

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**CAMPUS LONDRINA**

**CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**GUILHERME SILVA TEIXEIRA**

**ANÁLISE COMPARATIVA DA SECAGEM DE ESMALTE  
IMOBILIÁRIO PELO MÉTODO NORMATIVO E POR RADIAÇÃO  
MICRO-ONDAS**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**LONDRINA**

**2023**

**GUILHERME SILVA TEIXEIRA**

**ANÁLISE COMPARATIVA DA SECAGEM DE ESMALTE  
IMOBILIÁRIO PELO MÉTODO NORMATIVO E POR RADIAÇÃO  
MICRO-ONDAS**

**COMPARATIVE ANALYSIS OF ENAMEL PAINT DRYING  
THROUGH THE NORMATIVE METHOD AND MICROWAVE  
RADIATION**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
apresentado à Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná (UTFPR), Campus Londrina como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Engenheiro Químico.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Lopes da Silva

**LONDRINA**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

**GUILHERME SILVA TEIXEIRA**

**ANÁLISE COMPARATIVA DA SECAGEM DE ESMALTE  
IMOBILIÁRIO PELO MÉTODO NORMATIVO E POR RADIAÇÃO  
MICRO-ONDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
apresentado à Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná (UTFPR), Campus Londrina como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Engenheiro Químico.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Lopes da Silva

**LONDRINA**

**2023**

**GUILHERME SILVA TEIXEIRA**

**ANÁLISE COMPARATIVA DA SECAGEM DE ESMALTE  
IMOBILIÁRIO PELO MÉTODO NORMATIVO E POR RADIAÇÃO  
MICRO-ONDAS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação,  
apresentado à Universidade Tecnológica Federal  
do Paraná (UTFPR), Campus Londrina como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Engenheiro Químico.

Orientadora: Profa. Dra. Lucimara Lopes da Silva

Data de aprovação: 22/06/2023

---

Lucimara Lopes da Silva

Doutorado em Química Universidade Estadual de Campinas

---

Guilherme Duenhas Machado

Doutorado em Engenharia Química Universidade Estadual de Maringá

---

Michelle Moreno

Graduação em Química Industrial Universidade Norte do Paraná

**LONDRINA**

**2023**

## RESUMO

Neste trabalho, examinou-se a secagem de esmaltes sintéticos da cor branca, quando submetidos à radiação micro-ondas. A nova metodologia permitiu acelerar em oito vezes o tempo da secagem de esmaltes produzidos na fábrica de tintas Hydronorth S/A, localizada em Cambé, interior do Paraná. Atualmente a empresa adota o ensaio da secagem de esmaltes sintéticos imobiliários das cores branca e preta, que dura 24 horas, conforme determinado pela norma ABNT NBR 15311. Desta forma, a decisão de envasar um determinado lote de tinta depende do resultado obtido nesta análise, o que pode comprometer a produtividade da empresa, caso seja necessário reter um lote de produto não conforme no misturador por este longo tempo. Como alternativa para redução deste tempo, este trabalho propõe a utilização de um forno micro-ondas doméstico para acelerar a secagem dos esmaltes, de acordo com um planejamento fatorial. O planejamento foi elaborado considerando a análise das respostas cor, brilho e tempo de secagem de um filme líquido estendido sobre um determinado substrato quando este filme é submetido a uma determinada potência do forno em um determinado intervalo de tempo. Ensaio preliminares com três diferentes substratos e espessuras de filmes aplicados, delimitaram o planejamento fatorial, feito em triplicata e com ponto central. Os resultados mostraram que o tempo de exposição sob radiação influencia significativamente a cor final de um filme seco da tinta enquanto a potência do forno influencia o brilho. Também foi possível identificar dois processos para a formação do filme seco: a secagem por evaporação de solventes e a cura por polimerização oxidativa da resina fenólica, sendo necessário determinar variáveis que proporcionem o acontecimento dos dois fenômenos da forma mais completa possível, formando o filme esperado e dentro dos parâmetros pré-determinados. A secagem de cinco diferentes lotes do produto pelo método normativo e pela nova metodologia permitiu concluir que, mesmo os resultados da variável cor sendo destoantes dos obtidos pela norma, a variável brilho apresentou correlação eficiente entre os dados, tornando o método aplicável.

