onda, compreendendo as regiões ultravioleta, visível e infravermelho próximo, conforme ilustrado na Figura 4. A região do ultravioleta (UV) se encontra em comprimentos de ondas de 295 a 400 nm e está localizada na região invisível do espectro eletromagnético. A radiação UV corresponde a 5% da energia solar que chega à superfície terrestre e pode causar degradação do polímero presente na tinta.

Figura 4. Regiões da radiação solar (ultravioleta, visível e infravermelho)

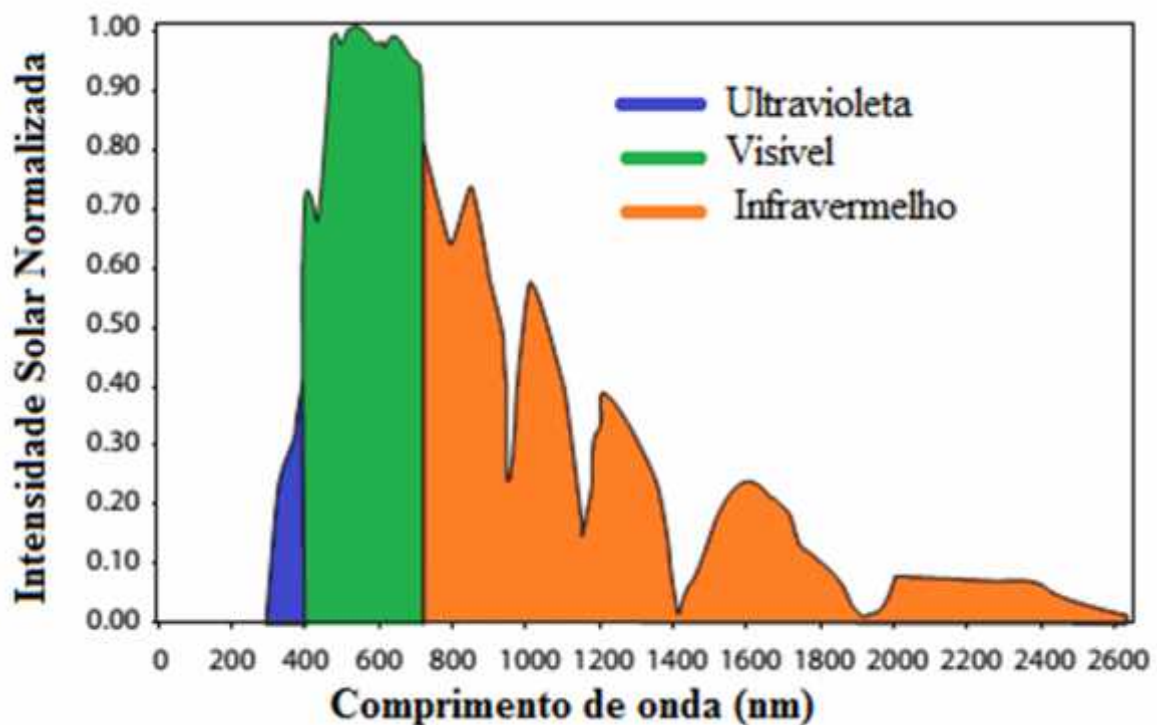


FONTE: Próprio autor

A região visível (VIS) (400 a 700 nm) é composta por ondas eletromagnéticas que o ser humano é capaz de ver, como na decomposição da luz branca nas cores do arco-íris. As cores são determinadas por diferentes comprimentos de onda, sendo a luz branca a mistura de todas as cores. Na superfície da Terra, cerca de 50% da energia solar está nessa região. Os pigmentos absorvem parte da luz visível e refletem o restante, sendo o comprimento de onda refletido que dá a sensação da cor do pigmento (FANG *et al.*, 2013; PADILHA, 2000).

De acordo com Fang *et al.* (2013), na região do infravermelho próximo (NIR) os comprimentos de onda são maiores que a luz visível, compreendendo a faixa que vai de 700 a 2500 nm, sendo essa uma região que os humanos não conseguem ver, mas podem sentir sob a forma de calor. Essa região corresponde a 45% da energia solar, conforme apresentado na Figura 5. A geração de calor na região do infravermelho está localizada na faixa de 700 a 1100 nm, região que quando absorvida causa o aquecimento da superfície.

Figura 5. Energia solar *versus* comprimento de onda que chega à superfície da Terra



FONTE: Adaptado de WONG *et al.*, 2008

2.2.1 Efeito da radiação sobre sólido

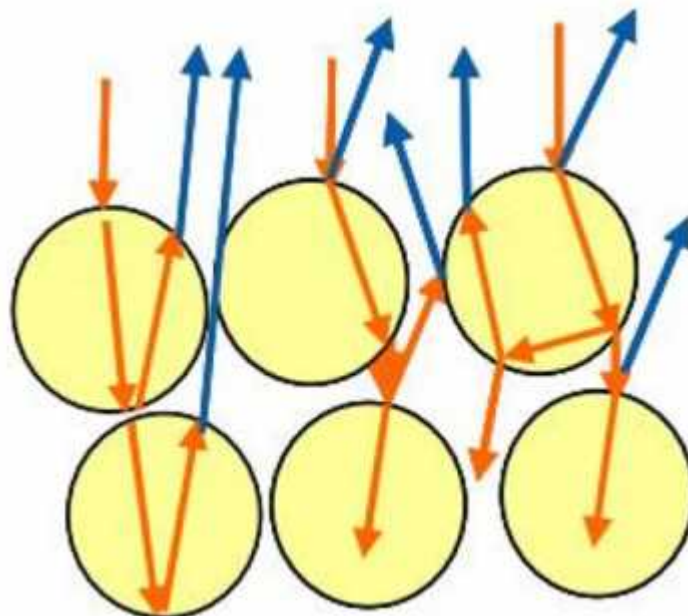
Padilha (2000) e Callister (2008) afirmam que quando um feixe de luz passa de um meio gasoso para um meio sólido com intensidade I_o , parte da luz é transmitida (I_t) através

do sólido, outra é absorvida (I_a) e outra é refletida (I_r) na interface dos dois meios. A representação das intensidades está na Equação 1.

$$I_0 = I_t + I_r + I_a \quad (1)$$

Quando um feixe de luz incide sobre uma amostra em pó pode ocorrer reflexão, transmissão e absorção. Se a amostra possuir uma espessura óptica suficiente, a transmissão da luz pode ser ignorada. Da mesma forma, se a amostra não absorve ou absorve fracamente a região do comprimento de onda de interesse, somente a reflexão da luz pode ser considerada. A reflexão pode ser de dois tipos: especular e difusa. A reflexão especular ocorre em amostras com superfície opticamente lisas, onde a luz incidente é refletida no mesmo ângulo, sendo percebida pelo brilho. Já a reflexão difusa ocorre quando a radiação incidente penetra na amostra e consegue ser refletida pelos contornos dos grãos presentes na partícula em pó, conforme demonstrado na Figura 6. A reflexão difusa é dependente do tamanho da partícula, ou seja, quanto menor o tamanho da partícula maior será o número de reflexões nos contornos dos grãos. Dessa forma, a profundidade de penetração da radiação incidente é menor, levando a uma diminuição da absorção e a um aumento na refletância. A rede formada pelos grãos (*net effect*) irá diminuir a proporção de luz absorvida e aumentar a proporção de luz refletida. (FANG *et al.*, 2013; JEEVANANDAM *et al.*, 2007)

Figura 6. Princípio da reflexão difusa nos contornos dos grãos



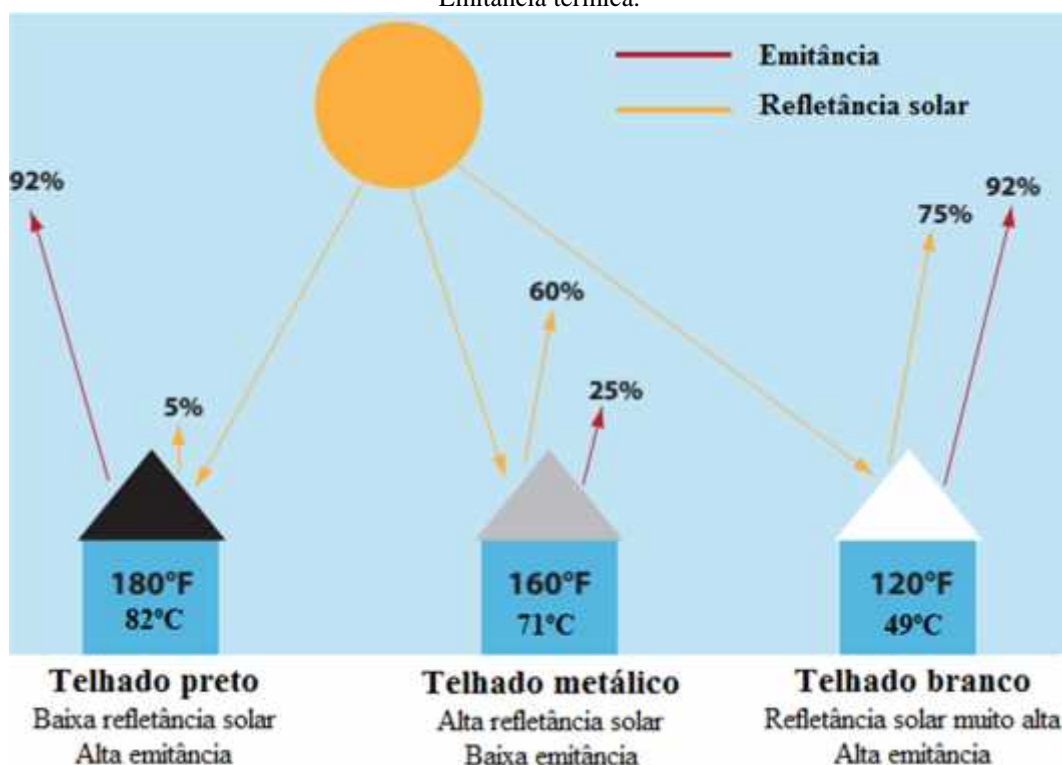
FONTE: FANG *et al.*, 2013

Segundo Pockett & Belusko (2010), as radiações não refletidas ao longo do espectro solar são absorvidas pela superfície, o que leva a um aumento da temperatura superficial. A refletância em diferentes comprimentos de onda é medida de acordo com a norma ASTM G173-03 (2012), obtendo-se um único valor de Refletância Solar Total (TSR, do inglês *Total Solar Reflectance*). A radiação solar refletida pela superfície pode ser aumentada com o aumento da refletância na região do infravermelho, e, portanto, aumentando a TSR, sem alterar a cor percebida. As cores escuras por absorverem mais fortemente a região do visível, tornam as temperaturas de superfície mais elevadas do que as cores mais claras com o mesmo nível de refletância no infravermelho.

As temperaturas da superfície também variam em função da emitância térmica. Quando uma superfície é exposta a uma energia radiante ficará mais quente até atingir o equilíbrio térmico (ou seja, desprende tanto calor quanto recebe). A emitância térmica de um material determina a quantidade de calor que irá irradiar por unidade de área a uma dada temperatura, isto é, a facilidade que uma superfície tem de eliminar o calor. Quando exposta à radiação solar, uma superfície de elevada emitância irá atingir o equilíbrio térmico a uma temperatura mais baixa do que uma superfície de baixa emitância, visto que a superfície de elevada emitância elimina o seu calor mais facilmente (POCKETT & BELUSKO, 2010; WONG *et al.*, 2008).

Wong *et al.* (2008) ilustra na Figura 7 os efeitos da refletância solar e da emitância sobre a temperatura da superfície, utilizando três tipos diferentes de telhados. Em um dia quente de verão, um telhado preto reflete 5% da energia do sol e emite mais de 90% do calor que absorve, podendo chegar a 82°C. Já um telhado de metal irá refletir a maior parte da energia do sol ao liberar em torno de 25% do calor que absorve, podendo aquecer a 71°C. Um telhado reflexivo branco reflete e emite a maior parte da energia do sol, chegando a um pico de temperatura de 49°C. Estes valores de pico de temperatura podem variar conforme as condições locais.

Figura 7. Exemplos da temperatura superficial de telhados combinando os efeitos de Refletância solar e Emitância térmica.



FONTE: Adaptado de WONG *et al.*, 2008

2.2.2 Teorias de interação da luz com um sólido

Algumas teorias têm buscado explicar a interação da luz com uma amostra sólida, tais como: teoria de Mie e teoria de Kublerka-Munk (KM). A Teoria de Rayleigh é usada para explicar o espalhamento da luz de partículas nanométricas.

2.2.2.1 Teoria de Mie

A teoria de Mie é apropriada para descrever a interação da luz com partículas esféricas homogêneas e que estão isoladas, fornecendo informações úteis sobre o efeito do tamanho das partículas sobre as propriedades de cor de pigmentos (BUXBAUM & PFAFF, 2005). Considerando uma partícula esférica isotrópica, com raio arbitrário e constantes ópticas, interagindo com um comprimento de onda arbitrário; a teoria de Mie permite calcular a seção transversal de extinção (C_{ext}), sendo o feixe de radiação extinto por absorção e espalhamento (Equação 2). Estas duas contribuições para a extinção podem ser calculadas separadamente para obter as seções transversais de absorção e espalhamento, C_{abs} e C_{sca} respectivamente, conforme apresentado nas Equações 3 e 4 (MCNEIL & FRENCH, 2001).

$$C_e = C_a + C_s \quad (2)$$

$$K = \frac{C_a}{\frac{\pi d^3}{6}} \quad (3)$$

$$S = \frac{C_s}{\frac{\pi d^3}{6}} \quad (4)$$

Onde:

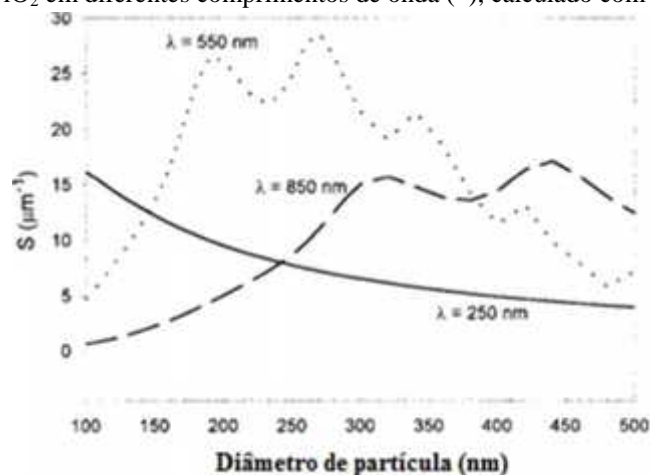
S = coeficiente de espalhamento

K = coeficiente de absorção

d = diâmetro de partícula

Segundo Lambourne & Strivens (1999), na teoria de Mie o máximo de espalhamento de luz ocorre para um diâmetro de partícula relativamente menor que o comprimento de onda incidente. A Figura 8 indica o espalhamento da radiação de partículas esféricas e isoladas de TiO₂ com diferentes diâmetros. O pico de espalhamento ocorre no comprimento de onda de 500 nm em partícula com diâmetro de aproximadamente 250 nm. Com base nessa informação, os pigmentos brancos comerciais são desenvolvidos com diâmetro de partícula que proporcionam um máximo de espalhamento da luz verde (para um filme com o máximo de opacidade), sendo em torno de 0,25 µm para o TiO₂ rutilo.

Figura 8. Volume normalizado do coeficiente de espalhamento (S) versus o tamanho de partícula, para uma única esfera TiO₂ em diferentes comprimentos de onda (λ), calculado com a Teoria de Mie.



FONTE: Adaptado de MCNEIL, HANUSKA & FRENCH, 2001

2.2.2.2 Teoria de Kuberlka-Munk (KM)

Segundo Jeevanandam *et al.* (2007), a teoria KM é apropriada para explicar as propriedades ópticas de pós e sistemas heterogêneos, sendo representada na Equação 5.

$$(1 - R)^2/2 \equiv F(R) = K/S \quad (5)$$

Onde:

K = coeficiente de absorção;

S = coeficiente de espalhamento;

R = refletância da amostra numa espessura infinita;

F(R) = função KM ou função de remissão.

De acordo com a teoria KM (Equação 5), a refletância depende da razão entre K e S e, tanto a absorção (K) da radiação incidente quanto o seu espalhamento (S) dependem do tamanho de partícula. Quando o tamanho da partícula (d) diminui, o coeficiente de espalhamento (S) aumenta desde que $S \propto 1/d$ ($d < 1 \mu\text{m}$) e como resultado ocorre um aumento na refletância. Há uma relação linear entre a intensidade da refletância e o inverso do tamanho médio de partícula ($d < 1 \mu\text{m}$). Quando o tamanho de partícula (d) aumenta, ocorre uma maior penetração da radiação e um conseqüente aumento da sua absorção, levando a uma diminuição da refletância. Além disso, em sistemas em que a radiação não é absorvida ou é absorvida fracamente, a relação do coeficiente de absorção (K) com o tamanho da partícula (d) pode ser negligenciado. Dessa forma, somente a relação do coeficiente de espalhamento (S) com o tamanho da partícula (d) é levada em consideração. Do mesmo modo, quanto menor for o tamanho do cristal, maior a área de superfície específica e maior é a refletância. A teoria Kuberlka-Munk possui algumas limitações, dentre elas se destacam: materiais com baixo valor de refletância (ou seja, elevada absorção) e materiais que apresentam reflexão especular (JEEVANANDAM *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2010).

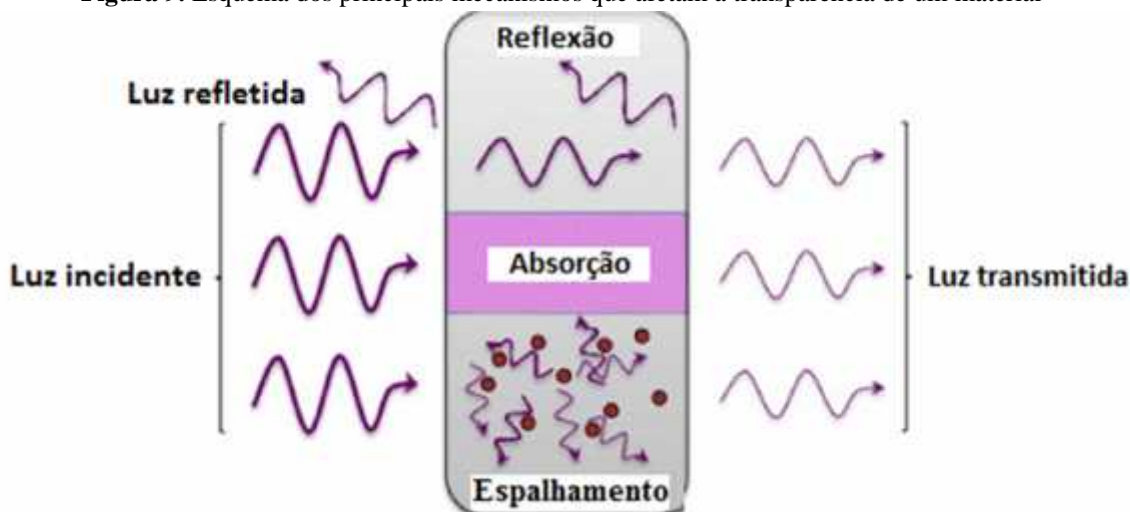
2.2.2.3 Teoria de Rayleigh

Enquanto nos pigmentos comerciais, o espalhamento da luz é governado pela teoria de Mie, nos pigmentos nanométricos se aplica a teoria de Rayleigh. Segundo Allen *et al.* (2004), em pigmentos com tamanho ideal de partícula de 2 a 50 nm, a luz visível é transmitida e o sistema (pigmento/resina) se torna essencialmente translúcido. Os

comprimentos de onda curtos (300 - 400 nm) são mais eficientemente espalhados por partículas ultrafinas, comportamento que pode ser explicado pela teoria de Rayleigh. A intensidade da luz espalhada por partículas ultrafinas é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda. Assim, para tamanhos de partículas pequenas (15-50 nm) o poder de espalhamento diminui na faixa visível tornando-o mais transparente do que TiO_2 comercial.

Nos materiais transparentes ocorre uma pequena ou insignificante perda na intensidade da luz transmitida. A transmitância da luz pode ser definida como $T = I/I_0$, onde I_0 é a intensidade da luz incidente e I é a intensidade da luz transmitida. A Figura 9 ilustra o efeito da luz sobre um material transparente.

Figura 9. Esquema dos principais mecanismos que afetam a transparência de um material



FONTE: Adaptado de FAURE *et al.*, 2013

O coeficiente de reflexão R de um dado material pode ser calculado de acordo com a Equação 6, onde \tilde{n} é o índice de refração complexo, ou seja, $\tilde{n} = n - ik$, com n sendo o índice de refração e k o coeficiente de extinção, assumindo a incidência normal para a luz incidente. Na ausência de absorção e espalhamento, ou seja, $k = 0$, a refletividade é representada pela Equação 7 e a transmitância é reduzida apenas pela reflexão nas superfícies frontal e traseira da amostra, e pode ser expressa como a Equação 8.

$$R = \left(\frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1}\right)^2 \quad (6)$$

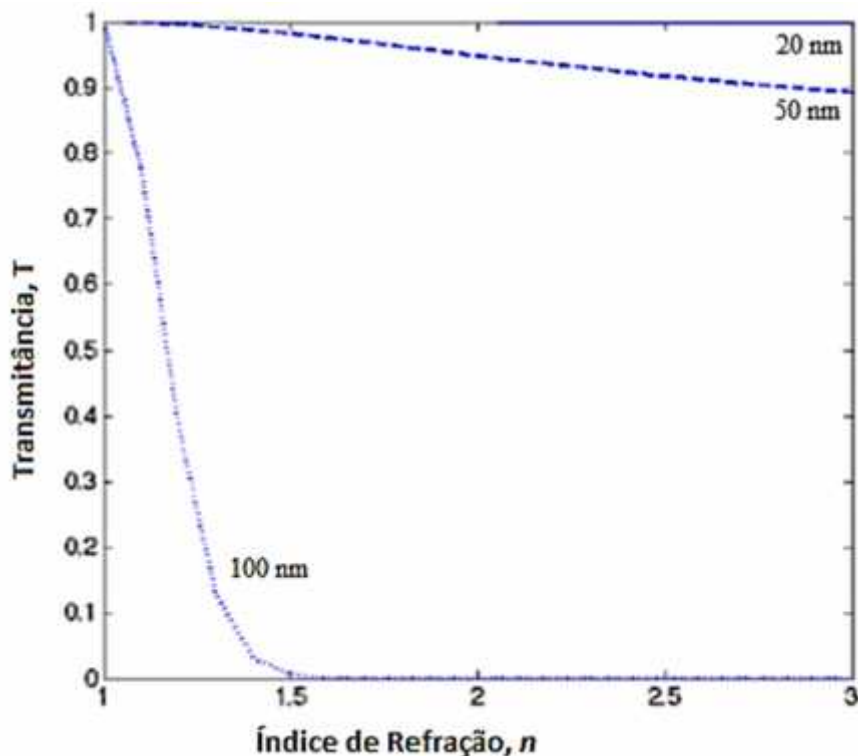
$$R = \left(\frac{n - 1}{n + 1}\right)^2 \quad (7)$$

$$T = (1 - R)^2. \quad (8)$$

Segundo Faure *et al.* (2013), a componente de espalhamento da luz possui um efeito mais drástico sobre a transmitância, onde pequenos desvios no tamanho relativo de partículas ou no comprimento de onda de luz incidente resultam em grandes alterações. O espalhamento da luz é significativamente reduzido se forem utilizados nanopartículas com diâmetro abaixo de 10% do comprimento de onda. Esse efeito é diminuído se a diferença entre o índice de refração da partícula e da matriz for pequena. Conseqüentemente, partículas com menor índice de refração apresentam maior transmitância, entretanto o tamanho de partícula deve ser minimizado e a quantidade de partículas com diâmetros superiores a cerca de 100 nm deve ser muito pequeno para se obter um filme com elevada transparência.

A Figura 10 mostra a relação da transmitância de filmes contendo partículas nanométricas com diferentes tamanhos de partículas e índices de refração. No gráfico se observa uma diminuição acentuada da transmitância no filme contendo partículas de maior 100 nm. Por outro lado, o filme contendo nanopartículas de 20 nm permite a transmitância total da luz, mesmo com o aumento do índice de refração da partícula.

Figura 10. A dependência da transmitância de filmes contendo partículas nanométricas com diferentes tamanhos de partículas (20, 50 e 100 nm) e índices de refração. Transmitância obtida em um filme de $0,5 \mu\text{m}$ e calculada usando um comprimento de onda de 589 nm.



