

Pigmentos: sua caracterização é um problema ?

MFN -0454

N CHAMADA:

TITULO: Pigmentos: sua caracterização é um problema ?

AUTOR(ES): ALMEIDA, M.L.O.BERGMAN, S.

EDICAO:

IDIOMA: português

ASSUNTO: 04.3. revestimento / conversão / acabamento

TIPO: Congresso

EVENTO: Congresso Anual da ABCP, 21

PROMOTOR: ABTCP

CIDADE: São Paulo

DATA: 21-25.11.1988

IMPRESSÃO: Sao Paulo, 1988, ABTCP

PAG/VOLUME: p.463-475,

FONTE: Congresso Anual da ABCP, 21, 1988, São Paulo,

p.463-475

AUTOR ENTIDADE:

DESCRIPTOR: pigmentos, conversao, papel revestido

RESUMO: Para caracterizar os diversos pigmentos e controlar sua qualidade, o presente trabalho reúne métodos de análise e ensaio, normalizados por entidades nacionais e internacionais. Em particular, enfoca propriedades importantes dos pigmentos, como: densidade, dureza, forma e tamanho das partículas, além de propriedades ópticas



D'Almeida, M.L.O.
Bergman, S.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A. - IPT

1. INTRODUÇÃO

Todo produto tem uma procedência e um uso específico. É necessário que o fornecedor saiba exatamente o que o consumidor precisa, ao mesmo tempo que este último saiba precisamente o que o fornecedor tem a oferecer. Desse modo, a caracterização do produto deve se basear nestes dois pontos de vista, principalmente no seu uso, fonte das exigências de especificações que o produto tem que satisfazer.

No estabelecimento de uma especificação, certas propriedades são selecionadas e a elas são conferidos valores obtidos em ensaios. Para algumas propriedades estabelece-se uma faixa de variação ou de tolerância, isto é, um máximo e um mínimo, dentro dos quais se situa o valor do ensaio. Outras características, entretanto, apresentam somente uma condição limitante (um máximo ou um mínimo).

Os pigmentos são materiais minerais que entram em alta porcentagem na formulação de tinta para revestir papéis. Sua caracterização deve servir para averiguar se satisfazem especificações ou, ainda, permitir visualizar ou deduzir seu desempenho na tinta de revestimento e no papel revestido.

A caracterização de pigmentos, para efeito de controle de qualidade é realizada por exames ópticos, ensaios físicos, por análises químicas e físico-químicas, empregando-se métodos de ensaio selecionados, visando à confiabilidade que se quer obter. Tais métodos podem ter caráter particular da empresa ou serem convencionados entre fornecedores e consumidores, permitindo terminologia uniforme e comparabilidade dos resultados.

No caso de pigmentos para revestimento de papel, já existem vários métodos de ensaio normalizados por entidades nacionais ou internacionais. O Quadro I apresenta uma coletânea de métodos de ensaio. A dificuldade maior está no conhecimento do significado real dos resultados obtidos, e na sua correlação com a tríade pigmento - tinta de revestimento - papel revestido.

Desta maneira é primordial saber o que é um pigmento, o que é uma tinta de revestimento e qual a sua função no papel, a fim de relacionar as suas propriedades.

Quadro I - Coletânea de Métodos de Ensaio para Pigmentos

TÍTULO	TAPPI	ASTM	ISO	BRITISH STANDARD	SCAN	ABCP
Absorção de óleo		D 281-84 D 1483	787/5-80	3483/87		
. Bentonita	UM 634					
. Silicatos sintéticos	T661om-83					
Acidez e alcalinidade do extrato aquoso		D1208-84	787/4-81	3483 C-3		
Alumínio (em Al ₂ O ₃)						
. Caulim		D 718-86				
. Dióxido de titânio		D1394-76				
. Carbonato de cálcio				6463/2-84		
Amostragem	T657om-87				P45:82	NF-1-84
. Caulim		C 322-82				
. Carbonato de cálcio				6463/1-84		
Análise granulométrica ou distribuição do tamanho de partículas						
. Caulim - hidrômetro	T649om-83					
. Pigmentos - hidrômetro		D3360-80				
. Pigmentos - analisador automático	UM 655					
. Pigmentos - cálculos e resultados		D1366-86				
Análise por difração de raios-X						
. Talco	T665om-83					
Análise qualitativa incluindo exame microscópico	T421om-83	D 686				
Cálcio (em CaO)						
. Talco	T665om-83	D 717-86				
. Carbonato de cálcio		C 25		6463/2-84		

(continua ...)