**Palavras-chave:** Polimerização oxidativa. Esmalte sintético. Secagem por micro-ondas. Planejamento fatorial.

## ABSTRACT

In this work, the drying of synthetic white enamels when subjected to microwave radiation was examined. The new methodology made it possible to speed up, by eight times, the drying time of enamels produced at the Hydronorth S/A paint factory, located in Cambé, in the interior of Paraná. Currently, the company adopts the drying test for synthetic real estate enamels in white and black, which lasts 24 hours, as determined by the ABNT NBR 15311 standard. In this way, the decision to bottle a certain batch of paint depends on the result obtained in this analysis, which can compromise the company's productivity, if it is necessary to retain a batch of non-compliant product in the mixer for this long time. As an alternative to reducing this time, this work proposes the use of a domestic microwave oven to accelerate the drying of enamels, according to a factorial design. The planning was elaborated considering the analysis of the responses color, brightness and drying time responses of a liquid film extended over a substrate when this film is submitted to a certain oven power in a certain time interval. Preliminary tests with three different substrates and thicknesses of applied films, delimited the factorial design, carried out in triplicate and with a central point. The results showed that the exposure time under radiation significantly influences the final color of a dry paint film while the oven power influences the gloss. It was also possible to identify two processes for the formation of the dry film: drying by evaporation of solvents and curing by oxidative polymerization of the phenolic resin, being necessary to determine variables that provide the event of the two phenomena in the most complete way possible, forming the expected film within the predetermined parameters. The drying of five different batches of the product by the normative method and by the new methodology led to the conclusion that, even the results of the color variable being different from those obtained by the norm, the brightness variable presented an efficient correlation between the data, making the method applicable.

**Keywords:** Oxidative polymerization. Synthetic enamel. Microwave drying. Factorial planning.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>10</b>
	2.1 Objetivos Gerais .....	10
	2.2 Objetivos Específicos.....	10
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>11</b>
	3.1 TINTAS .....	11
	3.2 ESMALTES SINTÉTICOS IMOBILIÁRIOS .....	11
	3.3 RESINA FENÓLICA LONGA .....	12
	3.4 RESINA ALQUÍDICA.....	14
	3.5 CURA POR POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA.....	15
	3.6 SECAGEM POR MICRO-ONDAS .....	19
	3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	22
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA DA PESQUISA</b> .....	<b>23</b>
	4.1 TESTE DE SECAGEM CONVENCIONAL.....	23
	4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL .....	25
	4.3 ENSAIOS PRELIMINARES PARA DEFINIÇÃO DOS FATORES .....	27
	4.4 MONTAGEM DO PLANEJAMENTO FATORIAL.....	32
	4.5 REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS NO MICROONDAS .....	32
	4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	33
<b>5</b>	<b>DISCUSSÃO DOS RESULTADOS</b> .....	<b>33</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>55</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	<b>56</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>63</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A secagem é um processo de remoção de um solvente ou dispersante presente em uma mistura, por meio de uma transferência simultânea de calor e massa.

Na secagem convencional, este componente sofre uma transição da fase líquida para a fase gasosa, por aplicação de uma corrente de ar que pode ter vazão, temperatura e umidade controladas, através da qual ocorre a condução de calor e a evaporação do líquido (BARBOSA, 2015).

Há diferentes técnicas de secagem utilizadas em indústrias de diversos segmentos: químico, biotecnológico, de materiais, agrícola, farmacêutico, alimentício, entre outros. Dentre estas técnicas podemos citar a sublimação (SILVA, 2013), secagem convectiva (GUAN ZEN, 2010), por radiação (MACHADO *et al*, 2012), por aplicação de plasma (TERRA, 2019), entre outras, podendo ser utilizados diferentes equipamentos para realizar essas operações, como: estufa com ventilação, liofilizador, spray dryer, leitos fixos, leitos fluidizados, secadores convectivos, entre outros.