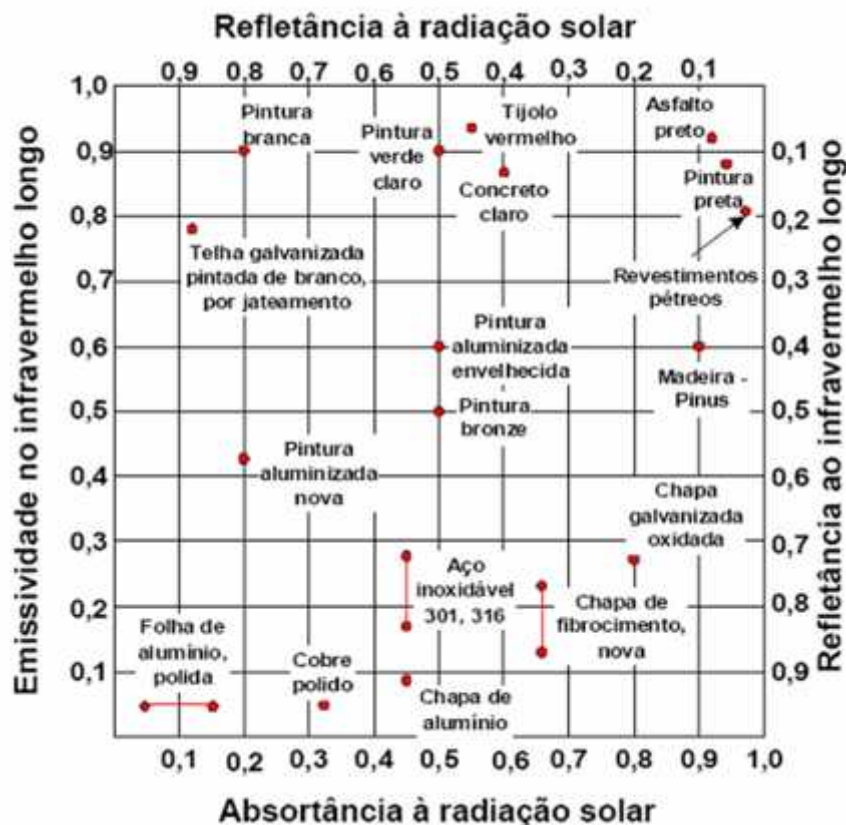
FONTE: Adaptado de FAURE *et al.*, 2013

2.3 Tintas Reflexivas

As chamadas tintas reflexivas ao calor estão entre os materiais frios usados para revestimento de telhado e visam refletir a radiação solar que gera o calor. Essas tintas não alteram a cor percebida pelo observador, ou seja, não modificam a interação do pigmento com os comprimentos de onda na região do visível, mas formam uma barreira à radiação solar na região do infravermelho, minimizando dessa forma o aquecimento da superfície. Com isso, ocorre uma redução da temperatura interna em edifícios, equipamentos elétricos e eletrônicos, tubos de transporte de óleo ou água, tubos isolados usados para transportar vinho refrigerado de uma bica para outra, etc. As tintas reflexivas estão começando a ser utilizadas em aplicações industriais e arquitetônicas, visando diminuir significativamente os custos energéticos com ar-condicionado em dias muito quentes de verão. Elas também podem reduzir as emissões de gases de efeito estufa causadas pelo ar-condicionado e ilhas de calor urbano, conforme relatado pelos autores Pockett & Belusko (2010).

Segundo Castro (2002), as tintas reflexivas para serem classificadas como “materiais seletivos frios” precisam apresentar elevada emissividade e alta refletância à radiação solar (>65%). Na Figura 11 estão representadas as propriedades radiantes no espectro da radiação solar do infravermelho de materiais usados na construção civil, onde é possível perceber que as pinturas brancas apresentam os requisitos para serem classificadas como tintas reflexivas.

Figura 11. Propriedades radiantes no espectro da radiação solar e na região do infravermelho de materiais de construção civil



FONTE: IKEMATSU, 2007

De acordo com Pockett & Belusko (2010), as tintas de cores claras possuem melhor desempenho como “materiais frios” que as tintas coloridas ou escuras, pois possuem partículas de dióxido de titânio que apresentam elevada refletância à radiação visível e ao infravermelho. Além disso, há a opção do uso de pigmentos coloridos que absorvem comprimentos de onda na região do visível, fornecendo a cor percebida pelo observador, mas com alta refletância à região do infravermelho. É também possível criar tintas pretas e escuras através da combinação pigmentos que absorvem fortemente o visível, enquanto refletem moderadamente bem a radiação infravermelha, substituindo tintas tradicionais à base de pigmento negro de fumo.

2.4 Opacidade ou Poder de cobertura

O poder de cobertura ou opacidade pode ser definido como a capacidade que um revestimento ou tinta possui de encobrir uma superfície sobre o qual foi aplicado. Essa habilidade depende da capacidade do filme de tinta de absorver e/ou espalhar a luz visível, evitando que a mesma chegue ao substrato (ASSIS & ALMEIDA, 2005). A capacidade da tinta de impedir a transmissão da luz visível depende de fatores como: relação entre o índice de refração do pigmento/carga e do meio no qual está disperso, do teor de pigmento na tinta e da forma e estrutura da partícula de pigmento (RHODES & FONDA, 1926). Um filme branco e opaco é obtido quando toda luz é espalhada. O espalhamento da radiação na região do visível é maximizado quando os pigmentos possuem tamanho de partícula entre 200 e 250 nm, conforme explicado pela teoria de Mie (Figura 8, pág. 24).

De acordo com Tiarks *et al.* (2003), o TiO_2 é o pigmento que fornece maior opacidade no filme de tinta, devido ao seu elevado índice de refração ($n = 2,5 - 2,7$). Com a finalidade de obter o máximo poder de cobertura com uma quantidade mínima de TiO_2 , é essencial uma distribuição homogênea dos pigmentos na formulação de tintas. A distribuição do pigmento em sistemas base água é determinada pela interação coloidal das partículas de TiO_2 , que tendem a se aproximar e a formar aglomerados na tinta. Estes aglomerados podem resultar em uma maior rugosidade da superfície da película, bem como uma diminuição do poder de cobertura, devido ao menor espalhamento de luz.

2.5 Pigmentos reflexivos

Pigmentos reflexivos coloridos ou pigmentos frios são materiais que absorvem parte ou totalmente a radiação na região do visível e refletem uma significativa quantidade da radiação infravermelha (KAUR, 2012). Segundo Fang *et al.* (2013), os pigmentos com alta reflexão no NIR podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos.

Os pigmentos reflexivos de origem orgânica são poucos, tais como: pigmentos pretos contendo ftalocianina de cobre, pigmentos azo e alguns a base de perileno (KAUR, 2012). Os pigmentos inorgânicos são em sua maioria óxidos metálicos, que possuem excelente resistência ao intemperismo e alta estabilidade ao calor, fatores que favorecem a sua aplicação em tintas para telhado. Além disso, os pigmentos inorgânicos são

quimicamente inertes, podendo resistir a meios quimicamente agressivos e ainda manter a cor. De acordo com Fang *et al.* (2013) os pigmentos reflexivos podem ser:

-) Metais puros como alumínio (Al), prata (Ag) e cobre (Cu)
-) Metais com revestimentos de superfície (AlO(OH) no Al e Ag₂S na Ag)
-) Estruturas de multicamadas: TiO₂/Au/ TiO₂, silício em pó e metal revestido com partículas de microesferas ocas.

De acordo com Buxbaum & Pfaff (2005) e Jeevanandam *et al.* (2007), a refletância de um material ou pigmento particulado está relacionado com fatores como: tamanho médio da partícula, distribuição do tamanho de partícula, formato da partícula, porosidade da partícula, densidade de empacotamento, textura da superfície, composição química e comprimento de onda da radiação incidente.

No caso de pigmentos reflexivos dispersos em um revestimento, a refletividade ao NIR de uma partícula de pigmento depende do meio circundante, da sua distribuição na tinta, da sua quantidade, da concentração da resina e comprimento de onda de luz incidente (FANG *et al.*, 2013). A espessura da tinta é outro fator que afeta a refletância. Camadas espessas de tinta melhoram a refletância, pois aumentam a quantidade de partículas reflexivas sobre o substrato. Entretanto, é importante obter uma película de tinta com uma distribuição razoavelmente uniforme das partículas de pigmento na resina, observando parâmetros no processamento da tinta, tais como: o modo de mistura, o tempo e o número de rotações do equipamento de dispersão (FANG *et al.*, 2013; KAUR, 2012).

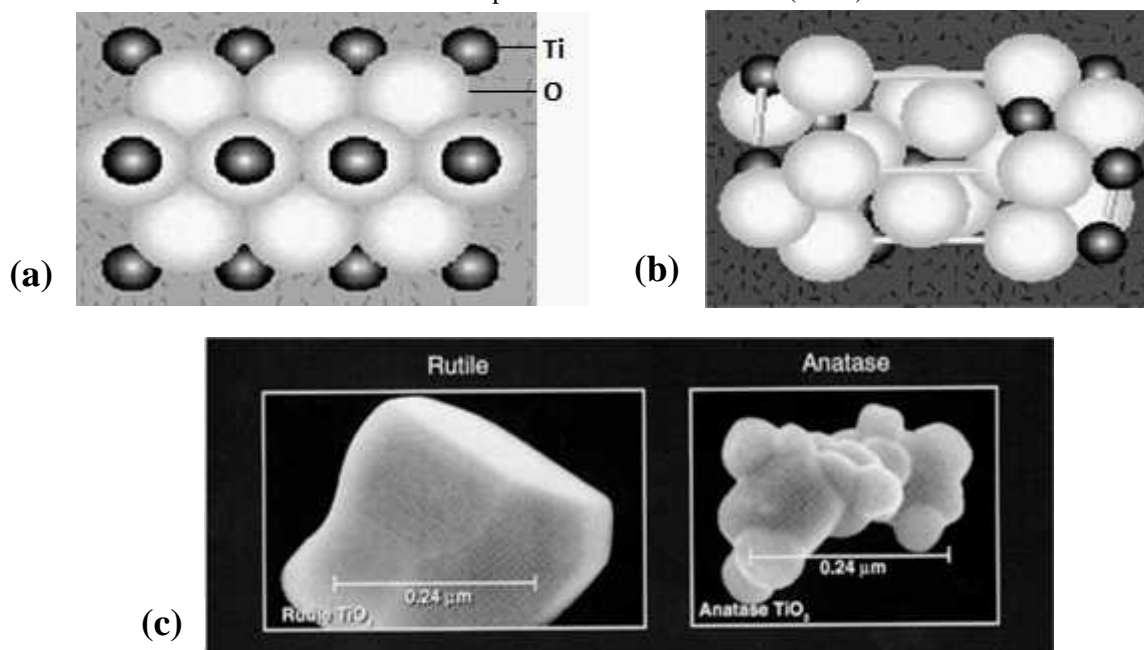
Fang *et al.* (2013) destacam que a quantidade de resina utilizada afeta a refletividade da radiação na região do NIR. Com o aumento da quantidade de resina, ocorre um aumento na refletância difusa da tinta, isso se deve à forte ação de capilaridade que há entre as partículas da resina, fazendo com que elas se fundam, ligando as partículas de pigmento em uma película contínua.

2.5.1 Pigmentos reflexivos a base de TiO₂

O dióxido de titânio (TiO₂) é um material polimorfo, existindo em três fases: rutilo (tetragonal), anatase (tetragonal) e bruquita (ortorrômbico). As três fases possuem elevado

índice de refração e grandes *band gaps*¹ quando comparado com os outros materiais. A fase bruquita é instável e possui baixo interesse comercial. A fase rutilo é formada em elevadas temperaturas (cerca de 900°C), enquanto que a fase anatase se forma em temperaturas mais baixas (cerca de 450°C), cujas estruturas cristalinas estão representadas na Figura 12 (COSTA *et al.*, 2006; KUMAR, VERMA & SINGLA, 2012).

Figura 12. Estrutura cristalina do dióxido de titânio (a) rutilo (b) e anatase. (c) Imagens obtidas com microscópio eletrônico de varredura (MEV)



FONTE: RAMIREZ, 2014

A fase anatase é usada para fotocatalise, devido à sua elevada fotorreatividade. Os cristais de rutilo apresentam uma estrutura mais compacta que o anatase o que explica diferentes propriedades entre as duas formas, particularmente o seu elevado índice de refração, maior estabilidade e alta densidade. Rutilo é conhecido por possuir efetivas propriedades de espalhamento de luz, sendo largamente utilizado como pigmento reflexivo em revestimentos (KUMAR, VERMA & SINGLA, 2012; RODRIGUES, 2007). Segundo Gao, Wu & Fan, (2014), os revestimentos reflexivos de dióxido de titânio encontram aplicações em produtos, tais como: em filtros ópticos, cosméticos, plásticos, produtos impressos, cerâmica, tintas industriais e tintas automotivas.

¹ *Band gap* ou banda proibida é a energia necessária para que um elétron passe da banda de valência para a banda de condução (CALLISTER, 2008).

Buxbaum & Pfaff (2005) e Assis & Almeida (2005) descrevem as propriedades físicas gerais dos principais pigmentos de dióxido de titânio, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades físicas gerais dos principais pigmentos de dióxido de titânio

Propriedade	Dióxido de titânio anatase (TiO₂)	Dióxido de titânio rutilo (TiO₂)
Aparência	Pó branco brilhante	Pó branco brilhante
Densidade (g/cm ³)	3,70 – 3,85	3,75 – 4,15
Índice de refração (500 nm)	2,55	2,71
Estrutura cristalina	Prisma tetragonal	Tetragonal
Absorção de óleo (g/100 g)	20 - 24	17 – 40
Tamanho médio de partícula (µm)	0,14 – 0,15	0,17 – 0,24
Área superficial (m ² /g)	10 - 14	7 - 30
Dureza Mohs	5,5	6,5 – 7,0
<i>Band gap</i> (eV)	3,29	3,05

FONTE: Buxbaum & Pfaff (2005) e Assis & Almeida (2005)

2.5.1.1 Processo de obtenção do TiO₂

2.5.1.1.1 Processo de Produção em Escala Industrial

As partículas unitárias de TiO₂ são obtidas pelos processos de sulfato ou cloreto a partir dos seus respectivos minérios: ilmenita, leucóxênio, rutilo e, mais recentemente, anatásio e perovskita (AMORIM NETO & ALMEIDA, 2010). A Figura 13 representa os processos de obtenção dos TiO₂ comerciais. No processo de sulfato são obtidos pigmentos com estruturas cristalinas rutilo e anatase, no qual o minério bruto de titânio reage com ácido sulfúrico, resultando no sulfato de titanila (TiOSO₄) que é hidrolisado, obtendo-se um óxido hidratado (TiO(OH)₂) que é calcinado para produzir o dióxido de titânio pigmentar. No processo de cloreto, o rutilo mineral ou minério refinado reagem com cloro gasoso em presença de coque (700 – 1200°C), formando o tetracloreto de titânio (TiCl₄) líquido. Após ser destilado, o TiCl₄ é oxidado na fase de vapor, formando o pigmento de TiO₂ rutilo (ASSIS & ALMEIDA, 2005; ABRAHÃO, 2013).

Figura 13. Processo de produção do TiO₂ comercial.



FONTE: RAMIREZ, 2014

Segundo Abrahão (2013), dependendo da aplicação, o pigmento TiO₂ de extrema pureza passa por tratamentos posteriores, visando melhorar a resistência ao intemperismo, resistência à luz e a capacidade do pigmento se dispersar em uma matriz. O tratamento superficial consiste no revestimento de compostos inorgânicos incolores de baixa solubilidade, como sílica e alumina, na superfície das partículas unitárias do pigmento. Esse processo reduz o desempenho óptico do pigmento na mesma proporção que diminui o teor de TiO₂.

De acordo com Farrokhpay (2004), a composição do revestimento do pigmento de TiO₂ afeta propriedades eletroquímicas, como potencial zeta² e ponto isoelétrico (IEP), além das propriedades reológicas como agregação e dispersão na matriz polimérica. Além disso, os revestimentos inorgânicos podem duplicar a área superficial do pigmento puro (entre 6 e 9 m²/g) devido ao aumento da rugosidade da superfície. Após o revestimento inorgânico ser aplicado, o pigmento pode ser recoberto com um revestimento orgânico, como um poliol ou uma amina, para modificar as propriedades de dispersão.

Segundo Abrahão (2013), os tratamentos superficiais no TiO₂ criam uma interface diferente entre a partícula sólida do pigmento e o meio ao seu redor, mudando as

² O potencial zeta é uma medida da magnitude da repulsão/atração eletrostática ou de carga entre partículas. É usada para prever a estabilidade de suspensões coloidais.

propriedades de superfície como energia livre e área superficial. A eficiência desses tratamentos depende da sua composição e do método de aplicação, podendo resultar num revestimento tanto denso como poroso. A resistência ao intemperismo e a capacidade de dispersão do pigmento são controlados usando revestimentos com diferentes densidades e porosidades.

As partículas de dióxido de titânio fornecidas pela Dupont, atualmente Chemours, passam por tratamentos superficiais com sílica ou zircônio, alumina (Al_2O_3) e material orgânico (Figura 14), melhorando propriedades de dispersão, durabilidade e umectação (RAMIREZ, 2014).

Figura 14. Tratamentos superficiais dos TiO_2 R902 e R706 fornecidos pela DuPont



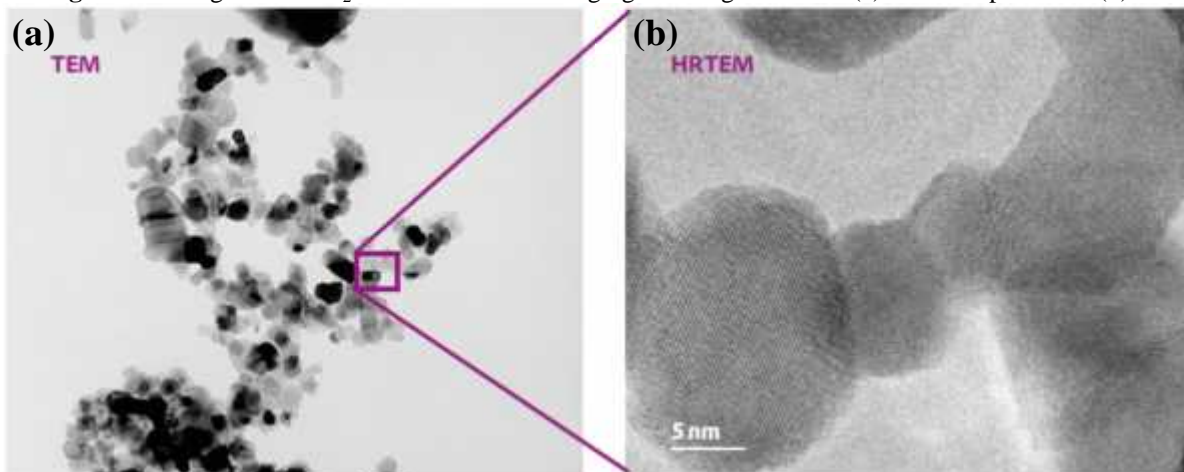
FONTE: RAMIREZ, 2014

2.5.1.1.2 Processo de Produção em Escala Industrial de TiO_2 nanométrico

Durante os experimentos foi utilizado o TiO_2 P25 fornecido pela Evonik, caracterizado por possuir partículas primárias com tamanho médio entre 14 e 21 nm, conforme ilustrado na Figura 15. Segundo a Evonik (2015), para obtenção do TiO_2 P25 é utilizado tetracloreto de titânio (TiCl_4) como matéria-prima. O TiCl_4 , líquido de alta pureza, é vaporizado e misturado com ar e hidrogênio. Os gases reagem em temperaturas elevadas (1000 a 2400°C) em um queimador, formando partículas nanométricas de dióxido de titânio puro de acordo com a Equação 9:



Figura 15. Imagens do TiO₂ P25 descrevendo os agregados e aglomerados (a) e cristais primários (b)



FONTE: EVONIK, 2015

2.5.2 Fatores que afetam a capacidade de refletância do TiO₂

Segundo Abrahão (2013), a capacidade de espalhar a radiação solar do TiO₂ é altamente influenciada por diferentes fatores, incluindo tamanho de partícula, estrutura cristalina, índice de refração da matriz ou do meio ao seu redor e o grau de dispersão das partículas de TiO₂.

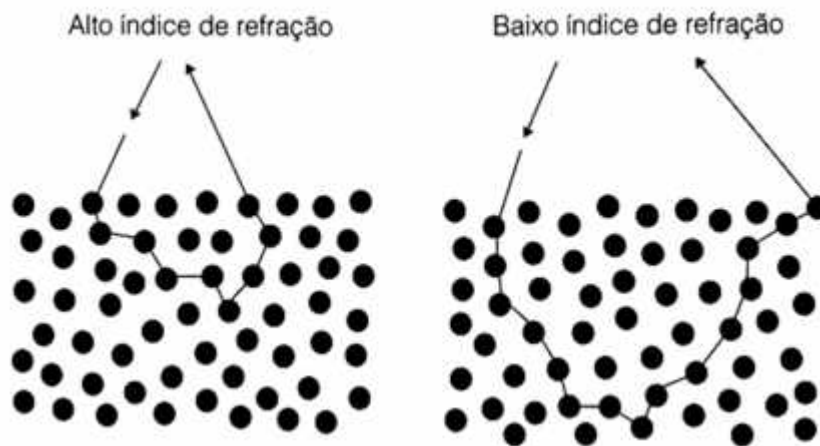
2.5.2.1 Índice de refração

Os índices de refração do TiO₂ rutilo e anatase são relativamente elevados, conforme mostrado na Tabela 1 (pág. 33), sendo maiores que o índice de refração do diamante ($n = 2,42$). O índice de refração real³ (n) é definido por Callister (2008) como sendo a razão entre a velocidade da luz no vácuo (c) e a luz no meio (v), representado através da Equação 10. A refletância difusa é sensível ao valor do índice de refração e materiais com elevado índice de refração são normalmente bons refletores. Em pigmentos quimicamente diferentes, tem se observado que quanto maior o índice de refração maior a refletância na região do NIR (KAUR, 2012; JEEVANANDAM *et al.*, 2007). Assis & Almeida (2005) demonstram na Figura 16 o efeito do espalhamento da radiação através de partículas de pigmento com diferentes índices de refração, quanto maior o índice de refração, maior o ângulo de deflexão, diminuindo assim a possibilidade da radiação atingir o substrato.

³ Os índices de refração n e de absorção k de um material, que juntos são chamados de constantes ópticas, são os parâmetros que determinam a interação entre a luz e o material numa interface descontínua. Eles são as partes real e imaginária do índice de refração complexo ($\tilde{n}=n+ik$) (TRASFERETTI & DAVANZO, 2001).

$$n = \frac{c}{v} \quad (10)$$

Figura 16. Reflexão da radiação a partir de pigmentos com diferentes índices de refração



FONTE: ASSIS & ALMEIDA, 2005

O grau de refração da luz pode ser determinado pela diferença entre n do pigmento e do meio. A equação de Fresnel (Equação 11) mostra que, para um feixe de luz colimado com incidência normal à superfície, quanto maior for a diferença entre os índices de refração do pigmento e da resina, maior é a capacidade de espalhamento da luz incidente pelo pigmento (CONCEIÇÃO, 2006; J. SONG *et al.*, 2014).

$$R = \frac{(n_1 - n_0)^2}{(n_1 + n_0)^2} \quad (11)$$

Onde:

R – Refletância

n_1 – índice de refração do pigmento

n_0 – índice de refração do meio (em torno de 1,5 para a maioria das resinas)

O alto índice de refração dos cristais de rutilo proporciona maior poder de opacidade e uma estabilidade exterior superior, sendo essa a principal razão para o seu uso preferencial em relação à anatase. A fase anatase é usada somente em aplicações especiais, em que há interesse na sua tonalidade azulada, na sua capacidade de agir como branqueador óptico ou na sua baixa abrasividade (BUXBAUM & PFAFF, 2005; ASSIS & ALMEIDA, 2005).

2.5.2.2 Tamanho de partícula

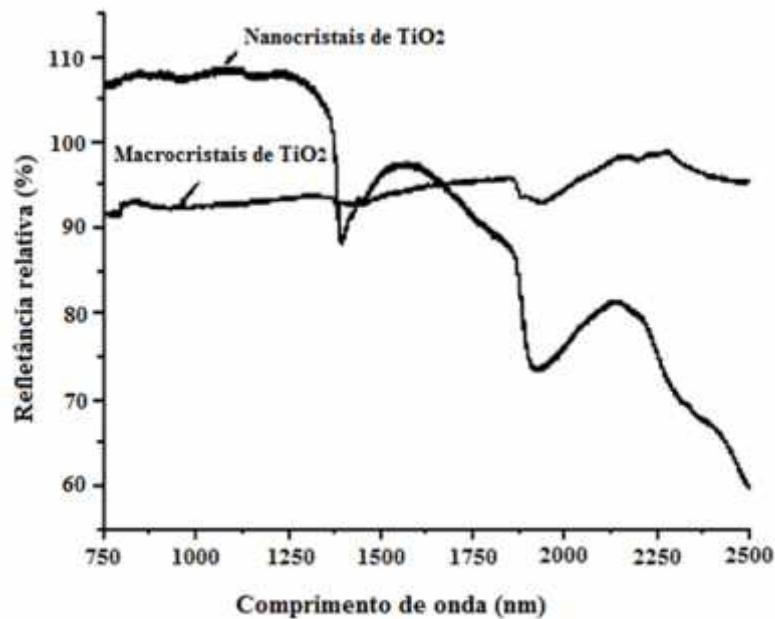
Os autores Buxbaum & Pfaff (2005) descrevem que capacidade de espalhamento da luz depende do tamanho das partículas, e para TiO_2 o máximo espalhamento da luz visível ocorre num tamanho de partícula de $0,25 \mu\text{m}$ (teoria de Mie). A capacidade espalhamento também depende do comprimento de onda; partículas de pigmento de TiO_2 menores espalham mais fortemente a luz visível de comprimentos de onda mais curtos e, portanto, apresentam um ligeiro tom azulado, enquanto as partículas maiores exibem um tom mais amarelado.