Quadro I (continuação)

TÍTULO	TAPPI	ASTM	ISO	BRITISH STANDARD	SCAN	ABCP
Cádmio	T438om-82	D1224				
Capacidade de espalhamento de luz			787/24-85	3483A6-88		
Cloretos solúveis em água			787/3-73	3483C6		
Cobre (em Cu)				6463/2-84		
. Carbonato de cálcio						
Cor			787/1-82	3483A1	P49:83	
. Caulim		D 718-86				
Dióxido de carbono (CO ₂)						
. Carbonato de cálcio				6463/2-84		
Demanda de dispersante					P55:86	
Densidade		D 153-84	787/10-81 787/23-79 787/11-81	3483-B8 3483-B9 3483-B10		
. Sílica diatomacea	T658os-77					
Estabilidade da viscosidade						
. Caulim	T697om-83					
Exame bacteriológico					P59:87	
Fator de reflectância difusa no azul - filtro 457 - Alvura Elrepho	T534om-86				P43:81 P51:84	
Fator de reflectância no azul - 45° direcional - filtro 457	T646om-86 UM 605	E 97				

(continua ...)

Quadro I (continuação)

TÍTULO	TAPPI	ASTM	ISO	BRITISH STANDARD	SCAN	ABCP
Facilidade de dispersão			787/20-75	3483-B5		
Ferro (em Fe ₂ O ₃)						
. Carbonato de cálcio				6463/2-84		
. Caulim		D 718-86				
Estabilidade ao calor			787/21-79	3483-C8		
Enxofre (em S ₀₃)						
. Carbonato de cálcio				6463/2-84		
Fluoretos						
. Carbonato de cálcio				6463/2-84		
Grupo R ₂ O ₃ (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ + Ti ₂ O ₃)						
. Caulim		D 718-86				
. Talco	T665om-83	D 717-86				
Magnésio (em MgO)						
. Talco	T665om-83	D 717-86				
. Carbonato de cálcio		C 25		6463/2-84		
Manganês (em MnO ₂)				6463/2-84		
Materiais voláteis						
. Sílica diatomacea	T658cm-85	D1208-84 D 280-81	787/2-81	3483-B6		
Nitratos solúveis em água			787/13-73	3483-C6		
Perda ao fogo e cinza						
. Carbonato de cálcio		D1208-84		6463/2-84	P40:80	
. Talco	T665om-83					
. Sílica diatomacea	T658om-85					

(continua ...)

Quadro I (continuação)

TÍTULO	TAPPI	ASTM	ISO	BRITISH STANDARD	SCAN	ABCP
Sulfatos solúveis em água				3483-C6		
Titânio (em TiO ₂)	T627om-85					
. Dióxido de titânio		D1394-76				
. Caulim		D 718-86				
Teor de sólidos	UM 636					
Umidade por secagem em estufa	T671cm-85	D 280-81			P39:80	
. Carbonato de cálcio				6463/2-84		
. Caulim						NF-15-77
. Silicatos sintéticos	T661om-83					
. Sílica diatomacea	T658cm-85					
Umidade por destilação		D1208-84				
Valor y					P43:81 P51:84	
Viscosidade					50:84	
. Caulim	T648om-81					
. Alumina hidratada	T673pm-84					
. Silicatos sintéticos	T661om-83					
Zinco	T438om-82	D1224				

2. A TINTA DE REVESTIMENTO A BASE DE PIGMENTO

A tinta de revestimento a base de pigmento é constituída por uma suspensão de mineral (ao redor de 85% em massa) contendo ligante (também chamado adesivo) e aditivos.

O ligante tem a função de manter as partículas do pigmento ligadas entre si e ao papel base, além de influenciar as propriedades reológicas da tinta, a retenção de água e o grau de receptividade da tinta de impressão.

Os aditivos servem para melhorar o manuseio da tinta, sua aplicação, sua secagem, sua calandragem e para conferir propriedades específicas ao produto final.

3. O PAPEL REVESTIDO

O papel é revestido com a tinta a fim de:

- . aumentar a receptividade da sua superfície a tinta de impressão
- . uniformizar sua superfície anisotrópica
- . reduzir sua abrasividade
- . reduzir sua tendência em soltar pó e a de sofrer arracamento de fibra durante o processo de impressão
- . melhorar sua textura
- . tornar o papel mais resistente a umidade
- . gerar um produto mais atraente, e
- . obter outras características específicas

4. O PIGMENTO

O pigmento é comumente um mineral, cuja composição química e relativamente definida, e que possui uma estrutura cristalina decorrente da interação entre os átomos que o constituem.