No setor de tintas, existem diversas formas de secagem, pois cada produto atende a uma norma regulamentadora que define a metodologia exata do procedimento. Para alguns produtos a secagem ocorre de forma natural (com ventilação natural à temperatura ambiente), outras ocorrem na estufa (com ventilação forçada e/ou aquecimento), outras ocorrem apenas com ventilação forçada sem aquecimento. Quando se trata de tintas, o cumprimento da norma é uma garantia de que a tinta aplicada em uma determinada superfície secará no tempo esperado, mantendo também seus outros parâmetros de qualidade (cor, brilho, textura, alastrabilidade, etc), conforme as faixas especificadas.

Nos casos específicos de esmaltes imobiliários das cores branca e preta, a secagem deve ocorrer por 24 horas, por meio de convecção forçada em uma câmara climática, de acordo com a norma ABNT NBR 15311. Esse processo é relativamente lento, levando à diminuição da produtividade, quando comparado aos esmaltes imobiliários de outras cores, que permanecem apenas 40 minutos em uma estufa com ventilação e aquecimento. Isto ocorre porque os lotes de tinta fabricados permanecem nos recipientes de mistura até que a qualidade de

secagem destas tintas seja determinada no laboratório, o que impede que um novo lote de tinta seja produzido nestes equipamentos.

Fornos micro-ondas têm sido amplamente empregados na área agrícola (MAZANDARANI *et al*, 2014) e de alimentos (AZIMI-NEJADIAN e HOSEINI, 2019), para redução do tempo de secagem laboratorial e conseqüentemente, no aumento da produtividade industrial, com resultados satisfatórios. Exemplos de utilização da energia das micro-ondas são a torrefação de biomassas lignocelulósicas (AMER *et al*, 2019), secagem de folhas de chá para análise da qualidade sensorial (QU *et al*, 2019), secagem de folhas de limão para extração de compostos fenólicos bioativos (SAIFULLAH *et al*, 2019), secagem de resíduos da casca da laranja amarga com posterior análise das propriedades físicas (densidade e cor) e do óleo essencial (rendimento, composição, propriedades antioxidante e antibacterianas) (FARAHMANDFAR *et al*, 2019).

Na indústria química, o micro-ondas se mostra uma alternativa promissora ao aquecimento convencional, na reforma do metano (PHAM *et al*, 2020) para produção de gás de síntese e no processamento de peixes (VIJI *et al*, 2022). Esta técnica também tem sido explorada na área da saúde, com a implantação de protocolos para a descontaminação rápida de equipamentos respiratórios de proteção individual em resposta à escassez relacionada ao COVID-19 (OLIVEIRA e PANIAGO, 2020).

Quando se trata de secagem de tintas por micro-ondas, há inúmeras patentes depositadas tendo como foco a tinta à base d'água. Os principais apelos destas publicações abordam a secagem de forma acelerada (WEIDONG, 2018), em linha de processo, de maneira mais uniforme possível (SHUI, 2018), e de forma contínua e descontínua (HAMID, 1976). Um exemplo é o da implementação de dispositivos que fazem a secagem da tinta sobre a superfície de uma peça, como um móvel. Também há patentes publicadas sobre o uso conjunto de radiação micro-ondas e infravermelho para secagem de tintas à base d'água (XIAOFA *et al*, 2018) e (JINGING *et al*, 2015), além de uma patente sobre o uso de micro-ondas para secagem de tintas à prova de fogo (BAILIN, 2018) e outra citando o uso da radiação para secagem de tinta à óleo, em linha de produção nas quais peças são pintadas com esta tinta (JINXIANG, 2019). No entanto, não encontramos nenhuma patente ou artigo científico que explore o

uso da técnica de micro-ondas na secagem de esmalte sintético ou imobiliário, que é o objeto de estudo deste trabalho.