De acordo com Brady & Wake (1992), os pigmentos com maior tamanho de partícula refletem efetivamente os comprimentos de onda mais longos da região do NIR. Um pigmento de dióxido de titânio rutilo comercial, com um tamanho de partícula variando de 200 a 300 nm, reflete bem os comprimentos de onda entre 400 e 1700 nm, com um pico de reflexão em 500 nm. Já o dióxido de titânio com um tamanho médio de partícula de $10 \mu\text{m}$, reflete eficientemente entre 800 e 2300 nm, mas possui baixa refletância entre 400 e 800 nm.

Por outro lado, alguns autores citam a elevada refletância do dióxido de titânio de tamanho nanométrico. Segundo Fang *et al.* (2013) pigmentos em escala nanométrica melhoram significativamente as propriedades de várias tintas, incluindo resistência ao risco, proteção ao UV e propriedade antibacteriana. Devido à morfologia controlada, à elevada área superficial em relação ao volume e à elevada pureza, as nanopartículas de TiO_2 são potenciais candidatos para o uso como pigmentos reflexivos. Além disso, as nanopartículas de TiO_2 rutilo poderiam reforçar e aumentar a resistência ao UV da tinta de látex acrílico.

Em estudo realizado por Jeevanandam *et al.* (2007) com dióxido de titânio (diferentes tamanhos de cristal) foi mostrado que o pigmento nanocristalino apresenta maior refletância relativa no NIR (750 – 1400 nm) que o seu contratipo macrocristalino, conforme representado na Figura 17. Os nanocristais apresentam maior área superficial que os macrocristais, o que resulta num maior espalhamento da radiação solar.

Figura 17. Refletância relativa de pigmentos de TiO₂ com diferentes tamanho de cristais; refletância do PTFE (padrão) em torno de 100%.



FONTE: Adaptado de JEEVANANDAM *et al.*, 2007

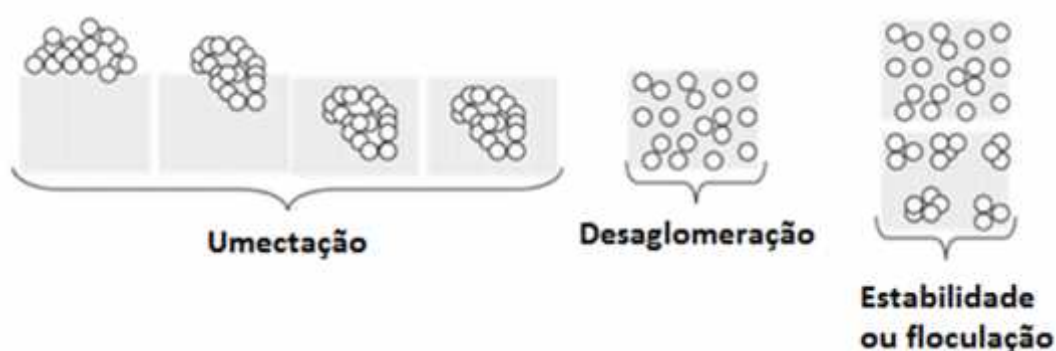
2.5.2.3 Dispersão das partículas de TiO₂

A completa dispersão e quebra dos agregados do pigmento em tintas base água é crucial para obter uma tinta com boas propriedades. De acordo com Farrokhpay (2009), dispersão ineficiente das partículas de pigmento afeta propriedades como: brilho, opacidade, poder tintorial, uniformidade da cor e a estabilidade da tinta durante a estocagem. O processo de dispersão dos pigmentos em um meio líquido ocorre em três etapas: umectação, desaglomeração ou ruptura mecânica e estabilização.

-) **Umectação:** Durante a umectação os agregados de pigmentos são umedecidos e o ar absorvido na superfície do pigmento é substituído pela resina polimérica.
-) **Desaglomeração ou ruptura mecânica:** Os aglomerados umedecidos passam pela etapa de ruptura mecânica, onde são quebrados em agregados menores ou partículas primárias através de forças mecânicas oriundas de moinhos, discos dispersores, etc. (KOBAYASHI, 1996).
-) **Estabilização:** Os pequenos agregados tendem a flocular com a colisão das partículas. Entretanto, para manter os aglomerados separados é necessária a introdução de uma força repulsiva entre as partículas de forma que a sua separação seja energeticamente favorável (ABRAHÃO, 2013; KOBAYASHI, 1996).

Essas etapas são ilustradas na Figura 18.

Figura 18. Dispersão de pigmento em meio líquido



FONTE: Adaptado de ABRAHÃO, 2013

Segundo os autores Brown, Carr & Taylor (1997) e Fang *et al.* (2013), uma boa dispersão do pigmento permite que haja uma distribuição uniforme das partículas primária ou agregado de TiO_2 no filme da tinta, resultando no eficiente espalhamento da radiação solar.

2.6 Tintas Imobiliárias

Tinta é definida pelos autores Furtado (2010) e Fazenda & Diniz (2005) como sendo qualquer composição líquida, pastosa ou em pó constituída por um ou mais pigmentos dispersos em uma resina polimérica. Quando a tinta é aplicada sobre uma superfície forma um filme aderente com a finalidade de colorir, proteger ou embelezar o substrato. Segundo Cunha (2011), nos dias atuais a utilização de tintas vai muito além do apelo estético. Com o avanço tecnológico e o desenvolvimento de novas matérias-primas, as tintas ganharam aplicações inovadoras, como impermeabilizante, autolimpante, resistência à abrasão, ao crescimento de fungos, antiestáticas, conforto térmico, etc.

De acordo com Abrafati (2016), o seguimento de tintas se divide em: tintas imobiliárias, tintas automotivas, tintas de repintura automotiva e tintas para indústria em geral. As tintas imobiliárias, também chamadas de arquitetônica, decorativa ou para construção civil, representaram 80,3% do volume total produzido no Brasil em 2015, o que representa 63% do faturamento. A Figura 19 representa o volume de tinta produzida em 2015 no Brasil.

Figura 19. Volume da produção dos segmentos de tintas no Brasil em 2015

FONTE: ABRAFATI (2016)

2.6.1 Matérias-primas

As tintas comerciais são constituídas basicamente das seguintes matérias-primas: resina, pigmentos, solventes e aditivos, conforme representado na Figura 20. A proporção das matérias-primas varia conforme o tipo de revestimento e a sua aplicação.

Figura 20. Exemplo de composição básica de tintas à base solvente e base água

FONTE: IKEMATSU, 2007

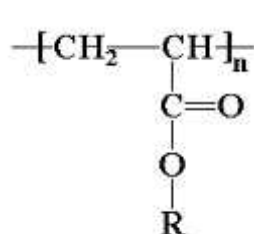
2.6.2 Resinas

As resinas são constituídas de polímeros sintéticos de alto peso molecular que formam a película da tinta e ligam ou aglomeram os pigmentos, conferindo-lhe as principais características físicas e químicas, tais como: brilho, impermeabilidade,

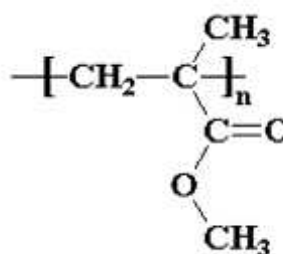
aderência, dureza, flexibilidade, resistência a agentes químicos e físicos, etc. A resina também dá nome ao tipo de tinta usado (YAMANAKA *et al.*, 2008; CARDOSO, 2013).

Segundo Yamanaka *et al.* (2008), as resinas de maior utilização são as alquídicas, epóxi, poliuretânicas, acrílicas, poliéster e vinílicas. As resinas acrílicas, de interesse nesse trabalho, resultam da polimerização de ésteres dos ácidos acrílicos e metacrilatos, cujas unidades monoméricas estão representadas na Figura 21. Podem ser comercializadas na forma termoplástica, as mais comuns, ou termoestáveis, podendo ser base água ou base solvente (FURTADO, 2010).

Figura 21. Unidades monoméricas que formam a resina acrílica.



Acrilato



Metacrilato de metila

Fonte: FURTADO, 2010, pag. 53

2.6.3 Pigmentos

Os pigmentos são definidos por Anghinetti (2012) como sendo substâncias sólidas, finamente divididas, com tamanhos entre 0,05 a 5 μm , sendo insolúveis ao meio (resina e solvente). A principal finalidade dos pigmentos é de conferir cor à tinta, além de opacidade, durabilidade, resistência química e mecânica, propriedades anticorrosivas, entre outras.

Segundo Furtado (2010), o comportamento dos pigmentos, bem como as propriedades conferidas à tinta, dependem do tamanho e formato das partículas do sólido. Os pigmentos se encontram na forma esferoidal, lamelar, acicular⁴ ou fibra. O tamanho e o formato afetam propriedades como viscosidade, poder de cobertura, brilho e na porosidade da película da tinta. Os pigmentos podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos. Assis & Almeida (2005) classificam ainda os pigmentos inorgânicos em cargas e pigmentos verdadeiros.

⁴ Acicular – formato de agulha

Nesse trabalho foram utilizados diferentes *grades* do dióxido de titânio, cujas informações estão descritas no item 3.1.2.

2.6.3.1 Concentração volumétrica de pigmento (PVC)

Segundo Kairalla & Machado (2005), a concentração volumétrica de pigmento (PVC, do inglês *pigment volume concentration*) é um dos principais parâmetros na indústria de tintas, podendo ser definido matematicamente como a razão entre a fração volumétrica do pigmento e o volume total de sólidos do filme seco, conforme mostrado na Equação 12.

$$P = \frac{V_p}{V_p + V_v} \times 1 \quad (12)$$

Onde:

V_p = Volume de pigmento (cm³)

V_v = Volume de veículo sólido (cm³)

As tintas podem ser classificadas quanto ao tipo de acabamento da tinta de acordo com o PVC, conforme apresentado na Tabela 2.

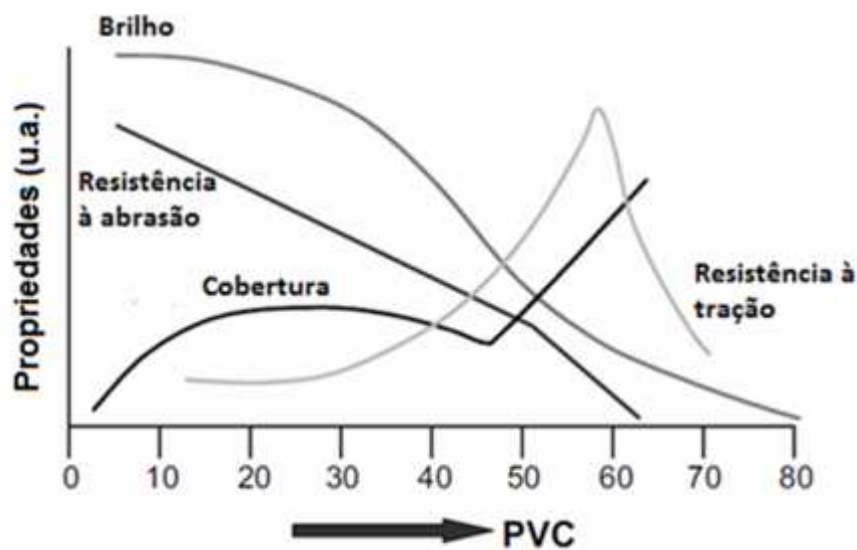
Tabela 2. Tipo de acabamento da tinta em função do PVC

Tipo de acabamento	PVC (%)
Alto brilho	10 – 15
Semibrilho	15 – 30
Acetinado	30 – 35
Fosco	35 - 45

FONTE: IKEMATSU, 2007

De acordo com Furtado (2010), uma tinta com baixo valor de PVC indica que o teor de pigmento é pequeno em relação ao de resina, dessa forma a resina envolve completamente as partículas de pigmento. A película é impermeável, lisa e brilhante, refletindo bem a radiação incidente. Já em tintas com elevado PVC, o volume de pigmento é grande em relação ao de resina, formando uma película opaca e permeável à água e a outros agentes corrosivos e, não reflete bem a radiação incidente. Tiarks *et al.* (2003) destaca na Figura 22 a variação das principais propriedades de aplicação em relação ao PVC da tinta.

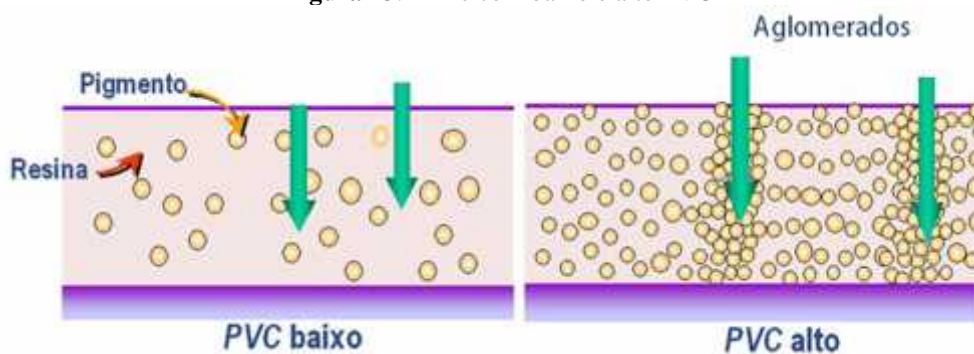
Figura 22. Dependência das propriedades de aplicação com o PVC da tinta



FONTE: Adaptado de TIARKS *et al.*, 2003

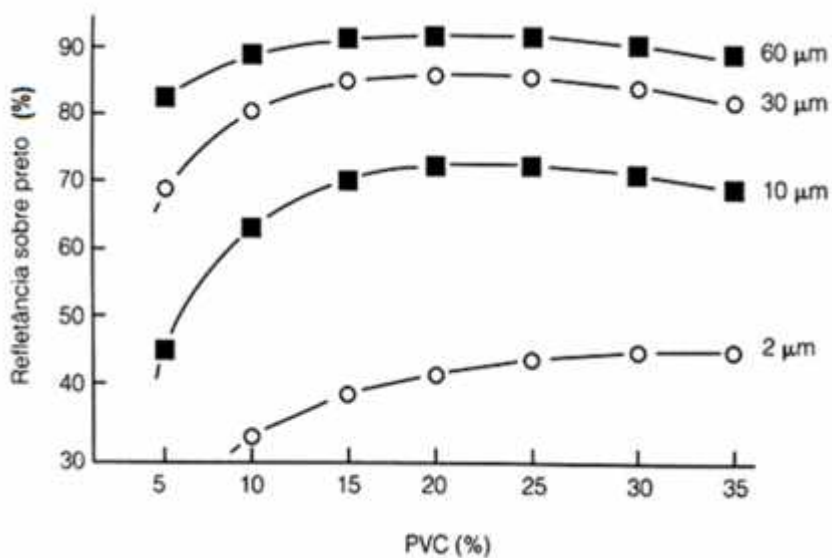
De acordo com Ikematsu (2007), em tintas formuladas com elevado PVC pode ocorrer a aglomeração dos pigmentos, conforme representado na Figura 23.

Figura 23. Filme com baixo e alto PVC



Fonte: Adaptado de IKEMATSU, 2007

Para Assis & Almeida (2005), a eficiência do espalhamento da radiação está diretamente ligada com o PVC da tinta e com a espessura do filme, conforme demonstrado na Figura 24. Conforme se aumenta a espessura do filme ocorre um aumento proporcional da refletância. O valor máximo de refletância é obtido com teores de PVC entre 20 e 25%.

Figura 24. Variação da refletância com PVC em função da espessura do filme

FONTE: ASSIS & ALMEIDA, 2005

2.6.4 Cargas

As cargas, também chamadas de pigmentos inertes, extensores ou *fillers*, são compostos inorgânicos finamente moídos, com baixo poder de cobertura, que são adicionados juntamente com os pigmentos, visando melhorar propriedades da película de tinta e baratear o produto (FURTADO, 2010). De acordo com Karaka & Çelik, (2012), as propriedades físico-químicas das cargas como absorção de óleo, tamanho e formato de partícula e potencial zeta causam efeito tanto na sua interação com outras matérias-primas, como no seu desempenho nas propriedades da tinta.

Segundo Ciullo (1996), além de baratear o produto final, as cargas são escolhidas visando melhorar a estabilidade do revestimento, a reologia, as propriedades de aplicação e as características do filme seco. Cargas lamelares, como talco e mica, são utilizadas para manter a dispersão estável durante o armazenamento, além de melhorar a durabilidade do filme. Por outro lado, cargas precipitadas, como sílica e silicatos, formam partículas ultrafinas que podem ser usadas para controlar as propriedades reológicas, importantes na aplicação do revestimento, além de afetarem o brilho da película de tinta.

Cargas com partículas muito finas ($<1 \mu\text{m}$) são apropriadas para serem usadas como extensores de pigmentos. O dióxido de titânio é o principal pigmento estendido em revestimentos. Quando o tamanho de partícula do extensor é similar ao do pigmento (0,2 a 0,3 μm) ele é capaz de separar de modo eficaz as partículas individuais de TiO_2 ,

proporcionando um espaçamento adequado entre as partículas e, dessa forma, maximizando o seu efeito de opacidade (CIULLO, 1996). Para Castro (2009), as cargas, quando misturadas com uma resina orgânica, formam um filme quase transparente, com quase nenhuma reflexão da luz. Isso ocorre devido aos índices de refração similares das cargas ($n = 1,4$ a $1,7$) e da resina ($n = 1,5$).

Rothon (1999) classifica a produção das cargas a partir de fontes minerais em dois métodos: direto e sintético. No método direto, a carga é extraída diretamente do minério de alta qualidade, sendo mais barato que o sintético, entretanto, isto resulta num produto de menor pureza e partícula com tamanhos e formas irregulares. No método sintético, as principais cargas são obtidas pelo processo de precipitação, produzindo partículas ultrafinas e de elevada pureza.

2.6.4.1 Carbonato de Cálcio (CaCO_3)

Segundo Castro (2009), na indústria de tintas é comum o uso como carga, tanto do carbonato de cálcio natural (GCC, do inglês *ground calcium carbonate*) como do carbonato de cálcio precipitado (PCC, do inglês *precipitated calcium carbonate*). O GCC melhora a resistência à abrasão do filme, no entanto, aumenta a sua rigidez. O PCC é uma carga branca, de baixa granulometria e elevado poder de cobertura quando comparado com outras cargas e se caracteriza por ser muito porosa e ter elevada absorção de óleo, o que demanda maior quantidade de resina, além de diminuir a resistência à abrasão e tornar a tinta fosca. Quando empregado em tintas, o PCC substitui parcialmente os pigmentos de cobertura, como o TiO_2 , reduzindo o custo da formulação.

No presente estudo foi usado somente o PCC nas formulações das tintas.

2.6.5 Solventes

Os solventes são definidos por Natalense *et al.* (2005) e Furtado (2010) como sendo líquidos usados para dissolver ou solubilizar a resina e manter todos os componentes numa mistura homogênea. Além disso, proporcionam uma viscosidade adequada para cada forma de aplicação da tinta (rolo, pistola), afetando propriedades de escoamento, tempo de secagem e brilho da película.

Os solventes são pequenas moléculas, de natureza predominantemente orgânica, sendo a água o único solvente inorgânico usado na fabricação de tintas. Segundo Natalense *et al.* (2005), os solventes orgânicos podem ser classificados de acordo com a sua natureza química como:

-) Hidrocarbonetos: alifáticos (hexano, heptano, ciclohexano, aguarrás), aromáticos (xileno, tolueno) e terpênicos⁵ (terebentina);
-) Solventes oxigenados: álcool (metanol, etanol, isopropanol, etc.), éster (acetato de etila, acetato de isopropila, acetato de n-butila, etc.), éter glicólico, cetona (propanona, metiletilcetona, etc.);
-) Solventes clorados (cloreto de metileno, tricloroetileno, percloroetileno);
-) Outros: éter, nitroparafina.

Na indústria de tintas dificilmente se utiliza um único solvente, mas sim uma mistura deles que atuam de forma eficiente e econômica. No entanto, o balanço inadequado de solvente e soluto (resina) pode acarretar em vários problemas na aplicação da tinta, tais como: perda de adesão, bolhas, efeito “casca de laranja”, formação de *overspray*⁶, escoamento e modificações no tempo de secagem (FURTADO, 2010; CARDOSO, 2013). Segundo Furtado (2010), os solventes podem ser classificados em três categorias funcionais:

-) **Solventes verdadeiros ou ativos:** são capazes de interagir com a resina, provocando o seu encharcamento e dispersão ou dissolução.
-) **Solvente latentes ou auxiliares:** não dissolvem bem a resina, contudo, quando misturados aos solventes verdadeiros ajudam a regular a velocidade de evaporação da mistura e até a melhorar as características da película aplicada.
-) **Diluentes:** permitem a redução da viscosidade da dispersão a baixos custos.

Natalense *et al.* (2005) e Cardoso (2013) ressaltam que devido ao maior apelo ambiental, os países desenvolvidos vêm criando legislações que limitam o uso de solventes

⁵ Os hidrocarbonetos terpênicos possuem a fórmula molecular $(C_5H_8)_n$. Os solventes terpênicos mais importantes são obtidos de pinheiros e são conhecidos como óleo terebentina, dando solvência às graxas, óleos e resinas hidrocarnônicas (NATALENSE *et al.*, 2005).

⁶ No *overspray*, ou sobreaplicação, a pintura fica com aparência pulverulenta e irregular, aparecendo áreas sombreadas, com descoloração reforçada, contrastando com as áreas próximas (FURTADO, 2010).

orgânicos devido às emissões de Compostos Orgânicos Voláteis (VOCs, do inglês *Volatile organic compounds*). Essas restrições dão incentivo para o desenvolvimento de tintas com baixo VOC's, como as tintas em pós e a base de água.

2.6.6 Aditivos

Os aditivos são adicionados à tinta em quantidades relativamente pequenas (em torno de 5%), mas afetam significativamente o processo de manufatura, estabilidade, aplicabilidade, qualidade e aspecto do filme aplicado (ROCHA *et al.*, 2005). Segundo Lima (2012), na maioria dos casos os aditivos proporcionam à tinta propriedades como: brilho, estabilidade da cor, adesão ao substrato ou suavidade da superfície do filme. Rocha *et al.* (2005) divide os aditivos por função em quatro grupos:

- a) Aditivos de cinética: secantes, catalisadores, anti-peles.
- b) Aditivos de reologia: espessante, antiescorrimento.
- c) Aditivos de processo: surfactantes, umectantes e dispersantes, antiespumantes, nivelantes.
- d) Aditivos de preservação: biocidas, estabilizantes de ultravioleta.

A Tabela 3 relaciona alguns aditivos com a função respectiva.

Tabela 3. Principais aditivos e sua respectiva função.

Aditivo	Função
Fotoiniciadores	Formação de radicais livres quando submetidos à ação da radiação UV iniciando a cura de tintas
Secantes	Catalisadores da secagem oxidativa de resinas alquídicas e óleos vegetais polimerizados
Agentes reológicos	Modificam a reologia das tintas (aquosas e sintéticas) para se conseguir nivelamento, diminuição do escorrimento, etc.
Inibidores de corrosão	Conferem propriedades anticorrosivas ao revestimento
Dispersantes	Melhoram a dispersão dos pigmentos na tinta
Umectante	Nos sistemas aquosos aumentam a molhabilidade de cargas e pigmentos, facilitando a sua dispersão.
Bactericidas	Evitam a degradação do filme da tinta devida à ação de bactérias, fungos e algas.
Coalescentes	Facilitam a formação de um filme contínuo na secagem de tintas base água unindo as partículas do látex.

FONTE: YAMANAKA *et al.*, 2008

Neste trabalho foi avaliado o impacto de diferentes pigmentos de TiO_2 nas propriedades ópticas e reológicas das tintas. Quatro tipos de pigmento de TiO_2 e uma carga inerte (CaCO_3) foram caracterizados quanto a sua morfologia (tamanho e formato de partícula, área superficial, estrutura cristalina e tamanho de cristal), absorção de óleo e capacidade de refletância da radiação solar. Tintas base água foram formuladas com diferentes teores de TiO_2 e CaCO_3 , as quais foram submetidas à avaliação de viscosidade, espessura do filme e diferentes propriedades ópticas (cor, brilho, poder de cobertura, refletância à radiação solar).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo serão descritos os pigmentos e a carga utilizados, os ingredientes das formulações das tintas, a produção das tintas brancas base água para aplicação em telhado e a preparação dos substratos. Nas tintas produzidas foi utilizada resina acrílica estirenada à base de água, também denominado látex acrílico, com características específicas para aplicação em substratos para telhado.