A estrutura cristalina de um pigmento enquadra-se em um dos sete sistemas cristalinos apresentados no Quadro II. Ainda, as diferentes combinações de todos os elementos de simetria de um determinado sistema leva a classes diferentes de cristal, de modo que os sete sistemas cristalinos originam 32 classes de cristal.

Independente da sua estrutura cristalina o pigmento tem uma forma (hábito), que é imposta ao cristal pelo desenvolvimento de suas várias faces. Esta forma, que é uma manifestação de sua estrutura interna, embora seja influenciada por condições ambientais, pode ser acicular, prismática, fibrosa, cúbica, laminar, etc.

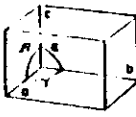
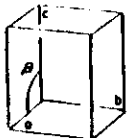
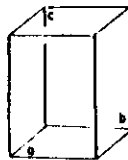
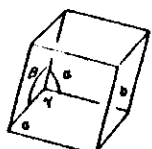
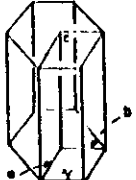
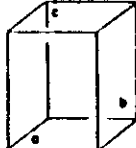
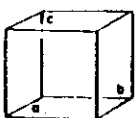
A estrutura cristalina do pigmento e as características particulares de ligação entre seus átomos têm influência marcante em suas propriedades físicas, e ópticas.

. Propriedades Físicas

. Densidade

Está relacionada com a estrutura do cristal, uma vez que depende no número

Quadro II - Sistemas Cristalinos (1)

SISTEMA CRISTALINO		CLASSE
Triclínico	 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Pedial Pinacoidal
Monoclínico	 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	Domática Esfenoédrica Prismática
Ortorrômbico	 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Piramidal-rômbica Biesfenoédrica-rômbica Bipiramidal-rômbica
Trigonal	 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Piramidal-trigonal rômbôédrica Piramidal-ditrigonal Trazeoédrica-trigonal Escalenoédrica-hexagonal
Hexagonal	 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	Bipiramidal-trigonal Piramidal-hexagonal Bipiramidal-hexagonal Bipiramidal-ditrigonal Piramidal-dihexagonal Trazeoédrico-hexagonal Bipiramidal-dihexagonal
Tetragonal	 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Bipiramidal-ditetragonal Trazeoédrica-tetragonal Piramidal-ditetragonal Escalenoédrica-tetragonal Bipiramidal-tetragonal Piramidal-tetragonal Biesfenoédrica-tetragonal
Isonômico	 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetartoédrica Diploédrica Giroédrica Hexatetraédrica Hexaoctaédrica

ro de átomos empacotados em um determinado volume do mesmo.

. Dureza

A dureza de um pigmento, pode ser vista como sendo sua resistência \bar{a} de formação. É uma propriedade importante porque exprime a "abrasividade" do pigmento e o esforço requerido para reduzi-lo em partículas. Estes fatos são importantes tanto na obtenção como na utilização dos pigmentos.

Pigmentos que têm estrutura relativamente densa, como regra, são, tam
bem, relativamente mais duros.

. Forma e tamanho de partículas

A forma e o tamanho de partículas define a área superficial do pigmento. Estes parâmetros fornecem informações sobre a finura e reatividade do pigmento, fatores diretamente ligados à reologia de suas suspensões e a sua atuação no revestimento de papéis.

. Propriedades Ópticas

Um raio de luz que incide em um pigmento é espalhado (pela refração, reflexão e difração) e absorvido em grau menor. No caso, a absorção significa a transformação de parte da energia radiante em outra forma de energia, como por exemplo, em energia térmica e de transição eletrônica.

O coeficiente de espalhamento de luz em um determinado meio é comumente designado pela letra S e o de absorção pela letra K.

A alvura, a brancura e a opacidade do pigmento estão relacionadas com o fato deste apresentar um elevado grau de espalhamento de luz e um mínimo de absorção.

O coeficiente de espalhamento de luz indica o poder de opacidade de um meio de alvura constante, e, vice-versa.

A opacidade pode ser aumentada incorporando-se materiais que aumentem K. A refletividade é função da razão K/S, logo quanto maior esta razão me
nos reflexão o meio apresenta.

A Tabela I enumera algumas propriedades de pigmentos.

5. A TRIÁDE PIGMENTO - TINTA - PAPEL REVESTIDO

As propriedades da tinta de revestimento e do papel com ela tratado, dependem em grande parte, embora não exclusivamente, das propriedades dos pigmentos.

Além do pigmento, o ligante e os aditivos também exercem influência so
bre a tinta.

A tinta deve, principalmente, não ser dilatante, ter uma viscosidade adequada ao equipamento de aplicação e possuir um poder de retenção de água aceitável.