Diante disso, utilizando-se como produto modelo, o esmalte sintético imobiliário branco fabricado pela empresa Hydronorth, este trabalho teve como objetivo, fazer uma comparação entre a secagem sob radiação micro-ondas e pelo método convencional (norma técnica) usado pela empresa, fundamentando-se nos princípios de secagem por micro-ondas e nas propriedades químicas do produto utilizado. Para isto, neste estudo avaliamos a partir de um planejamento fatorial, como as variáveis do forno (potência e tempo de operação), poderiam influenciar nos diferentes níveis de secagem do esmalte imobiliário branco e em características visuais como cor e brilho. Também foram analisadas como a espessura do filme aplicado e diferentes substratos (poliacetal, leneta e papel cartão) interferiam no processo de secagem. Várias combinações de teste foram preparadas e seus resultados analisados, a fim de verificar a possibilidade de aumento da eficiência do processo de secagem.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivos Gerais**

Utilizando-se como produto modelo o esmalte sintético imobiliário branco fabricado pela Hydronorth, este trabalho teve como objetivo fazer uma comparação entre a secagem sob radiação micro-ondas e pelo método normativo usado pela empresa, fundamentando-se nos princípios de secagem por micro-ondas e nas propriedades químicas do produto utilizado.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Avaliar, a partir de um planejamento fatorial, como as variáveis do forno (potência e tempo de operação), a espessura do filme aplicado e diferentes substratos poderiam influenciar nos diferentes níveis de secagem do esmalte imobiliário branco e em características visuais como cor e brilho. Várias combinações de teste foram preparadas e seus resultados analisados, a fim de verificar a possibilidade de aumento da eficiência do processo de secagem.

### **3 REFERENCIAL TEÓRICO**

#### **3.1 TINTAS**

Por muitos séculos, as tintas foram empregadas pelo seu aspecto estético. Mais tarde, com o avanço da ciência e da tecnologia, juntamente com as necessidades do ser humano, outros aspectos começaram a ser explorados, como a proteção climática, iluminação, higiene, entre outros. (FAZENDA, 2009)

Segundo (FAZENDA, 2009), “Tinta é uma composição líquida, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato”.

A composição básica da tinta constitui-se em: resina, pigmento, aditivos e solvente. Resina é o componente responsável por aglomerar os pigmentos, sendo a parte não volátil da tinta. Geralmente é um polímero, que denomina a classificação da tinta (epoxídica, acrílica, alquídica, etc). O pigmento é o material sólido insolúvel no meio, responsável por conferir cor, opacidade, além de contribuir com a resistência mecânica e aumento da viscosidade da tinta, entre outros efeitos. Os aditivos são os que proporcionam melhorias e características específicas às propriedades da tinta. As funções existentes são inúmeras, dentre elas: biocidas, dispersantes, antiespumantes, tensoativos, secantes, niveladores de superfície, etc. Dentre os aditivos, os secantes são os mais importantes, pois aceleram a secagem das resinas à base de óleos vegetais, agindo como catalisadores de reações. Os metais mais empregados na fabricação dos secantes são à base de cobalto, manganês, ferro, chumbo, zinco e zircônio. O solvente é um líquido volátil, responsável por dispersar a resina (FAZENDA, 2009).

#### **3.2 ESMALTES SINTÉTICOS IMOBILIÁRIOS**

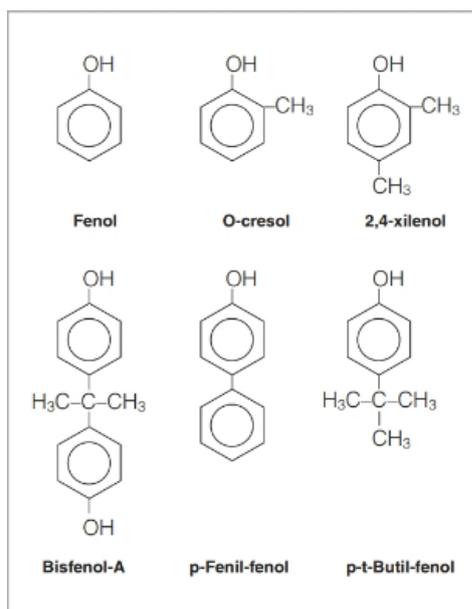
O esmalte sintético imobiliário é um tipo de tinta à base de solvente apolar, empregado para revestir madeiras, metais, ferro e alumínio, em peças como portas, janelas, corrimãos, etc. Sua composição principal consiste, além do solvente, de óleos secativos, pigmentos orgânicos e inorgânicos e cargas minerais (FAZENDA, 2009). Ele é responsável por dar cor à superfície pintada