3.1 Matérias-primas

A tinta foi formulada com baixo teor de compostos orgânicos voláteis (VOC's) devido ao uso de água como solvente principal. As tintas formuladas mantiveram a mesma composição básica, variando-se os teores de pigmento branco (TiO_2) e carga (CaCO_3). Os principais ingredientes usados na formulação das tintas foram: resina, pigmento/carga, solvente e aditivos.

3.1.1 Resina

Resina acrílica estirenada dispersa em água com teor de sólidos de 50%, caracterizando-se pela ótima lavabilidade, ótimo brilho e durabilidade, além da boa capacidade de dispersar pigmentos. Fornecida pela empresa Águia Química sob a referência AQ – 1607 (ÁGUIA QUÍMICA, 2011).

3.1.2 Pigmentos/Carga

Foram utilizados quatro tipos de pigmento TiO_2 e um CaCO_3 precipitado como carga, sendo eles:

-) **TiO₂ R902+** é fornecido pela DuPont (atualmente Chemours) com a marca “Ti Pure” e possui estrutura cristalina rutilo, produzido pelo processo cloreto e indicado para tintas tanto para aplicações interiores como exteriores. Caracteriza-se pela excelente resistência à calcinação, poder de cobertura, brilho e capacidade de dispersão (DUPONT, 2006). As principais propriedades físicas do TiO_2 R902 estão descritas na Tabela 4 (pág. 52).
-) **TiO₂ R706** é fornecido pela DuPont, sendo muito similar ao R902, conforme características descritas na Tabela 4 (pág. 52). A principal distinção entre os *grades*

de TiO_2 da DuPont está no tamanho médio de partícula que é menor no R706. O tamanho médio de partícula do R-706 ($0,360 \mu\text{m}$) se aproxima do ideal para melhor espalhamento de luz. Além disso, essa característica faz com que o R706 espalhe a luz azul de forma mais eficiente do que tipos com maior tamanho de partícula e, por isso, possui uma subtonalidade mais azul, conferindo um tingimento mais claro e brilhante (DUPONT, 2007a).

- J) **TiO_2 P25** é fornecido pela Evonik com a marca “Aeroxide” e sua estrutura cristalina é constituída de 80% pela fase anatase e 20% rutilo, sendo caracterizado por ser formado por nanopartículas com um diâmetro aproximado de 21 nm e uma área superficial média de $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Esse *grade* de dióxido de titânio é aplicado como catalisador, componente ativo para reações fotocatalíticas e estabilizador de calor para a borracha de silicone. Destaca-se pela capacidade de melhorar as propriedades de envelhecimento em alta temperatura (200°C) do silicone e por atuar positivamente na proteção contra a flamabilidade (EVONIK, 2015). As principais propriedades físicas do TiO_2 P25 estão descritas na Tabela 4 (pág. 52). Nesse trabalho será avaliada a possibilidade do TiO_2 P25 ser usado como pigmento reflexivo, devido ao seu tamanho nanométrico, conforme indicado pelos autores Fang *et al.* (2013) e Jeevanandam *et al.* (2007).
- J) **TiO_2 P25T** é o TiO_2 P25 fornecido pela Evonik após passar por tratamento térmico. O TiO_2 P25 foi calcinado em mufla durante 4 h à 900°C , adaptando-se às metodologias usadas pelos autores Kumar, Verma & Singla (2012) e Duvarci & Çiftçio lu (2012). O tratamento térmico tem como objetivo alterar a estrutura cristalina da fase anatase para rutilo e avaliar o seu efeito nas propriedades ópticas das tintas produzidas.
- J) **CaCO_3 precipitado (PCC)** é fornecido pela Minérios Ouro Branco. É um pó branco, fino, insolúvel, poroso e de alta absorção de óleo.

Tabela 4. Propriedades físicas dos dióxidos de titânio R902 e R706 da DuPont (atualmente Chemours) e o P25 da Evonik.

Propriedade	TiO ₂ R902	TiO ₂ R706	TiO ₂ P25
Estrutura Cristalina	Rutilo	Rutilo	Rutilo/ Anatase (20/80)
Teor de TiO ₂ , %	Mín. 93	Mín. 93	Mín. 99,5
Teor de Alumina, %	4,3	2,5	-
Teor de Sílica, %	1,4	3,0	-
Tratamento orgânico	Sim	Sim	-
Densidade específica, g/cm ³	4,0	4,0	4,0
Densidade aparente, g/cm ³	-	-	0,13
Cor, CIE (L*)	99,6	99,4	-
Tamanho médio de partícula, µm	0,405	0,360	0,021
Absorção de óleo (g/100 g)	16,2	13,9	-
Área superficial (m ² /g)	-	-	50±15

Fonte: Chemours, 2015; EVONIK, 2015

3.1.3 Solvente

Foi utilizada água deionizada como solvente.

3.1.4 Aditivos

Os seguintes aditivos foram utilizados na formulação de tintas:

-) **Dispersante** – Foi utilizado o Disperbyk-2015 (copolímero acrilato estruturado com grupos afínicos do pigmento), fornecido pela empresa BYK Additives & Instruments, e causa a desfloculação de pigmentos através de impedimento estérico. É indicado somente para tintas base água (BYK ADDITIVES AND INSTRUMENTS, 2008b).
-) **Antiespumante** – Foi utilizado o Antarol TS 709, fornecido pela empresa Brachemical, sendo indicada para tintas arquitetônicas base água (EMERALD PERFORMANCE MATERIAL, 2008).
-) **Coalescente** – O acetato de etilglicol é um líquido límpido, parcialmente solúvel em água e completamente miscível com a maioria dos solventes orgânicos, sendo fornecido pela empresa Águia Química Ltda
-) **Espessante** - ACRY SOL RM-6000 é um modificador de reologia uretano não iônico, fornecido pela empresa DOW (DOW, 2004).

-) **Amoníaco** – Usado hidróxido de amônia para ajuste do pH.
-) **Surfactante não iônico** – Foi empregado o BYK 348, um poliéter siloxano modificado indicado para tintas base água, fornecido pela empresa BYK Additives & Instruments (BYK ADDITIVES AND INSTRUMENTS, 2008a).
-) **Nitrato de sódio** foi adquirido da empresa Vetec e possui propriedades antimicrobianas, ajudando na conservação da tinta.

3.2 Preparação das tintas brancas

A preparação das tintas e dispersão dos pigmentos foi realizada em um dispersor da marca DISPERMAT modelo N1 (VMA-Getzmann GMBH of Reichshof, Alemanha) com disco tipo *cowless* acoplado e um reator encamisado com capacidade de 400 mL (Figura 25). O *cowless* ou dispersor de alta velocidade é um disco serrado com bordas alternadas montado em um eixo de alta rotação (KAIRALLA *et al.*, 2005).

Figura 25. Preparação das tintas: (a) dispersor; (b) reator e disco *cowless* e (c) reator encamisado.



FONTE: COSER, 2014

A formulação usada foi baseada em orientação de Diniz (2005, pág. 631) para revestimento de acabamento acrílico/estireno semibrilho branco (classificação *premium*). A Tabela 5 apresenta a formulação básica usada, onde foi variado o tipo de pigmento e/ou carga e mantido o teor (carga + pigmento) em 20% para todas as formulações. As formulações com TiO_2 e CaCO_3 possuem PVC entre 22 e 28%, calculado com a Equação 12 (pág. 43), podendo ser classificados como acabamento do tipo semibrilho conforme classificação apresentada na Tabela 2 (pág. 43).

Tabela 5. Formulação básica utilizada nas tintas

Componentes	Tinta comum (%)
Resina	40,00
Pigmento/Carga	20,00
Água	33,70
Coalescente	4,00
Nitrato de sódio	0,10
Dispersante	0,40
Antiespumante	0,60
Espessante	0,80
Amoníaco	0,25
Surfactante não iônico	0,15
TOTAL	100,00%

FONTE: Adaptado de Diniz (2005)

Durante os experimentos foram avaliados revestimentos contendo 4 tipos de dióxido de titânio (TiO_2) e um tipo de carga (CaCO_3). Na Tabela 6 estão descritos a nomenclatura dos pigmentos/carga e das amostras de tintas produzidas, bem como o teor de carga e pigmento usado em cada formulação. Inicialmente foram produzidas amostras com os pigmentos de TiO_2 (R902, R706, P25) com a carga talco, entretanto os ensaios foram abortados devido à sedimentação irreversível da carga e do pigmento. Durante a produção da tinta T-5%P25 observou-se o forte efeito espessante do TiO_2 P25, o que limitou o seu uso em apenas 5%.

A preparação das tintas iniciou-se com a dispersão do pigmento e da carga. Foram pesados e adicionados ao reator os seguintes componentes: pigmento/carga, dispersante, nitrato de sódio e água. Os ingredientes foram submetidos à elevada agitação por 25 min, até ocorrer a dispersão das partículas sólidas, conforme a recomendação de Kairalla *et al.* (2005). Para medição do grau de moagem foi utilizado um grindômetro, mostrado na

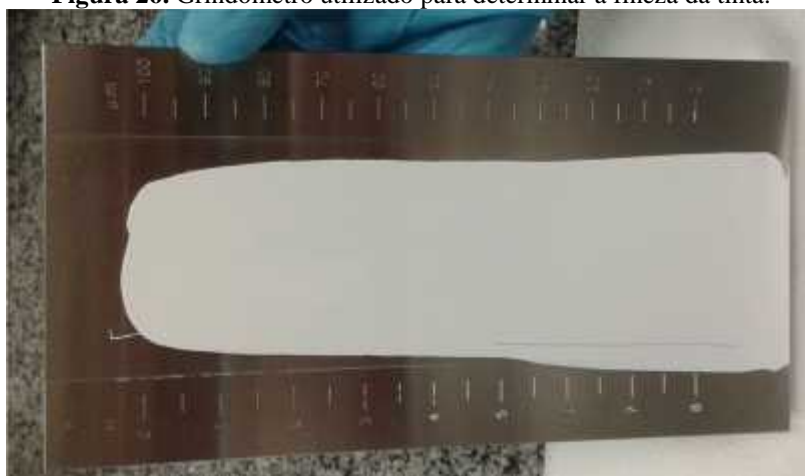
Figura 26. Uma boa dispersão foi alcançada quando se atingiu entre 6 e 7 Hegman (25 e 15 μm).

Tabela 6. Nomenclatura dos pigmentos e das amostras de tintas

Nomenclatura	Pigmentos TiO_2				Carga	PVC
	TiO_2 R902	TiO_2 R706	TiO_2 P25	TiO_2 P25T	CaCO_3	
T-20%R902	20%	-	-	-	-	22%
T-15%R902	15%	-	-	-	5%	24%
T-10%R902	10%	-	-	-	10%	26%
T-5%R902	5%	-	-	-	15%	28%
T-20%R706	-	20%	-	-	-	22%
T-15%R706	-	15%	-	-	5%	24%
T-10%R706	-	10%	-	-	10%	26%
T-5%R706	-	5%	-	-	15%	28%
T-20%P25T	-	-	-	20%	-	22%
T-15%P25T	-	-	-	15%	5%	24%
T-10%P25T	-	-	-	10%	10%	26%
T-5%P25T	-	-	-	5%	15%	28%
T-5%P25	-	-	5%	-	15%	28%
T-20% CaCO_3	-	-	-	-	20%	30%

T = Tinta;
 20% = quantidade do pigmento adicionado;
 R902 = o tipo do pigmento ou carga;
 T = tratado termicamente

Figura 26. Grindômetro utilizado para determinar a fineza da tinta.



FONTE: COSER, 2014

Após a etapa de dispersão foi realizada a adição lenta da resina e parte do antiespumante ao reator, seguido da mistura dos componentes por 7 min sob baixa agitação, de maneira a evitar a quebra da emulsão. Em seguida foram adicionados

separadamente o coalescente e o espessante, que foram dispersos sob baixa agitação por 15 e 10 min respectivamente. Para finalizar a mistura, foram incorporados ao reator os demais aditivos (amoníaco, antiespumante e surfactante não iônico), sendo dispersos por 10 min.

3.3 Caracterização das amostras

A caracterização das amostras pode ser dividida em duas partes: caracterização dos pigmentos e caracterização das tintas.

3.3.1 Caracterização dos pigmentos

3.3.1.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica transmissão (MET)

A morfologia dos pigmentos e da carga foi analisada por MEV e MET. Para as análises de MEV, uma pequena quantidade de pó foi dispersa por ultrassom em álcool isopropílico, sendo posteriormente pingada em um *stub*. Após a evaporação do álcool, as amostras foram então recobertas com uma fina camada de ouro por uma técnica de deposição física de vapor, o que torna as amostras mais condutoras de elétrons e permite visualizar as amostras. Nas amostras TiO₂ R902, TiO₂ R706 e CaCO₃ foi utilizado o MEV da marca JOEL, modelo JSM-6010LA, operando a 15 kV, pertencente ao Instituto SENAI de Inovação Engenharia de Polímeros. As demais amostras (TiO₂ P25 e TiO₂ P25T) foram avaliadas com no MEV modelo EVO MA10 do fabricante Zeiss, operando a 15 kV, pertencente ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

As análises por MET foram realizadas somente nas amostras de TiO₂, onde uma pequena quantidade de pó foi dispersa em acetona por 20 min com auxílio de ultrassom a fim de reduzir os aglomerados. Uma gota da dispersão foi depositada sobre um filme de carbono, empregadas como suporte para amostras particuladas em MET. Foi utilizado o MET da marca JEOL, modelo JEM 1220 ExII, operando com 80 kV, pertencente ao CMM da UFRGS.

3.3.1.2 Tamanho de partícula por Granulometria a laser e Espalhamento dinâmico de luz

A distribuição do tamanho de partículas dos pigmentos e da carga foi determinada usando um granulômetro por difração laser modelo Cilas 1180, pertencente ao Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da UFGRS. O equipamento trabalha na faixa de 0,04 a 2500 μm de tamanho de partícula. Para realização da análise granulométrica, as amostras foram dispersas em água com ultrassom durante 60 s para desaglomeração das partículas. Nessa técnica, o feixe de laser colimado encontra as partículas em suspensão e parte dele é difratado e focado por meio de lentes no detector. Quanto menor for o tamanho da partícula, maior será o ângulo de difração. Para o cálculo do tamanho de partícula (diâmetro médio de uma esfera equivalente) são utilizadas equações de Fraunhofer e Mie (CONCEIÇÃO, 2006). São obtidos os seguintes dados da amostra:

-) D_{10} (Diâmetro a 10%) – Diâmetro das partículas onde 10% da massa é passante, correspondendo ao tamanho das menores partículas.
-) D_{50} (Diâmetro a 50%) – Diâmetro das partículas onde 50% da massa é passante, correspondendo ao tamanho mediano das partículas.
-) D_{90} (Diâmetro a 90%) – Diâmetro das partículas onde 90% da massa é passante, correspondendo ao tamanho das maiores partículas.
-) $D_{\text{Médio}}$ (Diâmetro médio) – Diâmetro médio das partículas (CASTRO, 2009)

A análise de tamanho de partícula por espalhamento dinâmico de luz (DLS, do inglês *dynamic light scattering*) é realizada em partículas de tamanho submicrométrico, suspensas em meio líquido. Segundo Pereira (2010), a técnica se baseia no movimento browniano das partículas, que ocorre quando as moléculas do meio líquido colidem com as partículas em suspensão. As partículas maiores possuem um movimento mais lento que as pequenas. O cálculo das dimensões das partículas não é direto, mas depende de fatores como a temperatura onde se encontra a amostra (afeta a viscosidade) e a força iônica do meio. É importante ressaltar que o resultado não corresponde ao tamanho das partículas unitárias ou dos agregados, mas corresponde ao diâmetro hidrodinâmico por elas formados. Esse diâmetro corresponde ao de uma esfera que possui o mesmo coeficiente de difusão translacional que a partícula/agregado em si.

A análise DLS foi realizada somente nos pigmentos TiO₂ P25 e TiO₂ P25T, visando confirmar os efeitos do tratamento térmico no tamanho de partícula. Ensaio realizado num analisador de tamanho de partícula modelo NanoBrook 90Plus, fabricado pela Brookhaven Instruments, numa faixa de detecção de 0,3 nm a 6000 nm, pertencente ao Instituto SENAI de Inovação Engenharia de Polímeros. Para realização da análise, as amostras foram dispersas em água deionizada com ultrassom durante 30 min para desaglomeração das partículas, similar ao realizado por Duvarci & Çiftçio lu (2012).

3.3.1.3 Determinação da área superficial específica

A área superficial específica dos pigmentos e da carga foi determinada através de técnicas isotérmicas de adsorção/dessorção de N₂. Para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação de monocamada de gás, o modelo mais aceito foi proposto por Brunnauer, Emmet e Teller (BET) em 1938. O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrone, modelo Nova 1200, pertencente ao LACER da UFRGS. O equipamento calcula a área superficial total da amostra através do nitrogênio adsorvido (m²), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P₀). A área superficial é medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica em m²/g.

3.3.1.4 Absorção de óleo

O ensaio de absorção de óleo foi realizado conforme ASTM D281-12 - Método A (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012a). O teste fornece uma ideia da quantidade de resina necessária para molhar a superfície do pigmento e da carga. Para realização do teste, foi pesado um grama de amostra e transferido para uma placa de petri. Em seguida, óleo de linhaça foi adicionado sobre a amostra, gota a gota com auxílio de uma seringa. Com auxílio de uma espátula, os materiais foram misturados até formar uma pasta homogênea. Quando o pigmento ou a carga absorve totalmente o óleo se alcança o chamado ponto de rolagem, finalizando assim o teste. O resultado é expresso em gramas de óleo requerido para 100 g de pigmento/carga, calculado conforme a Equação 13.

$$A = \frac{M}{M} \times 1 \quad (13)$$

Onde:

AO = Absorção de óleo (g/100 g)

MO = Massa de óleo (g)

MP = Massa de pigmento (g)

3.3.1.5 Análise de difração de raios X (DRX)

O tamanho dos cristais e as fases cristalinas foram determinados para a família de planos cristalinos dos cristais de TiO_2 e CaCO_3 . Esta análise foi realizada no difratômetro de raios X da marca PHILIPS, modelo X'PERT, pertencente ao LACER da UFRGS, com radiação da linha K do cobre ($\text{CuK} = 0,15406 \text{ nm}$), um *step size* de $0,075^\circ$, num intervalo de varredura (ângulo de 2θ) entre 20° e 80° . O tamanho do cristal foi determinado a partir da fórmula de Debye-Scherer (Equação 14), sendo usados os três picos de maior intensidade para calcular essa variável (ALVES, 2008).

$$D_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (14)$$

Onde:

D_c é o tamanho de cristal;

λ é o comprimento de onda dos raios X;

β é a largura dos picos de difração de maiores intensidades medida a meia altura;

θ é o ângulo correspondente aos picos de maiores intensidades.

As fases cristalinas presentes no dióxido de titânio foram identificadas comparando-se os picos do difratograma com os dados da Tabela 7.

Tabela 7. Dados dos índices de Miller (h k l) dos picos característicos das três fases cristalinas do dióxido de titânio

Fase Cristalina	2θ	Intensidade	(h k l)
Anatase (A)	25,281	100	1 0 1
	48,049	35	2 0 0
	75,029	10	2 1 5
Bruquita (B)	30,807	90	1 2 1
	27,446	100	1 1 0
Rutilo (R)	36,085	50	1 0 1
	41,225	25	1 1 1

FONTE: SILVA FILHO, 2006

A fração em massa entre as fases rutilo (X_R) e anatase (X_A) foi determinada através da Equação 15 (ALVES, 2008).

$$\frac{1}{X_R} = \left(1 + 0,8 \frac{I_A}{I_R} \right) \quad (15)$$

Onde:

I_A é a intensidade integrada do pico de difração (101) da fase anatase

I_R é a intensidade integrada do pico de difração (110) da fase rutilo

3.3.1.6 Espectroscopia de refletância difusa (UV-VIS-NIR)

As medidas de refletância difusa dos pigmentos e da carga foram executadas em espectrofotômetro modelo Agilent Cary 5000, conforme ilustrado na Figura 27, pertencente ao Instituto de Física da UFRGS. As amostras em pó de carga e pigmento foram acopladas numa esfera integradora de 114 mm de diâmetro interno, revestida de politetrafluoretileno (PTFE) e com detecção via fotomultiplicador (PMT) (regiões UV e VIS) e arsenieto de índio e gálio (InGaAs) (região do NIR), capaz de medir a refletância difusa num intervalo espectral entre 200 e 1700 nm.

Figura 27. Espectrofotômetro Agilent Cary 5000



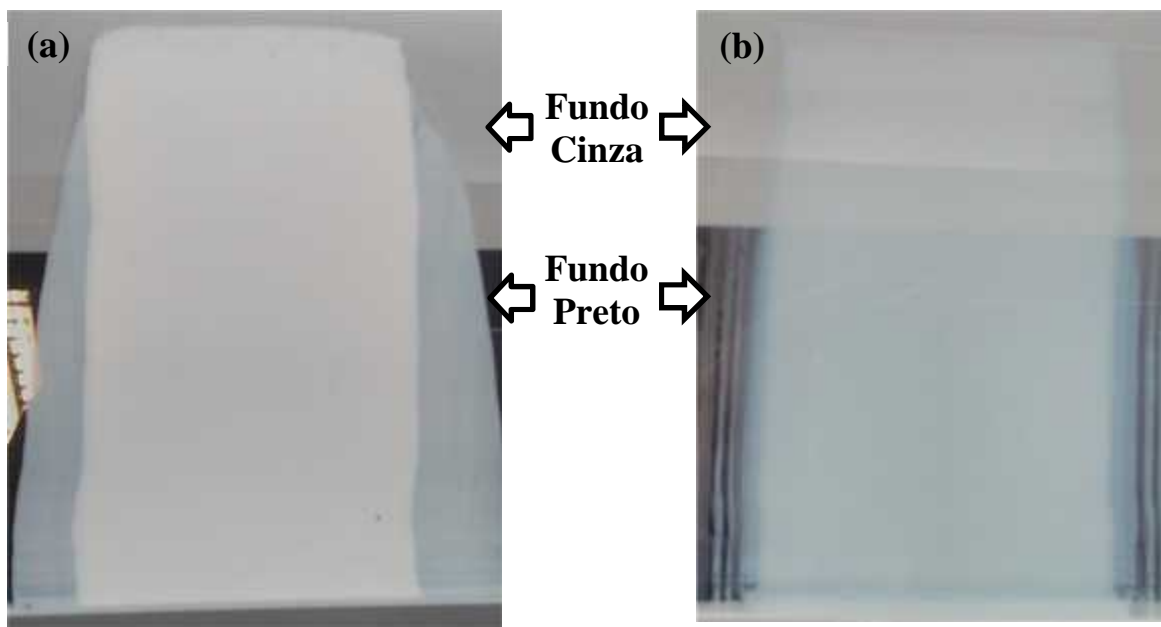
FONTE: AGILENT TECHNOLOGIES, 2016

3.3.2 Caracterizações das tintas

As tintas líquidas foram submetidas aos ensaios de viscosidade e poder de cobertura. Os ensaios de espessura do filme seco, cor e brilho, refletância foram realizados em um filme de tinta seca. Para obtenção dos corpos de prova, as tintas produzidas foram aplicadas em placas de vidro com o auxílio de um extensor com abertura de 275 μm e largura útil de 50 mm. Os corpos de prova foram secos a temperatura ambiente ($23 \pm 5^\circ\text{C}$) por um período de 24 h. As tintas formuladas com os pigmentos TiO_2 R902, R706 e P25T

formaram filmes opacos (Figura 28 a). As tintas T-5%P25 e T-20%CaCO₃ deram origem a filmes translúcidos, conforme apresentado na Figura 28 b, onde é possível observar o fundo preto através do filme de tinta.

Figura 28. Filme de tinta seco aplicado sobre placa de vidro: (a) Opaco; (b) Translúcido



FONTE: Próprio autor

3.3.2.1 Viscosidade

O ensaio de viscosidade das tintas líquidas foi realizado com o auxílio de um viscosímetro spindle cone placa Brookfield Programmable Viscosimeter HBDV-II+. Foram utilizados os cones CP40 e CP51, cujas faixas de trabalho são respectivamente de 13,1 a 261.000 e 205 a 4.096.000 cP . Os ensaios foram realizados em triplicata em uma faixa de temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$.

3.3.2.2 Poder de cobertura

O poder de cobertura mede a capacidade da tinta de ocultar um substrato. O ensaio foi baseado na ASTM D2805 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2011), no qual uma quantidade de tinta é aplicada com auxílio de um extensor de 75 μm de abertura sobre uma cartela de aplicação preta e branca. O filme de tinta é seco num ambiente ventilado, na posição horizontal por no mínimo 40 h. Após esse período, a razão de contraste é medida com auxílio de um espectrofotômetro Spectro-

Guide Sphere Gloss com geometria esférica d/8 Spin da BYK, com programa para cálculo das equações de Kubelka-Munk, conforme representado na Figura 29.