Para a qualidade do papel revestido, os modos de fabricação, de revestimento, de calandragem, ao lado da pasta celulósica usada e da presença de aditivos são tão importantes quanto as características da tinta.

As qualidades desejáveis no papel revestido dependem da sua finalidade, mas, de um modo geral, a alvura (fator de reflectância difusa no azul), a opacidade, o brilho, a receptividade à tinta de impressão e a resistência ao arrancamento são propriedades comumente avaliadas.

Para ter um desempenho satisfatório, um pigmento deve apresentar: boa

Tabela I - Algumas Propriedades dos Pigmentos (2,3)

Pigmento	Composição química, em %	Sistema	Hábito	Tamanho máximo de partícula, μ	Massa específica	Material não volátil a 105°C, em %	Abrasividade, (Valley Iron Works - 6000 ciclos), em mg	Índice de refração	Coeficiente de espalhamento, 100S	Reflectância, em % (medida GE)		
										400 nm	457 nm	567 nm
Caulim	43-52 SiO ₂ ; 34-42 Al ₂ O ₃	Triclínico	"Pilha"	2-5	2,60	99,5	15	—	9,5-11,5	74	81,9	88,3
Caulim	43-52 SiO ₂ ; 34-42 Al ₂ O ₃	Triclínico	Laminar	0,25-5	2,61	99,6	11	1,55	14-16	81	84,5	87,9
Caulim	43-52 SiO ₂ ; 34-42 Al ₂ O ₃	Triclínico	Laminar	0,25-3	2,60	88,9	15	1,55	21	88,0	91,0	92,0
Caulim calcinado	52 SiO ₂ ; 43 Al ₂ O ₃	—	Laminar	0,5-7	2,63	—	140-300	—	—	—	92,0	—
Silicoaluminato	67 SiO ₂ ; 12 Al ₂ O ₃ ; 9 Na ₂ O	—	Esférico	0,025	2,10	88,9	10-15	1,55	22,4	—	92,7	95,0
Silicato de cálcio	79,5 SiO ₂ ; 7,2 CaO; 12,9 voláteis	—	Esférico	0,10	2,08	91,9	—	1,50	25,4	86,2	96,5	96,0
Silica	87 SiO ₂ ; 0,4 CaO; 11,6 voláteis	—	Esférico	0,07	1,95	94,3	9,0	1,46	20,6	94,5	93,2	90,5
Terra diatomácea natural	83 SiO ₂ ; 3,5 Al ₂ O ₃ ; 3 voláteis	—	Característico de diatomácea	1-8	2,1	97,0	40-175	1,46	29	62	68	78
Terra diatomácea processado	91,8 SiO ₂ ; 3,3 Al ₂ O ₃ ; 1,3 Fe ₂ O ₃	—	Característico de diatomácea	1-8	2,30	99,8	200-1000	1,45	17	—	90	—
Talco	52-61 SiO ₂ ; 27-34 MgO	Monoclínico	Laminar	3-8	2,80	—	—	1,57	—	—	85	—
Carbonato de cálcio natural	96 CaCO ₃	Trigonal	Romboédrico	3	2,65	—	13-30	1,65	—	—	93	—
Carbonato de cálcio precipitado	98,6 CaCO ₃	—	Romboédrico	0,3	2,65	—	7	1,65	25	99,0	99,5	98,7
Carbonato de cálcio dolomita	65 CaCO ₃ ; 35 Mg(OH) ₂	—	Romboédrico	0,3	2,50	—	16	1,53	—	—	95	—
Sulfato de cálcio	98 CaSO ₄	Trigonal	Acicular	0,5-6,0	2,9	99,75	—	1,57	9,4	97,0	97,0	96,0
Sulfato de bário	97 BaSO ₄	—	Cilíndrico	0,5	4,35	99,97	11	1,64	12	—	98,5	95,9
Sulfeto de zinco	95 ZnS	—	Acicular	0,3	4,0	—	—	2,37	—	—	98,0	—
Dióxido de titânio anatásio	98 TiO ₂	Tetragonal	Prismático e acicular	0,3	3,9	100	19	2,55	41,5	82,5	97,8	96,9
Dióxido de titânio rutílio	98,5 TiO ₂	Tetragonal	Prismático e acicular	0,35	4,2	100	17	2,71	57	45,0	98,0	98,25

dispersão em água, distribuição uniforme do tamanho de partículas, alto poder de opacificação, alvura elevada, baixa absorção de água e caráter não abrasivo.

As características básicas de um pigmento resultam da sua composição química, da forma e tamanho de suas partículas e da dureza das mesmas. Em funções importantes destas cabe citar, a alvura, o poder abrasivo e a quantidade de dispersante necessária para uma suspensão de viscosidade mínima. Outras características podem ser consideradas, a fim de se conhecer um comportamento condicionado a uma aplicação específica.