Figura 29. Espectrofotômetro BYK Spectro-Guide Sphere Gloss da BYK



FONTE: Próprio autor

O poder de cobertura é obtido pela razão de contraste, que é o quociente entre refletância de um filme de tinta sobre um substrato preto e a refletância de um filme idêntico sobre substrato branco, representado pela Equação 16.

$$R_{\text{pobre}} (\%) = \frac{R_{\text{preto}}}{R_{\text{branco}}} \times 100 \quad (16)$$

3.3.2.3 Espessura do filme seco

A medida da espessura do filme seco de tinta aplicado sobre o vidro foi obtida com auxílio de um medidor de espessura digital de ponta plana, marca Mitutoyo. A espessura do filme é a média de 5 medidas, obtida por diferença entre a espessura total (vidro + filme) e a espessura do vidro.

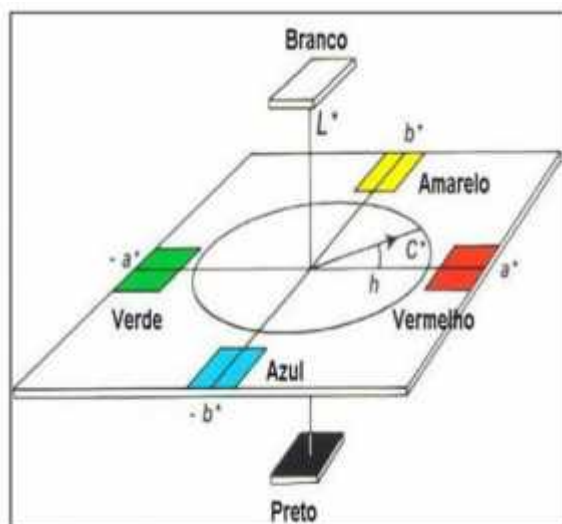
3.3.2.4 Determinação de Cor e Brilho

As medidas de cor e o brilho do filme de tinta opaco foram obtidas com um espectrofotômetro portátil modelo Spectro-guide marca BYK Gardner, com geometria direcional de 45°/0°, baseada na norma ASTM D2244-15a (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2015). A luz da região do visível é projetada no revestimento sob um ângulo determinado e, posteriormente, capturada pela célula fotoelétrica do aparelho. Pela diferença entre a incidência e a absorção, é definido o poder do brilho, que é representado pela coordenada G. São efetuadas leituras em diversos locais

do revestimento e, então, efetuada a média. Não foi possível realizar o ensaio nas amostras translúcidas (T-5%P25 e T-20%CaCO₃).

As cores das amostras foram medidas de acordo com a CIE (Comissão Internacional de Iluminação), sendo utilizado iluminador D65, que representa a luz do dia e observador padrão de 10°. Na escala colorimétrica CIELab as cores são representadas pela luminosidade (L^*), que vai do preto ao branco, pela coordenada a^* , que vai do verde ao vermelho e pela coordenada b^* , que vai do amarelo ao azul (OUCHI, SANTOS & QUINDICI, 2005). Cada cor é representada pelas coordenadas de um sistema tridimensional capaz de gerar um conjunto de três membros, as quais estão representadas na Figura 30.

Figura 30. Significado geométrico das coordenadas L^* , a^* , b^*



FONTE: OUCHI, SANTOS & QUINDICI, 2005

3.3.2.5 Espectroscopia de refletância difusa (UV-Vis-NIR)

As medidas de refletância difusa nos filmes de tinta aplicados sobre vidro foram executadas em espectrofotômetro modelo Agilent Cary 5000, conforme descrito no item 3.3.1.6. As amostras de filme de tinta foram acopladas numa esfera integradora da Labsphere, com capacidade de medir a refletância difusa num intervalo espectral entre 200 e 2500 nm. Ensaio baseado na ASTM E903-12 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2012b).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo serão abordados os resultados obtidos na caracterização dos pigmentos e das tintas produzidas.

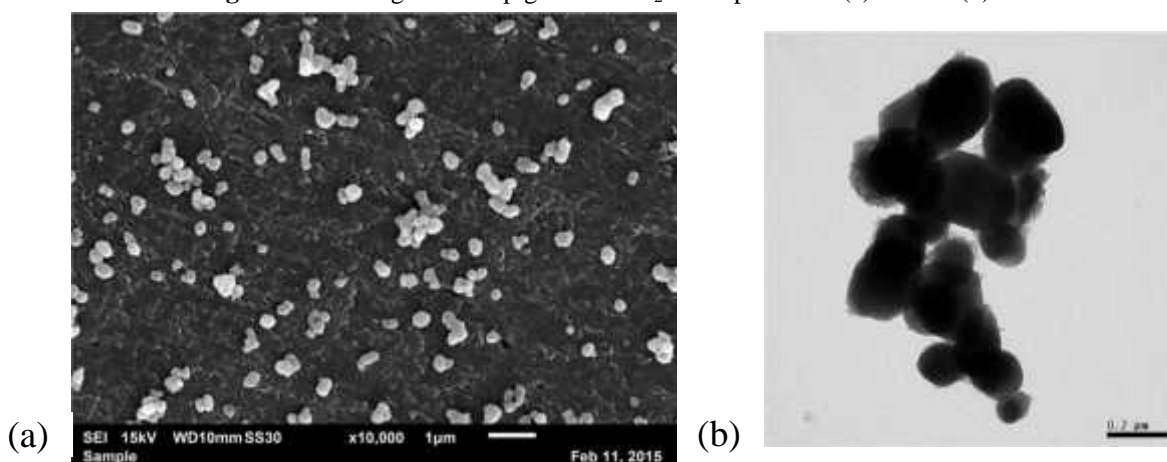
4.1 Caracterizações dos pigmentos

Os pigmentos foram caracterizados quanto a sua morfologia (MEV e MET), tamanho de partícula (granulometria e DLS), área superficial (BET), tamanho de cristal e estrutura cristalina (DRX), espectroscopia de refletância difusa (UV-VIS-NIR) e absorção de óleo.

4.1.1 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

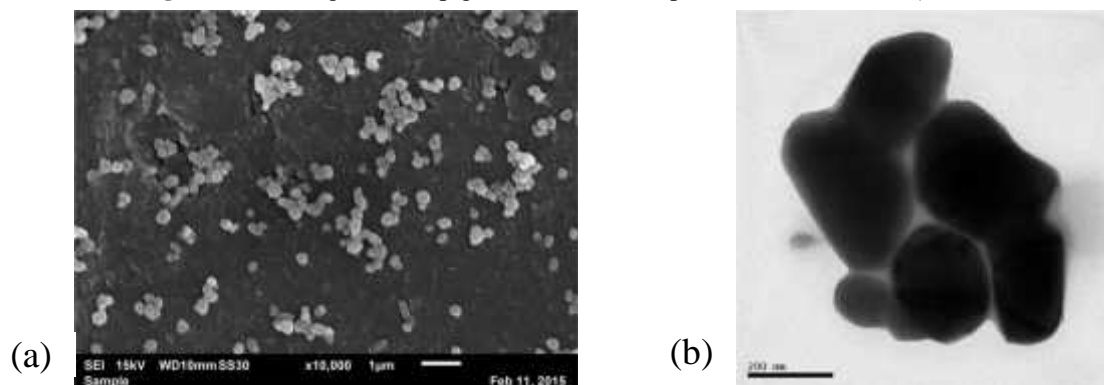
A análise morfológica dos pigmentos TiO_2 comerciais (R706 e R902 fornecidos pela Dupont) mostra que os mesmos apresentam formatos esféricos e ovais, conforme apresentado nas Figuras 31 e 32. Nas imagens por MET (Figuras 31 b e 32 b) podem ser observados com maior clareza os agregados e as partículas unitárias dos pigmentos. Os agregados desses dois pigmentos são formados por poucas partículas unitárias, o que facilita a sua umectação e dispersão nas resinas poliméricas.

Figura 31. Micrografias do pigmento TiO_2 R902 por MEV (a) e MET (b)



FONTE: Próprio autor

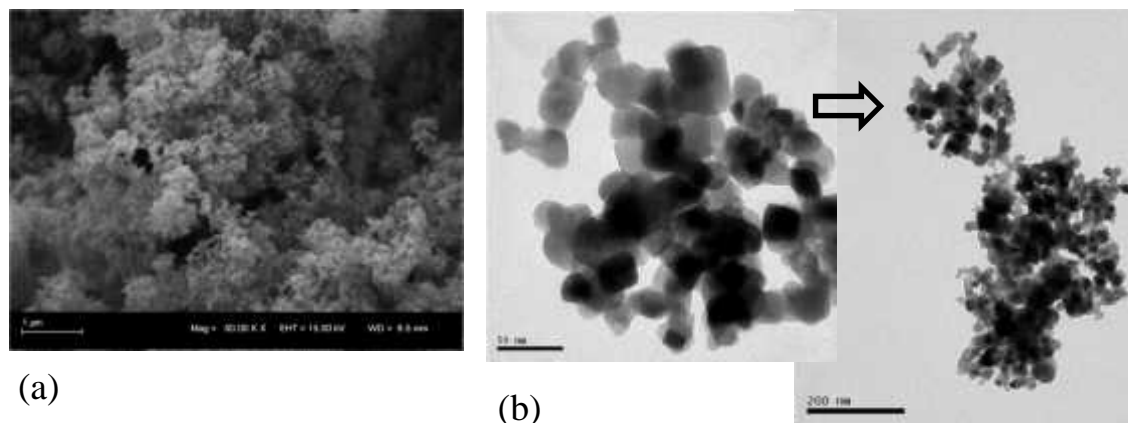
Figura 32. Micrografias do pigmento TiO₂ R706 por MEV (a) e MET (b)



FONTE: Próprio autor

O TiO₂ P25 é formado por agregados e aglomerados, conforme apresentado na Figura 33 a. Os agregados possuem aspecto de grandes cachos de uva, formado por dezenas de partículas unitárias nanométricas (Figura 33 b). As partículas unitárias do TiO₂ P25 possuem uma ampla distribuição de tamanhos, variando entre 10 e 50 nm (PAZOKIFARD *et al.*, 2013). Segundo Sato *et al.* (2008), as nanopartículas tendem a se aglomerar devido a sua elevada área superficial. Esse comportamento está geralmente associado a forças de Van der Waals, o que torna difícil a sua dispersão em meio aquoso. Durante o processo de dispersão, essas forças atrativas podem ser compensadas por estabilização eletrostática e estérica, ou por tratamentos superficiais específicos. Entretanto, a completa desaglomeração até as partículas primárias nanométricas pode ser difícil ou praticamente impossível. De acordo com Conde, Ponzeto & Rosa (2003), a água possui maior tensão superficial que os solventes orgânicos, dificultando a umectação e dispersão das cargas e pigmentos. Para diminuir a tensão superficial da água, são utilizados tensoativos.

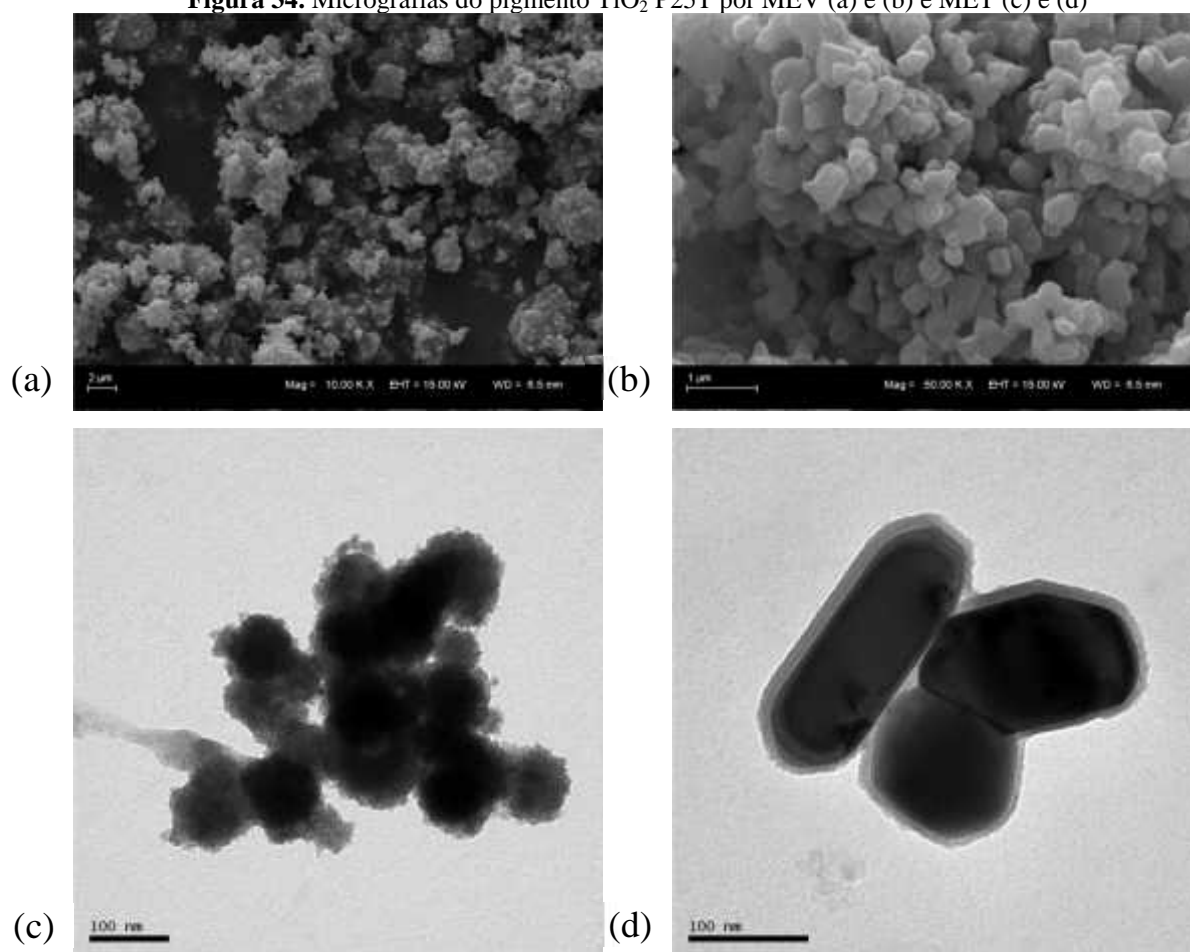
Figura 33. Micrografias do pigmento TiO₂ P25 por MEV (a) e MET (b)



FONTE: Próprio autor

O tratamento térmico do TiO_2 nanométrico resultou num claro aumento do tamanho das partículas unitárias do TiO_2 P25T, evidenciado nas análises morfológicas por MEV e MET (Figura 34) e no tamanho do cristal (Tabela 13, pág. 72). Segundo Duvarci & Çiftçio lu (2012), durante o processo de calcinação o aumento do tamanho de partícula ocorre mais significativamente entre 500 e 800°C, faixa de temperatura onde ocorre a transformação de fase de anatase para rutilo. Segundo Abrahão (2013), os agregados presentes nas amostras podem ser responsáveis por uma resistência adicional ao processo de dispersão e desaglomeração, devido à dificuldade de umectação das partículas.

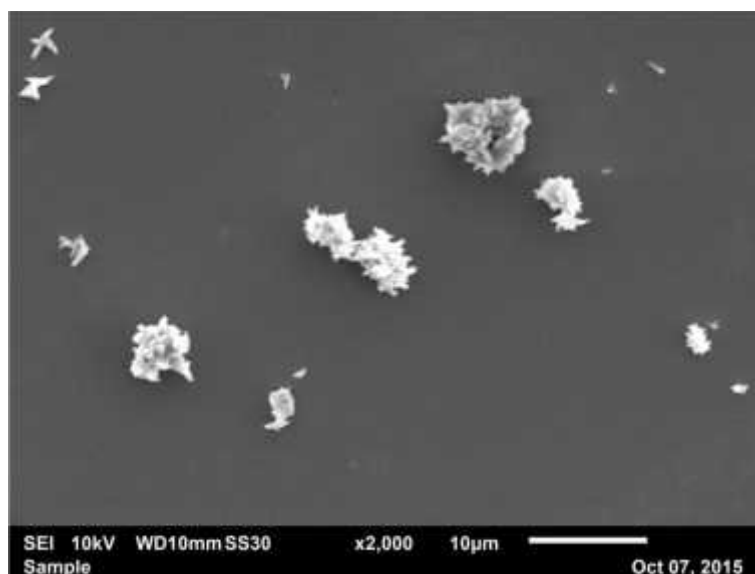
Figura 34. Micrografias do pigmento TiO_2 P25T por MEV (a) e (b) e MET (c) e (d)



FONTE: Próprio autor

Na Figura 35 está representada a morfologia do carbonato de cálcio precipitado, onde se verifica a presença de vários agregados de tamanho micrométrico, formado por partículas na forma escalenoédrica (formato de roseta). De acordo com Melo (2010), a forma escalenoédrica é um dos formatos da calcita, na qual os cristais são pirâmides duplas similares com duas pontas e geralmente se apresentam na forma de agregados.

Figura 35. Micrografia por MEV da carga CaCO_3



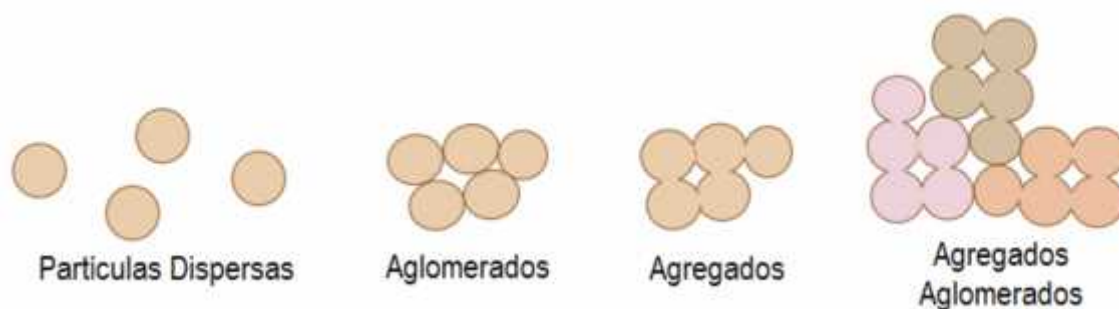
FONTE: Próprio autor

4.1.2 Tamanho de partícula por Granulometria a laser e Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A granulometria a laser fornece como resultado principal o valor do diâmetro médio do tamanho de partícula ou dos agregados dos pigmentos e da carga. Segundo Buxbaum & Pfaff (2005), as partículas são definidas como a unidade individual de um pigmento que possuem algum formato ou estrutura. Os agregados são a associação de partículas primárias que crescem juntas e são alinhadas lado a lado, cuja área superficial é menor que a soma das áreas superficiais das partículas individuais. Os aglomerados se formam quando agregados e partículas unitárias se unem fracamente.

A Figura 36 representa a diferença entre partículas unitárias, agregados e aglomerados. Quando aplicado em uma tinta, o tamanho de partícula dos pigmentos industriais afeta propriedades como: brilho, poder de cobertura e refletância. A capacidade de espalhamento da radiação solar está diretamente ligada com o diâmetro das partículas de pigmento (SONG *et al.*, 2014).

Figura 36. Diferença entre partículas unitárias dispersas, agregados e aglomerados



FONTE: PEREIRA, 2010

Segundo Buxbaum & Pfaff (2005), no pigmento de TiO_2 convencional as partículas primárias são cristais individuais e possuem tamanho médio entre 0,1 e 0,3 μm . Dentre os pigmentos convencionais, conforme apresentado na Tabela 8, o TiO_2 R902 apresentou maior tamanho de partícula (0,60 μm) que o TiO_2 R706 (0,14 μm), que pode estar associado a maior presença de agregados. Por outro lado, as partículas de TiO_2 P25 estão na forma de agregados e/ou aglomerados (3,62 μm) compostos por nanopartículas individuais de cerca de 25 nm (WANG *et al.*, 2015), conforme evidenciado pelo elevado diâmetro médio e pela análise morfológica (Figura 33 b, pág. 65).

Tabela 8. Tamanho de partícula/agregado das amostras de pigmento TiO_2 e da carga CaCO_3 obtidos por granulometria a laser

Amostra	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)
TiO_2 R902	0,43	0,57	0,81	0,60
TiO_2 R706	0,07	0,13	0,23	0,14
TiO_2 P25	0,99	3,20	6,81	3,62
TiO_2 P25T	0,19	1,62	6,18	2,51
CaCO_3	1,18	4,07	6,63	3,99

Visando obter dados mais precisos sobre o tamanho dos agregados do TiO_2 nanométrico (TiO_2 P25) e confirmar o evidente aumento no tamanho de partícula após passar pelo tratamento térmico (TiO_2 P25T), esses pigmentos foram caracterizados pela técnica de espalhamento dinâmico de luz. Após serem submetidos a uma dispersão mais

vigorosa (30 min de ultrassom) obteve-se os resultados dos diâmetros a 10%, 50%, 90% e o diâmetro médio. Analisando os resultados apresentados na Tabela 9, fica evidente uma diminuição no tamanho dos agregados de ambas as amostras devido ao maior tempo de dispersão por ultrassom, permitindo a quebra dos aglomerados em partículas menores. Como esperado, a calcinação do TiO₂ P25 levou à um aumento das partículas primárias e consequente formação de agregados maiores e mais robustos.

Tabela 9. Tamanho de partícula das amostras de pigmento TiO₂ P25 e P25T obtidos pela análise DLS

Amostra	Diâmetro a 10% (μm)	Diâmetro a 50% (μm)	Diâmetro a 90% (μm)	Diâmetro médio (μm)
TiO ₂ P25	0,179	0,343	0,658	0,390
TiO ₂ P25T	0,531	1,064	2,131	1,232

O CaCO₃ precipitado apresenta um tamanho médio de partícula em torno de 4 μm (Tabela 8, pág. 68), o que o classifica como médio de acordo com a sua classificação granulométrica apresentado na Tabela 10. Segundo Bartholi (1998), a granulometria da carga influencia nas características finais de uma tinta, como: floculação, reologia (viscosidade), aparência e uniformidade do filme, tempo de dispersão, lavabilidade e cobertura.

Tabela 10. Classificação granulométrica do CaCO₃ precipitado

Classificação	Granulometria (μm)
Coloidal	0,5
Extra-leve	0,5 a 1,5
Leve	1,5 a 4,0
Médio	3 a 8
Ultra-pesado	8

FONTE: MELO, 2010

Analisando-se as duas técnicas utilizadas, fica evidente que a preparação de amostra é crucial para se obter resultados representativos. Além disso, tornou-se necessário uma análise complementar de determinação do tamanho de partícula para confirmar as conclusões obtidas por MEV e MET.

4.1.3 Determinação da área superficial específica (BET)

Segundo Abrahão (2013), a área superficial de uma partícula sólida é afetada pelo tamanho de partícula, nível de rugosidade desse sólido e o formato da partícula. Amostras com menor tamanho de partícula apresentam maior área superficial. Isso ficou evidente

com a maior área superficial do TiO₂ P25 apresentado na Tabela 11, cujas partículas unitárias possuem tamanho nanométrico.

Tabela 11. Resultados da área superficial das amostras de pigmento TiO₂ e da carga CaCO₃

Amostra	Área Superficial (m ² /g)
TiO ₂ R902	22,48
TiO ₂ R706	12,76
TiO ₂ P25	46,16
TiO ₂ P25T	7,14
CaCO ₃	7,21

A maior área superficial do TiO₂ nanométrico proporciona uma absorção e espalhamento da radiação UV mais eficiente que os TiO₂ de tamanho convencional (KWAN, 2014). De acordo com Dalpiaz (2006), quanto menor o tamanho da partícula, maior a área superficial e, por consequência, ocorre uma maior interação entre carga e polímero, o que leva a um aumento nas propriedades mecânicas. Com a calcinação do TiO₂ P25 ocorreu uma queda significativa na área superficial, devido à formação de agregados densamente empacotados, similar ao encontrado em estudo realizado por Duvarci & Çiftçio lu (2012).

A maior área superficial do TiO₂ R902 pode estar associada à quantidade sílica e alumina utilizada para revestir as partículas de pigmento, conforme apresentado na Tabela 4 (pág. 52), no qual o TiO₂ R902 apresenta revestimento com maior teor de alumina e o TiO₂ R706 com maior teor de sílica. De acordo com autores Siwi ska-Stefa ska, Krysztafkiewicz & Jesionowski (2008), o revestimento dos pigmentos de TiO₂ com óxidos inorgânicos de alumínio e sílica aumenta significativamente a sua área superficial específica. Isto está provavelmente associado ao fato dos óxidos de alumínio e de sílica apresentarem elevadas áreas superficiais específicas. No caso da sílica, o seu efeito na superfície do TiO₂ depende do seu carácter físico-químico. Ainda segundo Braun, Baidins & Marganski (1992), a contribuição da sílica na área superficial do pigmento depende do método de preparação: a cápsula de vidro em torno de pigmentos tem pouco efeito na área superficial, enquanto que cada percentual da sílica precipitada contribui com vários metros quadrados de área superficial.