. Composição Química

O conhecimento da composição química do pigmento permite prever sua compatibilidade com outros componentes da tinta e inferir certas propriedades.

A composição química dos pigmentos é determinada por métodos clássicos de análise química ou por procedimentos espectrocópicos.

Determinações tais como do pH, dos solúveis em água, do resíduo fixo inorgânico, assim como de certos elementos específicos, também auxiliam na avaliação da reatividade do pigmento e na previsão de seu comportamento.

Ao fazer inferência, deve-se ter cautela. Por exemplo, na comparação entre materiais, um teor mais alto de silício, não significa, necessariamente um maior poder abrasivo (vide Tabela I).

. Forma de Partículas

A forma das partículas afeta as propriedades ópticas do papel e pode ser determinada aplicando um exame microscópico.

. Tamanho de Partículas

O tamanho e a distribuição das partículas do pigmento afetam as características reológicas da tinta e controlam largamente as propriedades ópticas do papel.

O tamanho e a distribuição das partículas podem ser determinadas por vários métodos (vide Tabela II). Não há, para pigmentos, até o momento um estudo crítico que compare os diversos métodos e avalie seus resultados.

. Alvura

A alvura do pigmento depende não só da forma e do tamanho de suas partículas, mas também da preparação da pastilha que serve para medição e do instrumento usado. O Brasil não fabrica ainda equipamentos que se destinam, especificamente, a moagem e preparação de pastilha para determinação da alvura do pigmento.

A alvura do papel revestido está relacionada com a do pigmento.

. Teor Abrasivo

Esta propriedade expressa o poder abrasivo do papel revestido e é avaliada por meio de instrumento especial.

Tabela II - Métodos para a Determinação do Tamanho de Partículas (5, 6)

	Método	Técnica	Faixa Granulométrica, em μm	Precisão
MÉTODOS DIRETOS	Óptico	. Microscopia óptica	0,2 a 400	boa
		. Microscopia eletrônica	0,002 a 15	boa
		. Analisador de imagens	depende da precisão do microscópio e as vezes da qualidade da fotografia	boa
MÉTODOS DIRETOS	Separação Física	. Peneiramento a úmido	10 a 1000	boa
		. Peneiramento a seco	10 a 1000	boa
		. Micropeneiramento	1 a 20	regular
MÉTODOS INDIRETOS	Sedimentação	. Sedimentação gravídica	0,1 a 100	boa
		. Sedimentação centrífuga	0,02 a 10	boa
		. Fotosedimentação centrífuga	0,01 a 100	boa
		. Elutriação	5 a 100	boa
	Elétrico	. Princípio de "Coulter"	0,5 a 800	boa
Óptico	. Espalhamento de luz (ângulo reto)	0,1 a 50	boa	
	. Turbidimetria	0,5 a 50	regular	
Área Superficial	. Adsorção	-	regular	
	. Permeabilidade	-	regular	

. Quantidade de Dispersante Necessária para uma Viscosidade Mínima

Esta quantidade está relacionada com a reologia da tinta e, para sua medição, existe um método normalizado (vide Quadro I).

6. COMENTÁRIOS FINAIS

A caracterização de pigmentos não constitui um problema quando se tem especificações estabelecidas, conhecimento do significado das propriedades e uma linguagem comum entre fornecedores e consumidores.

O Centro Técnico em Celulose e Papel, do IPT, está realizando um estudo laboratorial, dos métodos destinados a determinação das características de pigmentos, consideradas fundamentais para controle da qualidade.

O objetivo deste estudo é chegar a métodos de análise práticos e fiéis, que testados por um programa interlaboratorial possam ser de interesse do setor papeleiro.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DANA-HURLBUT. Manual de mineralogia. São Paulo, EDUSP, 1976. 1v.
2. GAREY, C.L. Physical chemistry of pigments in paper coating. Atlanta, Tappi Press, 1977.
3. LIBBY, C.E.; ed. Pulp and paper science and tecnologia: paper. New York, McGraw-Hill, 1962. v.2.
4. HIGHAM, R.P. A handbook of papermaking. London, Business Books, 1968.
5. ALLEN, T. Particle size measurement. 2.ed. London, Chapman and Hall, 1975.
6. SRESTY, G.C. & VENKATESWAR, R. Particle size analysis: a review. In: SOMASUNDARAN, P. edo INTERNATIONAL SYMPOSIUM on FINE PARTICLES PROCESSING, Las Vegas, 1980. Proceeding. New York, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1980.