4.1.4 Absorção de óleo

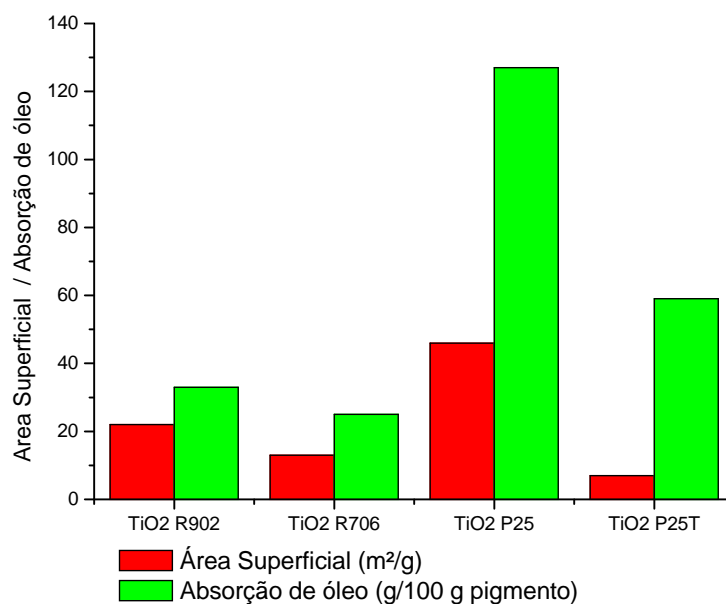
Segundo Castro (2009), a absorção de óleo é um dos parâmetros usados na caracterização de cargas e pigmentos usados na fabricação de tintas, fornecendo uma estimativa da quantidade de resina necessária para umectar as partículas sólidas. Karaka , Hassas & Çelik (2015) relatam que a absorção de óleo dos pigmentos produz efeitos diretos na viscosidade da tinta, propriedades ópticas e na dureza do filme.

A capacidade de absorção de óleo está relacionada com o tamanho, estrutura e natureza do pigmento ou carga. Na Tabela 12 estão apresentados os resultados de absorção de óleo das amostras de pigmentos TiO_2 e da carga CaCO_3 .

Tabela 12. Absorção de óleo das amostras de pigmentos TiO_2 e da carga CaCO_3

Amostra	Absorção de óleo (g/100 g pigmento)
TiO_2 R902	33
TiO_2 R706	25
TiO_2 P25	127
TiO_2 P25T	59
CaCO_3	99

A Figura 37 apresenta uma relação entre a área superficial e a absorção de óleo dos pigmentos de TiO_2 . Observa-se nos pigmentos comerciais (TiO_2 R902, R706 e P25) que quanto maior a área superficial, maior é a quantidade de óleo necessária para umectar toda a superfície do pigmento, sendo mais elevado o valor de absorção de óleo para o pigmento nanométrico (TiO_2 P25). No TiO_2 P25T, apesar da significativa diminuição na área superficial ocorrida com a calcinação, a capacidade de absorção de óleo não diminui na mesma proporção, apresentando valor elevado quando comparado com pigmentos TiO_2 R902 e TiO_2 R706, de maior área superficial.

Figura 37. Relação entre a área superficial e a absorção de óleo dos pigmentos de TiO₂

FONTE: Próprio autor

O CaCO₃ é conhecido por apresentar maior absorção de óleo que outras cargas, conforme apresentado na Tabela 12 (pág. 71), o que resulta numa elevada opacidade na tinta (KARAKA , HASSAS & ÇELIK, 2015). É importante ressaltar que o teste de absorção de óleo é uma técnica manual e subjetiva, cujos resultados dependem da experiência, habilidade e treinamento do executante.

4.1.5 Análise de difração de raios X (DRX)

As estruturas cristalinas e o tamanho dos cristais formados podem ser determinados pela técnica de difração de raios X. Na Tabela 13 são apresentados o tamanho médio dos cristais e as estruturas cristalinas presentes em cada pigmento e carga.

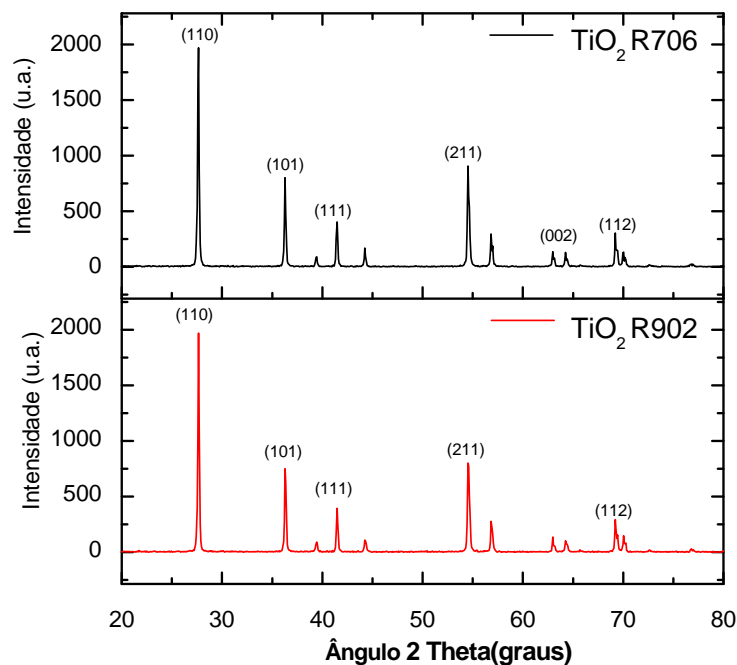
Tabela 13. Tamanho dos cristais e estruturas cristalinas dos pigmentos de dióxido de titânio e da carga carbonato de cálcio

Pigmento	Tamanho médio de cristal (nm)	Fases cristalinas presentes
TiO ₂ R902	44 ± 7	Rutilo
TiO ₂ R706	45 ± 8	Rutilo
TiO ₂ P25	18 ± 3	Rutilo (19%) e Anatase (81%)
TiO ₂ P25T	47 ± 7	Rutilo
CaCO ₃	41 ± 12	Calcita

Os pigmentos de dióxido de titânio TiO₂ R706 e TiO₂ R902 apresentam a mesma estrutura cristalina, conforme mostrado na Figura 38. Comparando-se os difratogramas das amostras com o padrão de TiO₂ rutilo (Figura 39) é possível afirmar que os dois pigmentos

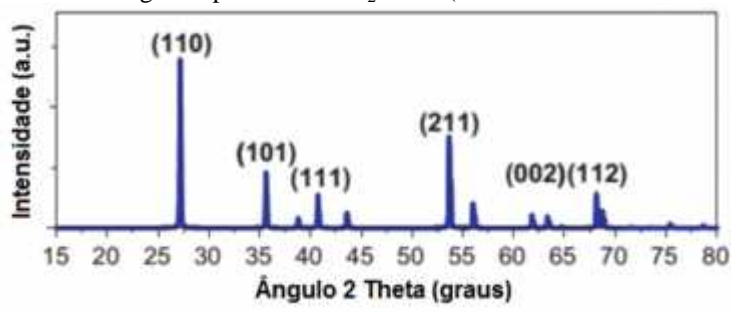
apresentam a estrutura cristalina rutilo, estando de acordo com o informado nos boletins técnicos da Dupont (2006 e 2007a). Os dois pigmentos de TiO_2 apresentam tamanho de cristal muito similar, em torno de 45 nm.

Figura 38. Difratomogramas com os principais índices de Miller dos pigmentos TiO_2 R706, TiO_2 R902



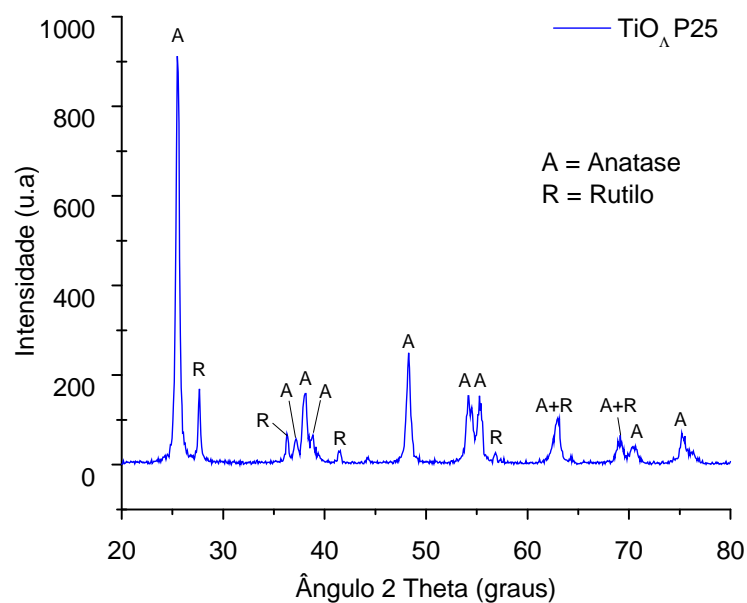
FONTE: Próprio autor

Figura 39. Difrátograma padrão de TiO_2 rutilo (JCPDS-82-0514 *standard card*)



FONTE: Adaptado de GHAFARIA *et al.*(2012)

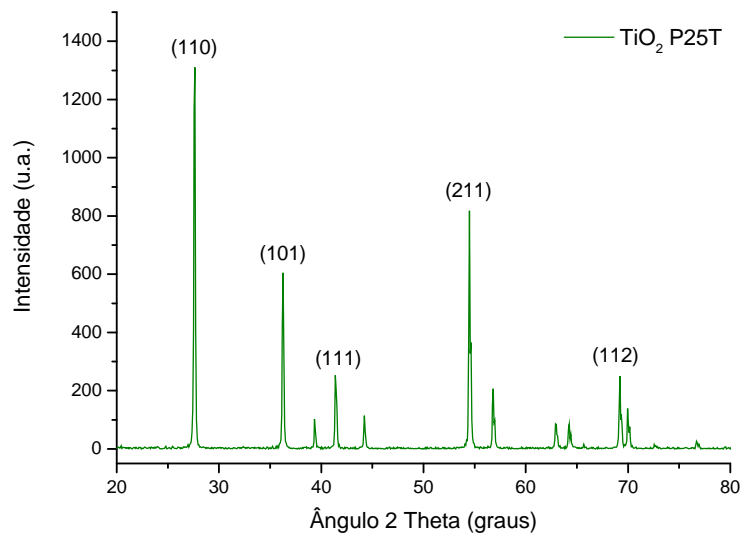
Comparando-se os picos do difratograma (Figura 40) do pigmento TiO_2 P25 com a Tabela 7 (pág. 59) é possível identificar a presença das fases cristalinas anatase e rutilo. Aplicando-se a equação 15 (pág. 60) é possível obter o teor de cada estrutura cristalina: 81% anatase e 19% de rutilo. Os dados obtidos com o DRX se assemelham aos resultados obtidos pelos autores Wang *et al.* (2015) e Silva Filho (2006).

Figura 40. Difratoograma do pigmento TiO₂ P25

FONTE: Próprio autor

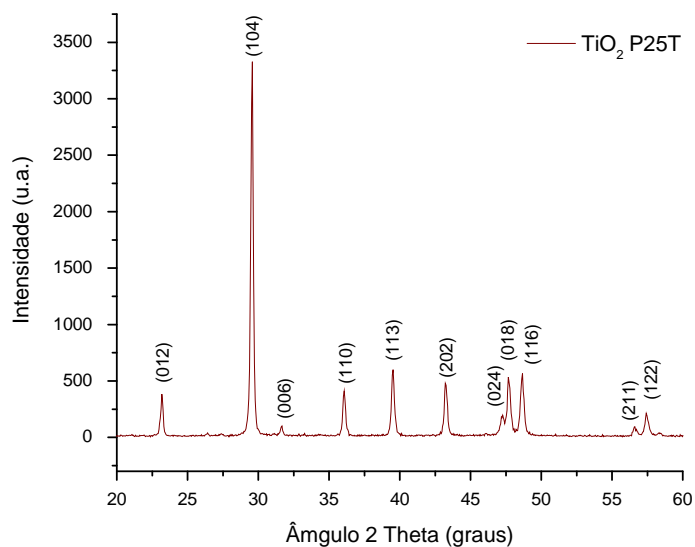
O TiO₂ P25 apresentou um menor tamanho de cristal que os TiO₂ avaliados anteriormente, em torno de 18 nm (Tabela 13, pág. 72), cujo valor foi calculado utilizando-se somente picos de anatase (25,49°, 38,09° e 48,29°). Valor similar foi encontrado por Duvarci & Çiftçio lu (2012). Segundo Silva Filho (2006), o tamanho médio dos cristais afeta tanto a largura do pico quanto a sua intensidade. Os cristais menores provocam um maior espalhamento da radiação, gerando picos mais largos, fato que foi evidenciado pelos maiores valores da largura dos picos de difração a meia altura (), usados nos cálculos de tamanho do cristal.

O tratamento térmico da amostra TiO₂ P25T acarretou numa alteração da estrutura cristalina da proporção de anatase para rutilo (Figura 41). Segundo os autores Hanaor *et al.* (2012) e Duvarci & Çiftçio lu (2012), a fase anatase se transforma em rutilo entre 500 e 800°C, portanto a calcinação realizada por 4h a 900°C garantiu um pigmento 100% rutilo. Outro efeito observado com o tratamento térmico foi o aumento expressivo no tamanho do cristal (Tabela 13, pág. 72). De acordo com Wong *et al.* (2015), o tratamento térmico inicialmente remove o limite do grão dos menores nanocristais, que se fundem com os cristais maiores, aumentando o tamanho destes e consequentemente dos grãos.

Figura 41. Difratoograma do pigmento TiO₂ P25T

FONTE: Próprio autor

O difratograma do carbonato de cálcio, representado na Figura 42, apresenta picos bem definidos, indicando um elevado grau de cristalinidade da estrutura cristalina calcita, similar ao apresentado pelos autores Ding *et al.* (2006) e Wang *et al.* (2010).

Figura 42. Difratoograma com os respectivos índices de Miller da carga CaCO₃

FONTE: Próprio autor

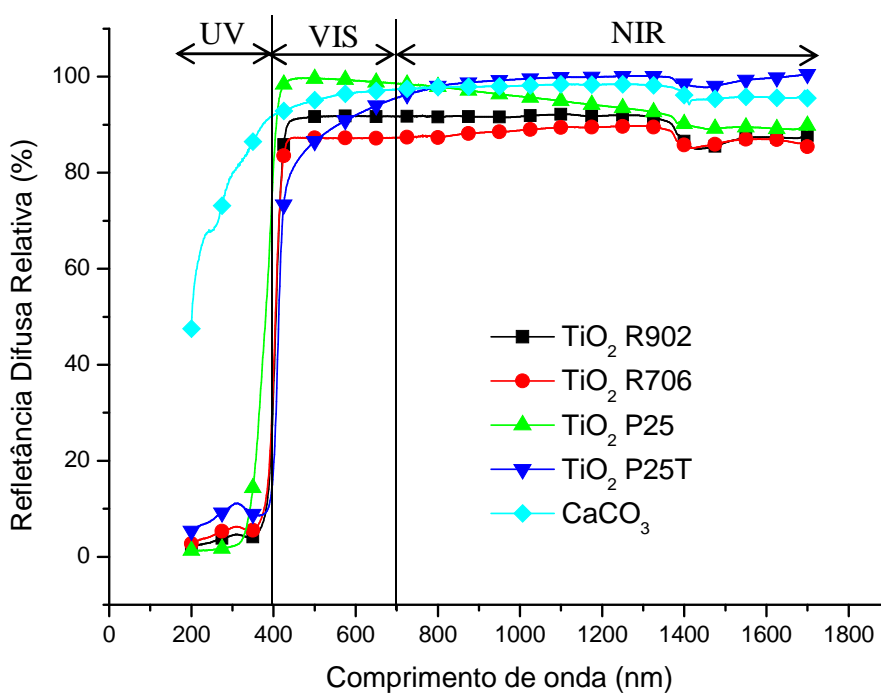
4.1.6 Espectroscopia de refletância difusa (UV-VIS-NIR)

O espalhamento da radiação eletromagnética por partículas está diretamente relacionado com a sua concentração. Segundo Mcneil & French (2001), para partículas individuais de forma simples é possível calcular analiticamente a intensidade de luz

espalhada. Se as partículas estão suficientemente separadas uma da outra, o espalhamento resultante é o somatório do espalhamento da luz por cada partícula. Quando a concentração de partículas aumenta ou caso a profundidade óptica seja suficientemente grande, ocorre o espalhamento múltiplo da luz, onde a luz espalhada por uma partícula é espalhada novamente, diversas vezes, por outras partículas do meio. Para o ensaio de refletância difusa, os pigmentos e a carga são compactados, o que proporciona uma concentração e uma profundidade óptica grandes o suficiente para que ocorra o espalhamento múltiplo da radiação.

A Figura 43 ilustra a refletância difusa relativa das amostras de pigmento TiO_2 e da carga CaCO_3 nas regiões UV-VIS-NIR. Devido ao espalhamento múltiplo os valores de refletância difusa são elevados (entre 80 e 100%) nas regiões do VIS e NIR. Os pigmentos de TiO_2 absorvem fortemente a radiação na região próxima ao UV (295 a 400 nm), e atuam como um bloqueador dessa radiação, protegendo a resina polimérica da degradação quando exposta ao intemperismo natural ou artificial (ALLEN *et al.*, 2004). Observa-se que TiO_2 P25, composto predominantemente por anatase, apresenta um aumento na refletância na região UV num comprimento de onda inferior (em torno de 340 nm) às demais amostras formadas pela estrutura rutilo (em torno de 380 nm), similar ao encontrado pelos autores Gao, Wu & Fan (2014).

Figura 43. Refletância difusa das amostras de pigmento TiO_2 e da carga CaCO_3



FONTE: Próprio autor

As amostras de pigmento comercial (TiO₂ R706 e R902) são idênticos quanto à estrutura cristalina e similares quanto ao tratamento superficial, entretanto são produzidos com diferentes tamanhos de partícula. De acordo com a teoria de Mie, a capacidade de espalhar a luz depende do comprimento de onda e do tamanho da partícula primária. Para que o espalhamento da luz seja mais eficiente, o diâmetro do pigmento de TiO₂ deve ser relativamente menor que o comprimento de onda que se deseja espalhar. Como o olho humano é mais sensível à luz verde-amarela (comprimento de onda em torno de 550 nm), o tamanho de partícula ótimo para os pigmentos de TiO₂ está entre 0,2 e 0,3 μm (BRAUN, BAIDINS & MARGANSKI, 1992; DUPONT, 2007b). Apesar do TiO₂ R706 apresentar menor tamanho de partícula que o TiO₂ R902, conforme informado na Tabela 4 (pág. 52) e na Tabela 8 (pág. 68), ambos apresentam valores constante de refletância difusa acima de 450 nm, em torno de 87 e 92% respectivamente.

A região do infravermelho corresponde aos comprimentos de onda entre 700 e 2500 nm. Entretanto, devido à limitação de eficiência quântica no detector InGaAs da esfera integradora as medidas de refletância difusa das amostras em pó foram realizadas somente até 1700 nm. Nas amostras de TiO₂ R706 e R902 observa-se que os valores de refletância difusa se mantêm estáveis até a região em torno de 1350 nm, quando ocorre uma leve queda. Segundo Gao, Wu & Fan (2014) a absorção observada em todas as amostras na região de 1400 nm é devido à presença de água.

A amostra TiO₂ P25 apresenta um teor do TiO₂ na amostra de quase 100% contra 93% dos TiO₂ R706 e R902, conforme apresentando na Tabela 4 (pág. 52). A maior concentração de partículas refletoras resulta num aumento da refletância difusa das amostras ao longo das regiões VIS-NIR. Além disso, conforme Jeevanandam *et al.* (2007), a maior área superficial das nanopartículas do TiO₂ P25 levam a um maior espalhamento da radiação solar. Nos resultados de refletância difusa, observa-se o efeito da calcinação das partículas nanométricas do TiO₂ P25, com a mudança na estrutura cristalina e o aumento no tamanho de partícula. Na mudança da estrutura cristalina de anatase para rutilo, ocorre um aumento no índice de refração de 2,55 para 2,71. O índice de refração é uma importante propriedade dos pigmentos brancos, uma vez que o potencial de espalhamento da luz é proporcional ao quadrado da diferença do índice de refração entre o pigmento e o meio (WONG *et al.*, 2015).

Outro fator importante é o tamanho de partícula que, conforme descrito anteriormente, aumenta com o tratamento térmico. Segundo Wong et al. (2015), para o pigmento refletir os comprimentos de onda de 700-1100 nm, região de maior aquecimento, o tamanho de partícula ideal deve estar entre 350 e 550 nm de acordo com a teoria de Mie. Esses dois fatores ajudam a explicar a maior refletância do TiO₂ P25T em relação ao seu pigmento de origem na região do NIR. Por outro lado, o maior tamanho de partícula do TiO₂ P25T (Tabela 9, pág. 69, e Figura 34 c e d, pág. 66) acarretou num menor espalhamento da luz na região do visível, quando comparado com os demais pigmentos de dióxido de titânio.

4.2 Caracterizações das tintas

4.2.1 Viscosidade

Segundo Adami (2002) e Conceição (2006), a viscosidade é a resistência de um fluido ao escoamento, sendo definida como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento. As tintas, quanto ao comportamento reológico, são classificadas como fluidos não-newtonianos do tipo tixotrópico, onde a viscosidade diminui sob cisalhamento e com o tempo. Esse fenômeno é importante para que a tinta apresente uma viscosidade adequada ao sistema de aplicação. A viscosidade é responsável pela formação de um filme uniforme sobre o substrato, podendo influenciar diretamente na *performance* e nas propriedades de aplicação. Observa-se na Tabela 14 que a viscosidade é afetada pelo tipo pigmento (TiO₂) e pelo teor de carga (CaCO₃) utilizado na produção das tintas.

Tabela 14. Resultados de viscosidade

Amostra	Viscosidade (cP)	Teor de CaCO₃
T-20%R902	542 ± 3	-
T-15%R902	1154 ± 3	5%
T-10%R902	3098 ± 13	10%
T-5%R902	4335 ± 52	15%
T-20%R706	296 ± 0	-
T-15%R706	479 ± 3	5%
T-10%R706	671 ± 4	10%
T-5%R706	847 ± 5	15%
T-20%P25T	78 ± 1	-
T-15%P25T	70 ± 0	5%
T-10%P25T	68 ± 1	10%
T-5%P25T	18 ± 1	15%
T-5%P25	974 ± 4	15%
T-20%CaCO ₃	625 ± 5	20%

A viscosidade das tintas aumentou com a maior quantidade de CaCO_3 usado nas amostras de tinta produzidas com dióxido de titânio comercial (R902 e R706), sendo mais expressivo nas amostras formuladas com o TiO_2 R902. Isso se deve, em parte, à elevada absorção de óleo da carga, que leva a uma maior absorção de resina e consequente aumento da viscosidade. De acordo com Seerig (2013), em cargas com tamanho de partícula reduzido observa-se um aumento da viscosidade e uma maior estabilidade das tintas. Esse incremento tixotrópico diminui a mobilidade dos pigmentos e evita a floculação.

A tinta T-5%P25 foi formulada com o pigmento TiO_2 P25 e a carga CaCO_3 , ambos com elevada absorção de óleo (127 g/100 g pigmento e 99 g/100 g pigmento, respectivamente). Como resultado, a tinta apresentou um acentuado comportamento tixotrópico, com uma elevada viscosidade em repouso e uma redução da mesma quando submetida ao cisalhamento (CIULLO, 1996). Esse incremento na viscosidade impediu que fossem produzidas tintas com maior teor de TiO_2 P25. O resultado de viscosidade da tinta T-5%P25 apresentado na Tabela 14 não reflete esse comportamento, sendo necessário um estudo reológico mais amplo (tensão de cisalhamento *versus* a taxa de cisalhamento) para estudar a viscosidade verificada durante o manuseio da tinta.

O efeito espessante observado no TiO_2 P25 foi modificado com o seu tratamento térmico. Nas tintas com o pigmento tratado termicamente (TiO_2 P25T), a viscosidade apresentou valores extremamente baixos para uma tinta, tornando difícil a sua aplicação. Esse comportamento está associado à diminuição da área superficial proporcionada pelo aumento no tamanho de partícula, dificultando interação do pigmento com a resina no sistema base água e inibindo o aumento da viscosidade.

4.2.2 Espessura da camada seca de tinta

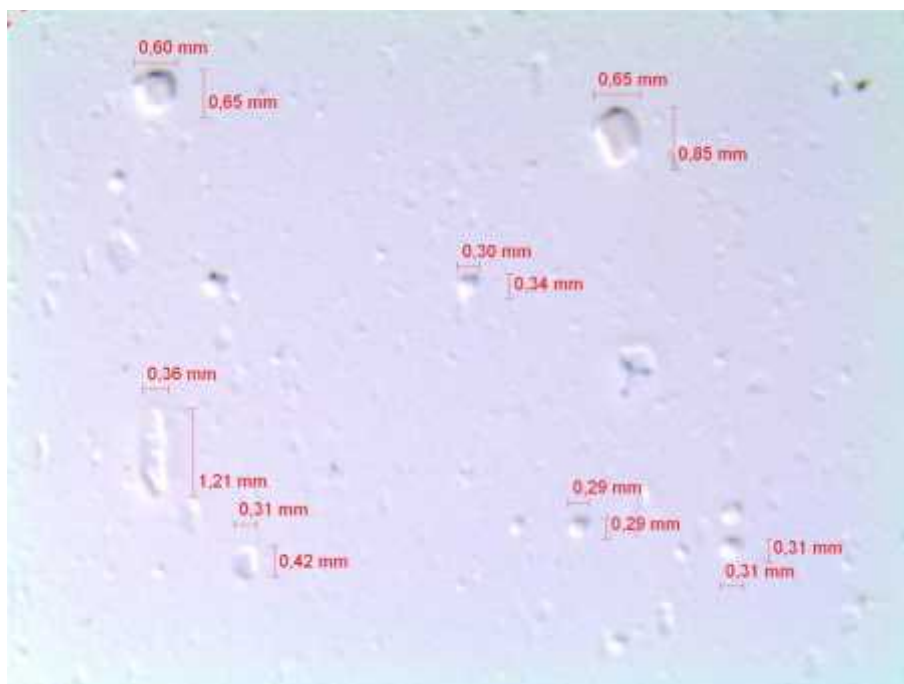
A espessura da camada de tinta aplicada sobre placa de vidro apresentou valor em torno de 55 μm para a maioria das amostras, como apresentado na Tabela 15. Conforme se aumenta o teor de CaCO_3 e se diminui o teor de TiO_2 R902, observa-se um aumento da espessura do filme, o que pode ser atribuído à elevada viscosidade das tintas. De acordo com o mostrado na Figura 44, as tintas produzidas com TiO_2 P25T possuem grumos e aglomerados, os quais são visíveis no filme de tinta aplicado. A rugosidade formada, principalmente nas tintas com maior concentração do pigmento, pode ter distorcido os valores de espessura do filme de tinta. O pigmento TiO_2 P25T não apresenta nenhum tipo

de tratamento superficial, necessários para uma boa dispersão no sistema base água, o que pode explicar a formação dos grandes aglomerados (ABRAHÃO, 2013).

Tabela 15. Resultados da espessura do filme de tinta

Amostra	Espessura do filme de tinta (μm)
T-20%R902	48 ± 2
T-15%R902	61 ± 2
T-10%R902	61 ± 1
T-5%R902	83 ± 3
T-20%R706	48 ± 5
T-15%R706	47 ± 1
T-10%R706	53 ± 6
T-5%R706	56 ± 5
T-20%P25T	78 ± 5
T-15%P25T	62 ± 1
T-10%P25T	54 ± 4
T-5%P25T	54 ± 4
T-5%P25	47 ± 1
T-20%CaCO ₃	45 ± 5

Figura 44. Filme da tinta T-15%P25T com presença de grumos e aglomerados do TiO₂ P25T. Imagem obtida com estereomicroscópio.



FONTE: Próprio autor

Posteriormente será discutido o impacto da variação da espessura dos filmes de tinta nas propriedades ópticas, como refletância difusa e cor.

4.2.3 Propriedades ópticas: poder de cobertura, cor, brilho e espectroscopia de refletância difusa (UV-VIS-NIR)

As amostras de tintas foram caracterizadas por diferentes técnicas, visando avaliar a interação com a radiação solar, cujos resultados estão descritos na Tabela 16 e serão discutidos nas seções a seguir.

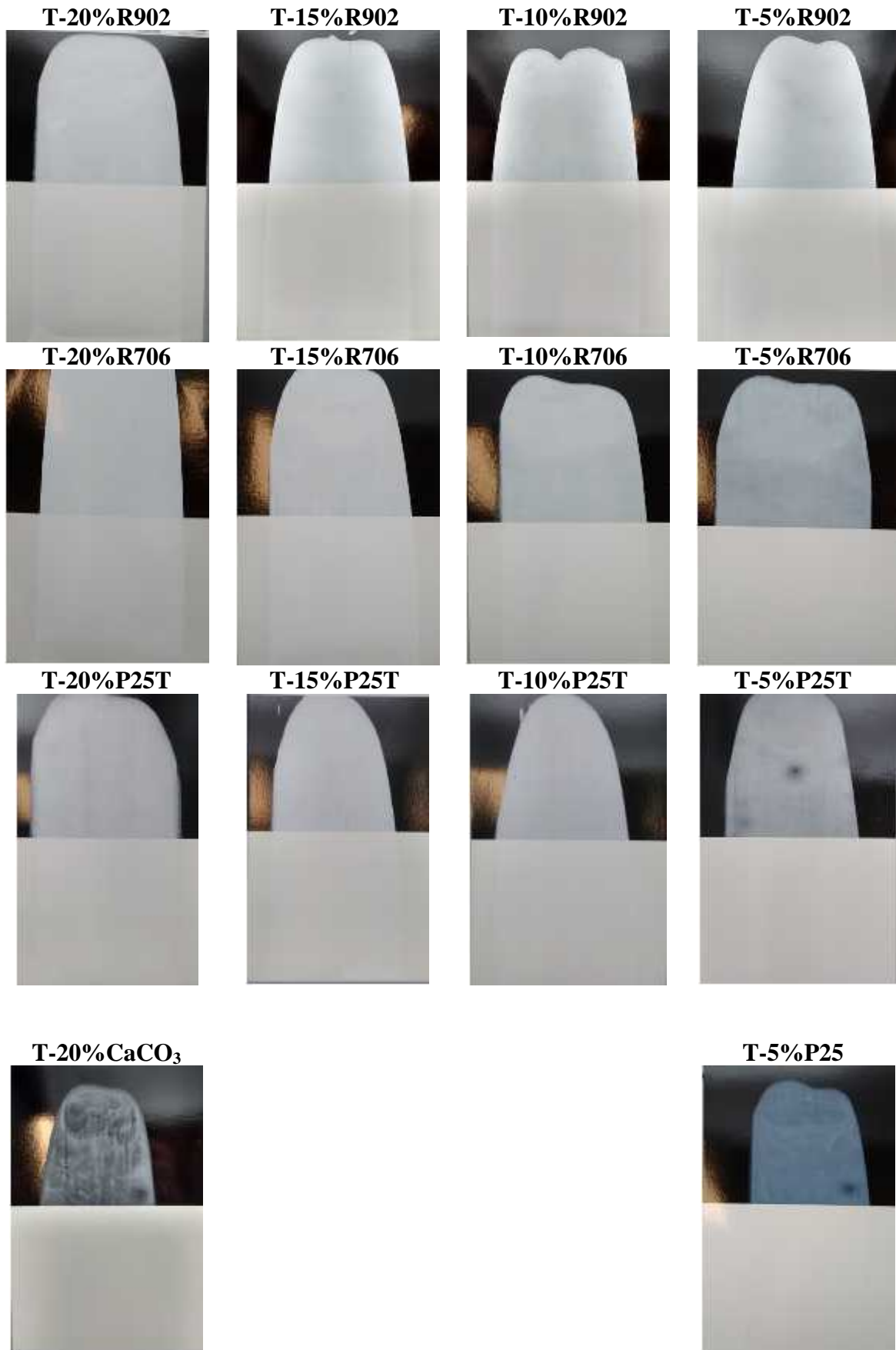
Tabela 16. Avaliação de poder de cobertura, coordenadas de cor, brilho e refletância difusa das tintas.

Amostra	Poder de Cobertura (%)	CIELab			Brilho	Refletância Difusa em 500 nm (%)	Refletância Difusa em 1500 nm (%)	Refletância Difusa em 2000 nm (%)
		L*	a*	b*	G			
T-20%R902	85,1 ± 0,1	96,08	-0,66	0,84	17,77	91	59	42
T-15%R902	87,3 ± 0,1	96,76	-0,72	1,88	13,97	92	64	46
T-10%R902	81,2 ± 0,0	95,50	-0,76	1,08	4,99	90	59	42
T-5%R902	66,9 ± 0,2	92,91	-0,96	0,40	3,47	84	48	32
T-20%R706	90,9 ± 0,2	96,20	-0,79	1,29	53,53	90	62	46
T-15%R706	82,8 ± 0,5	95,75	-0,72	1,03	14,77	90	61	46
T-10%R706	74,2 ± 0,1	93,72	-0,88	0,65	7,78	85	52	38
T-5%R706	54,4 ± 0,1	89,66	-1,14	-0,13	4,41	77	41	29
T-20%P25T	76,8 ± 0,1	93,25	-0,71	2,10	12,3	86	73	65
T-15%P25T	79,2 ± 0,4	94,68	-0,96	1,10	7,4	90	63	51
T-10%P25T	71,9 ± 0,6	89,47	-0,64	1,56	9,4	78	64	56
T-5%P25T	42,3 ± 0,5	83,56	-0,69	0,66	6,0	67	52	44
T-5%P25	24,4 ± 0,0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	56	15	11
T-20%CaCO ₃	14,3 ± 0,0	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	37	20	17

N.A. = Não aplicável

4.2.3.1 Poder de cobertura

A tinta com 20% de TiO₂ R706 apresentou maior poder de cobertura entre as tintas avaliadas, conforme apresentado na Tabela 16. Isso pode ser atribuído ao tamanho de partícula do R706 (0,14 µm) estar mais próximo do ideal de 200 a 250 µm para um ótimo espalhamento da luz na região do visível (TIARKS *et al.*, 2003). Observa-se na Figura 45 que com o aumento do teor de CaCO₃, ocorre uma diminuição gradual do poder de cobertura, fato relacionado ao baixo índice de refração da carga ($n = 1,63$). Segundo Castro (2009), o poder de cobertura é proporcional à diferença entre o n do pigmento/carga e do meio no qual está disperso (n da resina acrílica de 1,5). Portanto, quanto menor a diferença entre os n , menor é o poder de cobertura.

Figura 45. Poder de cobertura das amostras de tinta

FONTE: Próprio autor

A influência do índice de refração na opacidade de um filme (pigmento/carga e resina) é explicada na equação de Fresnel (Equação 11, pág. 37), cujo valor de refletância ($R \times 100$) do pigmento e da carga em relação à resina ($n = 1,5$) fica em 8,26 para o TiO_2 ($n = 2,71$) e 0,17 para o CaCO_3 ($n = 1,63$) (ASSIS & ALMEIDA, 2005).

Nos valores de poder de cobertura das tintas com o TiO_2 R902 fica evidente uma diminuição mais branda quando comparado com os pigmentos TiO_2 R706 e TiO_2 P25 (Tabela 16, pág. 81). Isso ocorre devido à maior espessura dos filmes de tinta com TiO_2 R902, o que resulta num aumento no teor de pigmento e diminuição do espaço entre as partículas, o que favorece o espalhamento múltiplo da radiação na região do visível.

A amostra com TiO_2 nanométrico (P25) apresentou baixo poder de cobertura e a formação de um filme translúcido. Segundo Allen *et al.* (2004), em pigmentos com tamanho de partícula de 2 a 50 nm a luz visível é transmitida e o sistema (pigmento/resina) se torna essencialmente translúcido, comportamento esse que pode ser explicado pela teoria de Rayleigh. A intensidade da luz espalhada por partículas ultrafinas é inversamente proporcional à quarta potência do comprimento de onda. Assim, para tamanhos de partículas pequenas (15-50 nm), a capacidade de espalhamento diminui na faixa visível tornando-o mais transparente do que TiO_2 micrométrico.

As tintas produzidas com o pigmento tratado termicamente (TiO_2 P25T) apresentaram baixos valores de poder de cobertura, quando comparado com as mesmas proporções dos dióxidos de titânio comerciais (R902 e R706). Isso se deve à aglomeração das partículas de pigmento, como evidenciado na Figura 44 (pág. 80), que diminuem a eficiência de espalhamento da luz, uma vez que cada aglomerado espalha a luz como se fosse uma única partícula grande, conforme descrito por Tiarks *et al.* (2003). A eficiência do espalhamento da luz depende fortemente do estado de dispersão das partículas de pigmento no interior da película de tinta. A luz é afetada por partículas muito finas e, independente do seu índice de refração, não proporcionam opacidade suficiente. Além disso, partículas relativamente grandes também refletem a luz, mas proporcionam opacidade indesejável (KARAKA & ÇELIK, 2012).

4.2.3.2 Brilho

Observa-se na Tabela 16 (pág. 81) que o brilho diminui gradualmente com o aumento no teor de CaCO_3 , devido ao aumento da rugosidade na superfície do filme de tinta. De acordo com Tiarks *et al.* (2003), revestimentos de alto brilho possuem um baixo PVC, o que evita que partículas irregulares e aglomeradas fiquem na superfície e reduzem o brilho. Em revestimentos com altos teores de PVC, a superfície fica microscopicamente rugosa e áspera, uma vez que nem todos os pigmentos conseguem ser cobertos pela resina. Esse afloramento dos pigmentos na superfície do filme aumenta a reflexão difusa e, conseqüentemente, diminui o brilho (GNECCO, 2005). Na Tabela 16 (pág. 81), observa-se também menor brilho nas tintas produzidas com 15 e 20% TiO_2 P25T, quando comparado as mesmas proporções dos pigmentos TiO_2 R902 e R706, devido à má dispersão dos aglomerados.

O brilho dos revestimentos pigmentados é uma propriedade relacionada com a resina, no entanto, o pigmento pode influenciar a qualidade do brilho, principalmente através de suas propriedades de dispersão. O grau do brilho de um revestimento pode variar de alto brilho (reflexão especular) a uma superfície fosca (reflexão difusa) (BUXBAUM & PFAFF, 2005). Segundo Seerig (2013), o brilho de um filme de tinta é menor quando se utilizam cargas e pigmentos de maior absorção de óleo, o que pode explicar o menor brilho das amostras de tintas produzidas com o TiO_2 R902. A elevada absorção de resina pelo pigmento e pela carga carreta num aumenta a reflexão difusa e, conseqüentemente, diminui o brilho do filme de tinta.

4.2.3.3 Cor e Refletância difusa

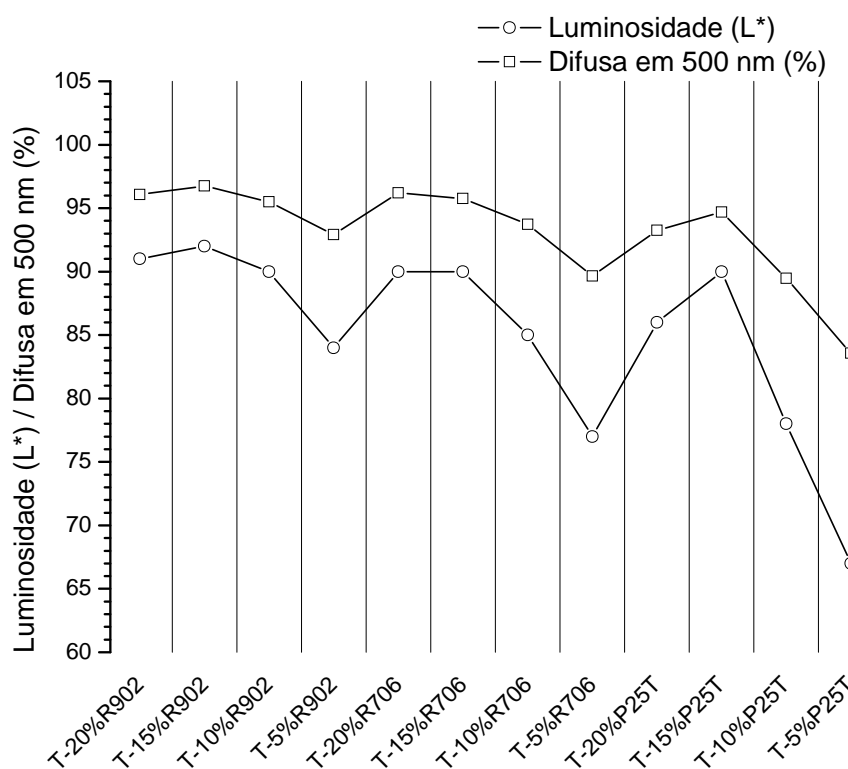
A cor das amostras foi medida de acordo com o sistema CIELab, formado por coordenadas colorimétricas constituídas dos eixos branco-preto (L^*), vermelho-verde (a^*) e amarelo-azul (b^*) (OUCHI, SANTOS & QUINDICI, 2005). Segundo Anghinetti (2012), a cor de um objeto é resultado do efeito das ondas da luz visível que o ilumina; uma parte dessa luz pode ser absorvida pelo objeto enquanto a outra parte refletida ou, no caso dos corpos transparentes a luz é transmitida. A cor desse objeto é o resultado desta porção da luz refletida ou absorvida.

A cor branca é caracterizada por refletir entre 70 e 90% da radiação visível, principalmente acima de 430 nm. Como observado na Tabela 16 (pág. 81), as amostras

brancas apresentam um valor positivo e elevado de luminosidade L^* , com valores de a^* e b^* próximo de zero.

Na Figura 46 está representada uma relação entre a refletância difusa em 500 nm e L^* para cada amostra de tinta avaliada. As amostras com maior teor de pigmento TiO_2 (15 e 20%) refletem mais a radiação na região do visível, o que explica o maior valor de L^* . Por outro lado, a substituição de parte do TiO_2 pela carga $CaCO_3$, ocasiona a queda na refletância e por consequência na luminosidade (L^*).

Figura 46. Relação entre a luminosidade L^* e a refletância em 500 nm



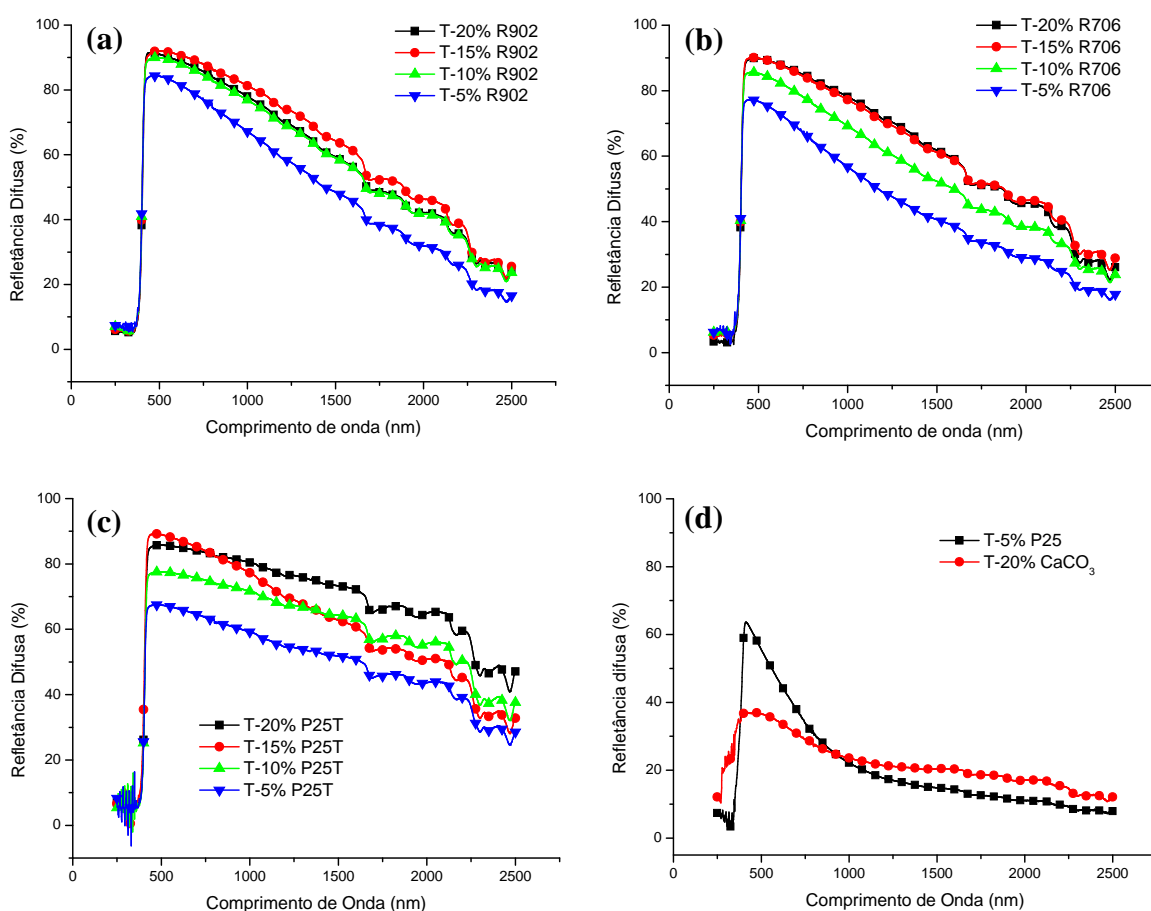
FONTE: Próprio autor

De acordo com Kaur (2012), a refletância de um material tem dois componentes, refletância especular e refletância difusa. A refletância difusa é o maior componente em superfícies foscas, como tintas e materiais poliméricos. Em uma película de tinta, a refletância difusa é o resultado da combinação de diferentes fatores, como: índice de refração dos pigmentos, carga e resina, tamanho de partícula, concentração dos pigmentos e espessura da película.

Nas tintas produzidas com os pigmentos (TiO_2 R902 e TiO_2 R706), observa-se um comportamento similar para a refletância, conforme observado na Figura 47 (a e b). As amostras apresentam uma elevada absorção da região do UV, seguido de um aumento

significativo da refletância na região do VIS que vai caindo conforme aumenta o comprimento de onda. Observa-se que os valores de refletância difusa das amostras T-20%R902, T-15%R902 e T-10%R902 são muito similares, apesar dos diferentes teores de TiO_2 (Figura 47 a). Esse fato pode ser explicado pelo aumento da espessura do filme de tinta (Tabela 15, pág. 80), que leva a uma maior concentração de pigmento. Nesse caso, segundo Mcneil & French (2001), a distância entre as partículas de pigmento diminui, favorecendo o espalhamento múltiplo da radiação incidente e aumentando a refletância difusa.

Figura 47. Curvas de refletância difusa nas regiões do UV-VIS-NIR: (a) Tintas com TiO_2 R902, (b) Tintas com TiO_2 R706, (c) Tintas com TiO_2 P25T e (d) Tintas com TiO_2 P25 e CaCO_3



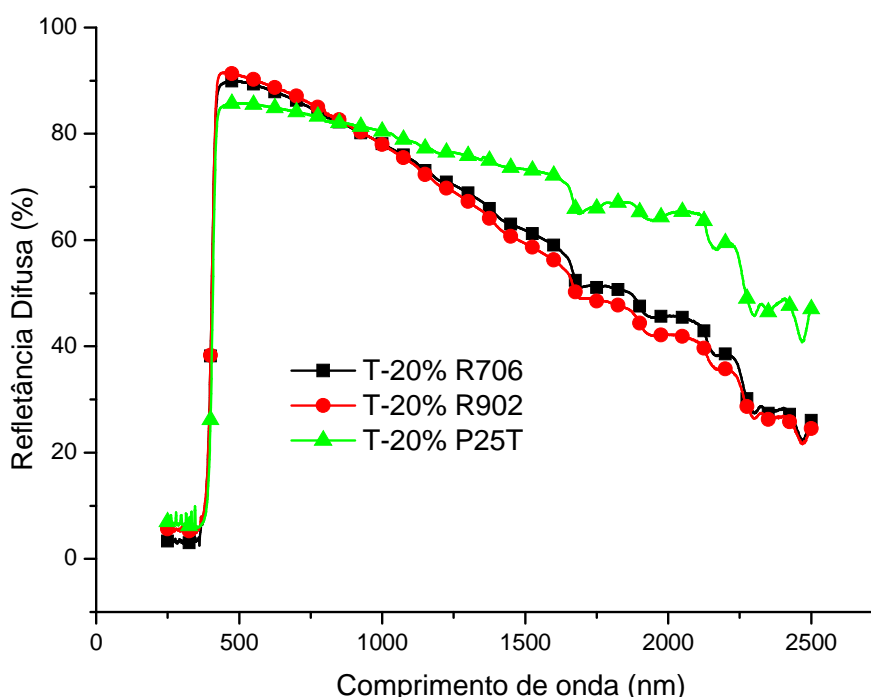
FONTE: Próprio autor

Nas tintas produzidas com 5% de pigmento TiO_2 e 15% de carga (CaCO_3), fica evidente o efeito do índice de refração. Segundo Dalpiaz (2006) o espalhamento da luz ocorre através do contorno em duas fases (nesse caso, resina/ TiO_2 e resina/ CaCO_3) quando existe uma diferença no índice de refração para as duas fases: quanto maior for essa diferença entre n do pigmento ou o n da carga em relação ao n da resina, mais eficiente

será o espalhamento da luz. Como o CaCO_3 possui menor índice de refração que o TiO_2 , o seu efeito será diminuir o espalhamento da luz, conforme observado nos gráficos de refletância difusa (Figura 47 a, b e c)

Observa-se que a maioria das tintas produzidas com TiO_2 P25T (Figura 47.c, pág. 86 e Tabela 16, pág. 81) apresenta menores valores de refletância difusa na região do VIS (400 a 700 nm) quando comparado com os pigmentos (TiO_2 R902 e R706). No entanto, esse comportamento se inverte com o aumento do comprimento de onda. Na Figura 48 é possível observar que o pigmento tratado termicamente (TiO_2 P25T) reflete em média 20% mais radiação na região do NIR (700 a 2500 nm) que os pigmentos comerciais (TiO_2 R902 e TiO_2 R706). Segundo Song *et al.* (2014), pigmentos com maior tamanho de partícula refletem mais eficientemente os comprimentos de onda maiores da região do NIR, fato que pode explicar a maior refletância nesta região da tinta com o TiO_2 P25T. Por outro lado, o menor espalhamento da luz na região do VIS pode estar associado à má dispersão do pigmento e ao tamanho de partícula estar acima do ideal (200 a 300 nm) para essa faixa de comprimento de onda.

Figura 48. Curvas de refletância difusa nas regiões do UV-VIS-NIR das tintas com 20% de TiO_2



FONTE: Próprio autor

As tintas produzidas com o pigmento nanométrico (T-5%P25) e somente com carga (T-20% CaCO_3) apresentaram valores baixos de refletância difusa ao longo do NIR e baixo poder de cobertura, com a formação de um filme translúcido, conforme Figura 47.d.,

pág. 86. Nesse caso, observa-se que esse comportamento é o oposto ao encontrado nos materiais particulados (TiO_2 P25 e CaCO_3), onde a refletância apresentou valores entre 85 e 100% (Figura 43, pág. 76). Segundo Dalpiaz (2006), a refletância do pó é apenas uma indicação da alvura resultante no filme, enquanto na tinta o espalhamento da luz é provocado pela partícula dentro da matriz polimérica e depende principalmente da diferença de índice de refração entre a carga e o pigmento com a resina. A baixa refletância da tinta T-5%P25 ao longo das regiões do VIS e NIR está associada ao tamanho de partícula de poucos nanômetros do pigmento TiO_2 P25. Partículas nanométricas dispersas na matriz polimérica apresentam pouca interação com comprimentos longos da luz, permitindo a sua transmissão através do filme de tinta.

Os resultados da refletância difusa do pigmento nanométrico (TiO_2 P25) na forma de pó e quando disperso na tinta apresentaram valores opostos. Diferentemente do que concluíram os autores Fang *et al.* (2013) e Jeevanandam *et al.* (2007), os pigmentos nanométricos não podem ser usados como pigmentos reflexivos em tintas base água. Entretanto, a calcinação do mesmo, e conseqüente aumento do tamanho de partícula, levou a formação de um pigmento (TiO_2 P25T) com promissora aplicação como pigmentos reflexivos em tinta aquosa.

4.3 Considerações Finais

O pigmento nanométrico (TiO_2 P25) apresentou significativo efeito espessante na tinta, o que limitou o seu uso em apenas 5%. Isso pode estar associado à elevada área superficial das nanopartículas.

A diminuição do teor de pigmento (TiO_2) e aumento no teor de carga (CaCO_3) nas tintas levou a formação de um filme de tinta com menor poder de cobertura e mais translúcido. Tintas com menos de 10% de TiO_2 apresentam baixa refletância nas regiões do VIS e NIR, não sendo indicado o seu uso.

Durante a parte experimental teve-se dificuldade em reproduzir os valores de tamanho médio de partícula e absorção de óleo informado pelos fornecedores dos pigmentos de TiO_2 . Os fornecedores não informam a técnica utilizada para determinar tamanho de partícula e a absorção de óleo está atrelada com a habilidade do executante, o que justifica em parte os diferentes valores encontrados.

5 CONCLUSÕES

As tintas produzidas com resina acrílica estirenada base água e pigmentos de dióxido de titânio apresentaram comportamento óptico e reológico distintos, variando de acordo com o tamanho da partícula, área superficial e dispersão do pigmento na resina polimérica. Através da caracterização dos pigmentos e das tintas produzidas é possível concluir:

-) Os pigmentos comerciais (TiO_2 R902 e R706) são formados por partículas unitárias e pequenos agregados, com tamanho médio entre 140 e 600 nm. Esses pigmentos são mais indicados para aplicações que exigem refletância na região do visível, como cor e poder de cobertura.
-) O pigmento nanométrico (TiO_2 P25) é formado por grandes agregados/aglomerados, com partículas unitárias nanométricas e apresenta elevada refletância na forma em pó nas regiões do VIS e NIR. Entretanto, ao ser aplicado na tinta forma um filme translúcido e com baixos valores de refletância, o que o desclassifica para uso em tintas com apelo estético e reflexivas ao calor.
-) A calcinação do pigmento nanométrico acarretou na mudança da estrutura cristalina de anatase para rutilo e num elevado aumento no tamanho das partículas unitárias e dos agregados, que proporcionou uma maior refletância na região do NIR quando comparado com os demais pigmentos. Além disso, ocorreu uma diminuição significativa da área superficial do TiO_2 P25T, o que dificultou a sua dispersão no meio aquoso. O TiO_2 P25T é indicado para ser usado em formulações de tintas base água reflexivas ao calor.
-) Os resultados de refletância difusa das tintas foram afetados por diversos fatores: (1) tamanho de partícula dos pigmentos, onde pigmentos maiores refletem mais eficientemente a radiação na região do NIR; (2) índice de refração do pigmento e da carga; (3) pela qualidade da dispersão do pigmento na resina polimérica; (4) pela espessura do filme (maior espessura leva a uma maior concentração de pigmento).
-) A viscosidade da tinta está diretamente relacionada com a área superficial dos pigmentos/carga, bem como com a dispersão dos mesmos na resina polimérica. A

viscosidade tende a aumentar quando os pigmentos/cargas apresentam elevada área superficial e a diminuir quando os pigmentos não estão bem dispersos.

6 TRABALHOS FUTUROS

-) Comparar os resultados obtidos com tintas reflexivas brancas comerciais;
-) Avaliar o uso do TiO_2 P25 como agente espessante em tintas base água através de estudos reológicos;
-) Avaliar o efeito do tamanho de partícula do TiO_2 nas propriedades ópticas de tintas base solvente;
-) Pesquisar formas de tratamento superficial para o TiO_2 P25T, visando melhorar as propriedades de dispersão na resina polimérica e aumentar a refletância da radiação na região do NIR;
-) Testar misturas de pigmentos com diferentes tamanhos de partícula, buscando otimizar tanto a refletância na região do VIS como do NIR.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. ABRAFATI. Indicadores do mercado. [S.I.]: **ABRAFATI**, 2016. Disponível em: <<http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>>, Acesso em 21 Ago. 2016
2. ABRAHÃO, Ricardo Tadeu. **Study on the dispersion of titanium dioxide pigment particles in water**. 2013, 111 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013
3. ADAMI, Vivian Sebben. **Estudo da variabilidade da viscosidade na produção de lotes de tintas: um projeto Seis Sigma**. 2002, 147 f.. Dissertação (Mestrado profissionalizante em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002
4. AGILENT TECHNOLOGIES. UV-Vis & UV-Vis-NIR Systems - Cary 5000 UV-Vis-NIR. [S.I.]: **Agilent Technologies**, 2016. Disponível em: <<http://www.agilent.com/en-us/products/uv-vis-uv-vis-nir/uv-vis-uv-vis-nir-systems/cary-5000-uv-vis-nir>>, Acesso em 06 Fev. 2016
5. ÁGUA QUÍMICA. Produtos - Resinas Base Água - Emulsões Acrílicas - Estirenadas - AQ - 1607. [S.I.]: **Água Química**, 2011. Disponível em: <<http://www.aguiaquimica.com/pt/produto/111/aq---1607>>, Acesso em 25 Jan. 2015
6. ALLEN, Norman S. *et al.* Degradation and stabilisation of polymers and coatings: nano versus pigmentary titania particles. **Polymer degradation and stability**, v. 85, n. 3, p. 927-946, 2004.
7. ALVES, Annelise K. **Obtenção de micro e nanofibras de TiO₂ por *electrospinning*: caracterização de propriedades e atividade fotocatalítica**. 2008, 136 f., Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008
8. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2244-15a**: Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates. West Conshohocken, PA, 2015
9. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2805-11**: Standard Test Method for Hiding Power of Paints by Reflectometry. West Conshohocken, PA, 2011.

10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D281-12**: Standard Test Method for Oil Absorption of Pigments by Spatula Rub-out. West Conshohocken, PA, 2012a.
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E903-12**: Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres., West Conshohocken, PA, 2012b.
12. AMORIM NETO, Antonio A.; ALMEIDA, Arnaldo B. L. de. Titânio. [S.I.]: **DNPM**, 2010. Disponível em: < https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3999>, Acesso em 08 Dez. 2016
13. ANGHINETTI, Izabel Cristina Barbosa. **Tintas, suas Propriedades e Aplicações Imobiliárias**. 2012. 65 f. Monografia (Curso de Especialização em Construção Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012
14. ASSIS, Wilson A. de; ALMEIDA, Gerson de. Pigmentos Inorgânicos. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 339-364
15. BARTHOLI, J. C. Guia prático sobre cargas minerais e suas aplicações em tintas. **Tintas e Vernizes**, n. 178, Ano 38, p. 52-58, Ago./Set. 1998.
16. BIAS, E. de S.; BAPTISTA, G. M. de M.; LOMBARDO, M. A. Análise do fenômeno de ilhas de calor urbanas, por meio da combinação de dados Landsat e Ikonos. **Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto**, v. 11, p. 1741-1748, 2003.
17. BRADY, Robert F.; WAKE, Lindsay V. Principles and formulations for organic coatings with tailored infrared properties. *Progress in Organic coatings*, v. 20, n. 1, p. 1-25, 1992.
18. BRAUN, Juergen H.; BAIDINS, Andrejs; MARGANSKI, Robert E. TiO₂ pigment technology: a review. **Progress in organic coatings**, v. 20, n. 2, p. 105-138, 1992.
19. BROWN, Roger FG; CARR, Christopher; TAYLOR, Michael E. Effect of pigment volume concentration and latex particle size on pigment distribution. **Progress in Organic coatings**, v. 30, n. 3, p. 185-194, 1997.
20. BUXBAUM, Gunter (Ed.); PFAFF, Gerhard (Ed.). **Industrial inorganic pigments**. 3rd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005
21. BYK ADDITIVES AND INSTRUMENTS. Data Sheet S205 BYK-345 BYK-346 BYK-347 BYK-348 BYK-349. [S.I.]: **Bestchem**, 2008a. Disponível em: < http://www.bestchem.hu/bestchem/surplus/BYK-348_TDS_Eng.pdf >, Acesso em 06 Fev. 2015

22. BYK ADDITIVES AND INSTRUMENTS. Data Sheet W231: DISPERBYK-2010 DISPERBYK-2015. [S.I.]: **Farbe Und Lack**, 2008b. Disponível em: <http://www.farbeundlack.de/img/navigator/lack/BYK_MM_DOC_Disperbyk2015_tds.pdf>, Acesso em 06 Fev. 2015
23. CALLISTER JUNIOR, Willian D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 7ª Ed., Rio de Janeiro: LTC, 2008
24. CARDOSO, Renata. Dossiê Técnico Pintura para Metais como Proteção Anticorrosiva. [S.I.]: **SBRT**, 2013. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/acessoDT/27687>>. Acesso em: 28 fev. 2014
25. CASTRO, Adriana. P. A. S. **Análise da refletância de cores de tintas através da técnica espectrofotométrica**. 2002. 183p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
26. CASTRO, Carmen Dias. **Estudo da influência das propriedades de diferentes cargas minerais no poder de cobertura de um filme de tinta**. 2009, 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009
27. CHEMOURS. Ti-Pure Titanium Dioxide. [S.I.]: **Chemours**, 2015. Disponível em: <https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/en_US/assets/downloads/Ti-Pure-physical-properties.pdf>, Acesso em 16 Out. 2016
28. CIULLO, Peter A. **Industrial minerals and their uses: a handbook and formulary**. 1ª Ed., William Andrew, 1996.
29. CONCEIÇÃO, Paulo R. N. **Utilização de análise multivariada de dados na otimização de misturas de minerais industriais para a formulação de tintas**. 2006, 166 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006
30. CONDE, A. L.; PONZETO, E.; ROSA, F. Tensoativos: Conceitos Gerais e suas Aplicações em Tintas. Oxiteno, **Artigos Técnicos ART TV007-08/03**, 2003.
31. COSER, Eliane. **Desenvolvimento de revestimentos coloridos refletores da radiação infravermelha proveniente da radiação solar**. 2014, 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas,

- Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014
32. COSTA, Ana Cristina F. Melo *et al.* **Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂**. *Cerâmica*, v. 52, n. 324, p. 255, 2006.
 33. CUNHA, Andreza de Oliveira. **O estudo da tinta / textura como revestimento externo em substrato de argamassa**. 2011. 129f. Monografia (Curso de Especialização em Construção Civil) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011
 34. DALPIAZ, Giovani. **Estudo do efeito de cargas minerais em compósitos poliméricos particulados em matriz de polipropileno**. 2006, 236 p. Tese (Doutorado em Engenharia) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2006
 35. DING, Xuefeng *et al.* Multigram scale synthesis and characterization of monodispersed cubic calcium carbonate nanoparticles. **Materials Letters**, v. 60, n. 12, p. 1515-1518, 2006
 36. DINIZ, Francisco D. Aplicações Arquitônicas. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 497-519
 37. DOW. ACRY SOL™ RM-6000 Solvent-Free, Nonionic Urethane Rheology Modifier. [S.I.]: **DOW**, 2004. Disponível em: < http://www.dow.com/assets/attachments/business/pcm/acrysol_rm/acrysol_rm-6000/tds/acrysol_rm-6000.pdf >, Acesso em 06 Fev. 2015
 38. DUPONT. DuPont™ Ti-Pure® R-706. [S.I.]: **DuPont**, 2007a. Disponível em: < http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/products/706/CO_B_H_566_19_7_706_Grade_Description.pdf >, Acesso em 25 Jan. 2015
 39. DUPONT. DuPont™ Ti-Pure® titanium dioxide - titanium dioxide for coating, [S.I.]: **Chemours**, 2007b. Disponível em: https://www.chemours.com/Titanium_Technologies/de_US/tech_info/literature/Coatings/CO_B_H_65969_Coatings_Brochure.pdf. Acesso em 19 Julho 2016
 40. DUPONT. Ti-Pure® R-902+ da DuPont™ - Informações sobre o produto. [S.I.]: **DuPont**, 2006. Disponível em: < http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/pt_US/products/902plus/R902plus_product_information.pdf >, Acesso em 25 Jan. 2015

41. DUVARCI, Özlem Ç.; ÇİFTÇIO LU, Muhsin. Preparation and characterization of nanocrystalline titania powders by sonochemical synthesis. **Powder Technology**, Urla, v. 228, p. 231–240, Sept. 2012
42. EMERALD PERFORMANCE MATERIAL. Antarol™ TS 709. [S.I.]: **Braschemical**, 2008. Disponível em: < <http://www.braschemical.com.br/fotos/produtos/Antarol-TS709.pdf> >, Acesso em 06 Fev. 2015
43. EVONIK. AEROXIDE®, AERODISP® and AEROPERL® Titanium Dioxide as Photocatalyst - Technical Information – 1243. [S.I.]: **Aerosil**, 2015. Disponível em: <https://www.aerosil.com/sites/lists/IM/Documents/TI-1243-Titanium-Dioxide-as-Photocatalyst-EN.pdf>. Acesso em 23 Dez. 2015
44. FANG, V. *et al.* A review of infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures. **GNS Science Report**, Lower Hutt, v. 2013/39, p. 1- 20, 2013.
45. FARROKHPAY, Saeed. A review of polymeric dispersant stabilisation of titania pigment. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 151, n. 1, p. 24-32, 2009.
46. FARROKHPAY, Saeed. **Interaction of polymeric dispersants with Titania pigment particles**. 2004, 214 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Ian Wark Research Institute, ARC Special Research Centre for Particle and Material Interfaces, University of South Australia, Mawson Lakes, 2004
47. FAURE, Bertrand *et al.* Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 14, n. 2, p. 1-23, 2013
48. FAZENDA, Jorge M. R.; DINIZ, Francisco D. Introdução, história e composição básica. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 497-519
49. FURTADO, Paulo. **Pintura Anticorrosiva dos Metais**. 1ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2010
50. GAO, Qiang; WU, Xiaomei.; FAN, Yueming. Solar spectral optical properties of rutile TiO₂ coated micaetitania Pigments. **Dyes and Pigments**, Guangzhou, v. 109, p. 90 – 95, Oct. 2014
51. GHAFARIA, M, *et al.* Effect of Au nano-particles on TiO₂ nanorod electrode in dye-sensitized solar cells. **Electrochimica Acta**, v. 76, p. 446– 452, Sept. 2012
52. GIUSEPPE, E., D’ORAZIO M. Bricks and “Heat Island”: cool strategies in the tradition. **Tiles & Bricks International**, Vol. 2/2013, p. 18-29, 2013

53. GNECCO, Celso. Ensaio para determinação da composição e caracterização de tintas. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 943-1004
54. HANAOR, D. A. H., *et al.* Single and mixed phase TiO₂ powders prepared by excess hydrolysis of titanium alkoxide. **Advances in Applied Ceramics**, Sydney, v. 111, n. 3, p. 149 – 158, Apr. 2012
55. IKEMATSU, Paula. **Estudo da refletância e sua influência no comportamento térmico de tintas refletivas e convencionais de cores correspondentes**. 2007, 134 f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Curso de Mestrado em Engenharia Civil e Urbana, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007
56. JEEVANANDAM, P. *et al.* Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington v. 111, n. 5, p. 1912-1918, 2007.
57. KAIRALLA, Ricardo B. *et al.* Processo de fabricação. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 523-567
58. KAIRALLA, Ricardo B.; MACHADO, Jonatas R. Princípios de formulações. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 523-567
59. KARAKA , F.; ÇELIK, M. S. Effect of quantity and size distribution of calcite filler on the quality of water borne paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, n. 3, p. 555-563, 2012.
60. KARAKA , Firat; HASSAS, Behzad Vaziri; ÇELIK, Mehmet S. Effect of precipitated calcium carbonate additions on waterborne paints at different pigment volume concentrations. **Progress in Organic Coatings**, v. 83, p. 64-70, 2015.
61. KAUR, Balwinder. **Development of IR-reflective pigments for coatings and polymer**. 2012. 203 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - School of Civil, Environmental & Chemical Engineering, RMIT University, Melbourne, 2012
62. KOBAYASHI, Toshikatsu. Pigment dispersion in water-reducible paints. **Progress in organic coatings**, v. 28, n. 2, p. 79-87, 1996.
63. KUMAR, Sanjeev; VERMA, Narendra K.; SINGLA, Madan L. Highly reflective titania nanoparticle-based coating. **Pigment & Resin Technology**, v. 41, n. 3, p. 156-162, 2012.

64. KWAN, Tam Hiu. **Effect of titanium dioxide on near infrared radiation reflectance of cotton fabrics**. 2014, 117 f. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel em Artes em Moda e Têxtil) - Institute of Textiles & Clothing, The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong, 2014
65. LAMBOURNE, Ronald; STRIVENS, T. A. (Ed.). **Paint and surface coatings: theory and practice**. Elsevier, 1999.
66. LIMA, Geonir Moreira de. **Produção de Tintas e sua Correlação com os Materiais Poliméricos**. 2012. 87 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Tecnologia em Polímeros) – Centro Paula Souza, Faculdade de Tecnologia de Sorocaba, Sorocaba, 2012
67. LIU, Jieyu, *et al.* Investigation of near infrared reflectance by tuning the shape of SnO₂ nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, Shanghai, v. 496, n. 1-2, p. 261-264, Apr. 2010
68. MCNEIL, Laurie E.; FRENCH, R. H. Light scattering from red pigment particles: multiple scattering in a strongly absorbing system. **Journal of applied physics**, v. 89, n. 1, p. 283-293, 2001.
69. MCNEIL, Laurie E.; HANUSKA, A. R.; FRENCH, R. H. Orientation dependence in near-field scattering from TiO₂ particles. **Applied optics**, v. 40, n. 22, p. 3726-3736, 2001
70. MELO, Gonçalo J. M. **Optimização e desenvolvimento de processos numa empresa produtora de carbonato de cálcio**. 2010. 120f. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) – Departamento de Química e Bioquímica, Faculdade de Lisboa, Portugal, 2010
71. NATALENSE, Julio C. *et al.* Solventes. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 497-519
72. NOAA. State of the Climate: Global Analysis for December 2014. [S.I.]: NOAA, 2015. Disponível em: < <http://www.ncdc.noaa.gov/sotc/global/2014/12> >. Acesso em 19 Jan. 2015
73. O'MALLEY, Christopher *et al.* An investigation into minimizing urban heat island (UHI) effects: A UK perspective. **Energy Procedia**, v. 62, p. 72-80, 2014.
74. OUCHI, João T.; SANTOS, José F. dos; QUINDICI, Marcos L. Z. Colorimetria. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 388-434

75. PADILHA, Ângelo Fernando. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Edição digital. Curitiba: Hemus, 2000
76. PAZOKIFARD, Shahla *et al.* Comparative study on sol-gel treatment of TiO₂ nanoparticles using different fluorosilane-based compounds. In: Chemeca: Challenging Tomorrow, 2013, Brisbane, Austrália. **Anais eletrônicos...** Brisbane: Chemeca, 2013
77. PEREIRA, Joana Castello. **Estudo do Comportamento de nanopartículas de Dióxido de Titânio em diferentes suspensões**. 2010, 112 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) – Departamento de Ciências dos Materiais, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, 2010
78. POCKETT, John; BELUSKO, Martin. A Review of Heat-reflective Paints. In: Annual Conference of the Australian Solar Energy Society (AuSES), 48., 2010, Canberra, Australia. **Anais eletrônicos...** Adelaide: University of South Australia, 2010.
79. RAMIREZ, Carlos Pablo. DuPont Titanium Technologies: Dióxido de Titânio - Fundamentos Técnicos. In: **CONEXÃO ENCONTRO BANDEIRANTE BRAZMO**, 2014, Novo Hamburgo/RS
80. RHODES, F. H.; FONDA, J. S. Factors Determining the Brightness and Opacity of White Paints. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 130-135, 1926.
81. ROCHA, Aurélio N. *et al.* Aditivos. In: FAZENDA, Jorge M. R. (Coord). **Tintas & Vernizes Ciência e Tecnologia**. 3ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005, p. 435-487
82. RODRIGUES, Melissa M. **Preparação e Caracterização de Fotocatalisadores Imobilizados em Vidro**. 2007, 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Programa de pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007
83. ROTHON, R. N. Mineral fillers in thermoplastics: filler manufacture and characterization. In: JANCAR, J. (ed). **Advances in Polymer Science: Mineral Fillers in Thermoplastics I**. Springer Berlin Heidelberg, 1999. p. 67-107.
84. ROZZO, Fernando. Os princípios da Luz na Fotografia e no Cinema – Luz e Cor. [S.I.]: **Blog Emania**, 2015. Disponível em: < <http://blog.emania.com.br/fotografia-e-cinema/>>. Acesso em 12 Out. 2016
85. SATO, Kimitoshi *et al.* Ultrasonic dispersion of TiO₂ nanoparticles in aqueous suspension. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 8, p. 2481-2487, 2008.
86. SEERIG, Rafael. **Estudo da influência de cargas minerais utilizadas em tintas imobiliárias**. 2013, 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química) –

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013

87. SILVA FILHO, Ruy B. **Estudo de Caracterização de Rotas de Síntese de Dióxido de Titânio**. 2006. 100 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Programa de pós-Graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007 .
88. SIWI SKA-STEFA SKA, Katarzyna; KRYSZTAFKIEWICZ, Andrzej; JESIONOWSKI, Teofil. Effect of inorganic oxides treatment on the titanium dioxide surface properties. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, v. 42, p. 141-152, 2008.
89. SONG, J., *et al.* The effects of particle size distribution on the optical properties of titanium dioxide rutile pigments and their applications in cool non-white coatings. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, vol. 130, p. 42–50, 2014
90. TIARKS, F. *et al.* Formulation effects on the distribution of pigment particles in paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, n. 2, p. 140-152, 2003.
91. TRASFERETTI, Benedito C.; DAVANZO, Celso U. Introdução às técnicas de reflexão especular e reflexão-absorção no infravermelho: (1) reflexão especular. **Quim. Nova**, v. 24, n. 1, p. 94-98, 2001.
92. UOL. **Janeiro é o mês mais quente em SP desde 43; Porto Alegre e Rio têm recordes**. 01 Fev. 2014. Disponível em: < <http://noticias.uol.com.br/meio-ambiente/ultimas-noticias/redacao/2014/01/31/sp-e-porto-alegre-tem-janeiro-mais-quente-no-rj-e-o-3-com-maior-calor.htm> >. Acesso em: 03 Jan. 2015
93. WANG, Chengyu *et al.* Synthesis and characterization of hydrophobic calcium carbonate particles via a dodecanoic acid inducing process. **Powder Technology**, v. 198, n. 1, p. 131-134, 2010.
94. WANG, Zhang *et al.* P25 nanoparticles decorated on titania nanotubes arrays as effective drug delivery system for ibuprofen. **Applied Surface Science**, Fujian, v. 324, número, P. 621–626, Jan. 2015.
95. WONG, Angela *et al.* Application of rutile and anatase onto cotton fabric and their effect on the NIR reflection/surface temperature of the fabric. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 134, p. 425-437, 2015.
96. WONG, Eva *et al.* Reducing urban heat islands: compendium of strategies. **Environmental Protection Agency**, retrieved May, v. 12, 2008.

97. YAMANAKA, Hélio Tadashi, *et al.* **Tintas e Vernizes: Guia Técnico Ambiental**
Tintas e Vernizes – Série P + L. 1ª Ed. São Paulo: Governo do Estado de São Paulo,
2008