e, também, formar uma camada de proteção que torna a superfície mais resistente à chuva, ao sol e ao desgaste. Outro benefício é a facilidade de limpeza que o composto proporciona à superfície, devido à película protetora lisa e brilhante que é formada depois de seca. Como a sua resina possui propriedades apolares, os esmaltes sintéticos são insolúveis em água, apesar de muitos produtos comercializados terem água em sua composição, o que, nestes casos, os caracteriza como emulsão.

### **3.3 RESINA FENÓLICA LONGA**

O esmalte imobiliário, objeto de estudo nesta pesquisa, possui em sua formulação predominantemente a resina do tipo fenólica longa. As resinas fenólicas são polímeros termofixos, obtidos majoritariamente a partir da reação entre um fenol e um aldeído. Elas possuem ácidos graxos em sua composição, e o percentual destes na cadeia determina o comprimento de óleo, ou seja, se a resina será longa ou curta. Essa característica é de suma importância, pois determina propriedades específicas da substância, desde texturas, brilho, velocidade de secagem e retenção de cor (FAZENDA, 2009) e (FILHO, 2021). O esmalte utilizado neste trabalho é composto de resina fenólica longa, que apresenta como característica acabamentos mais flexíveis e macios, com secagem lenta e menor brilho, além de apresentar grande peso molecular e uma molécula polimérica final mais complexa, o que permite maior estabilidade das propriedades da tinta ou verniz (FILHO, 2021). A respeito dos fenóis, vários deles podem ser utilizados, além do próprio fenol, sendo cada um deles responsável pelas propriedades fundamentais de uma determinada resina. Leo Hendrik Baekeland, belga nascido no século XIX, foi o responsável pela primeira aplicação industrial bem-sucedida das resinas fenólicas, conseguindo a patente dessa classe de polímeros em 1907 e formando a Companhia Geral Bakelite em 1910, nos Estados Unidos (FAZENDA, 2009). Na Figura 1 são apresentados os fenóis mais comuns para obtenção desse polímero:

**Figura 1– Principais fenóis utilizados na obtenção da resina fenólica longa**

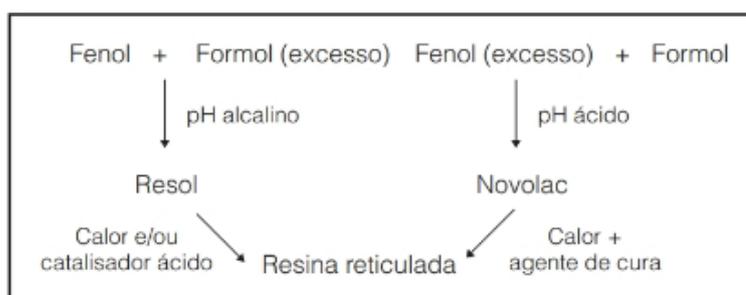


Fonte: FAZENDA (2009).

As resinas fenólicas apresentam uma grande variedade de usos industriais, dentre eles: tintas e vernizes, compostos para moldagem, adesivos, laminados, etc. Segundo Fazenda (2009), “Em tintas e vernizes são usadas para modificar outros polímeros (principalmente resinas alquídicas) ou como agentes de reticulação durante a cura, quando então reagem com outros polímeros em produtos multicomponentes: epóxi, vinílicos, etc”.

Durante a síntese desse tipo de resina, a polimerização pode acontecer em duas condições diferentes: com aldeído ou com fenol em excesso, tendo o resultado e o processo de cura diferentes em cada caso. O esquema apresentado na Figura 2 representa as duas condições na reação de formol com fenol, que resulta em dois tipos diferentes de resinas fenólicas: Resol e Novolac.

**Figura 2 – Condições de polimerização na reação formol-fenol**



Fonte: FAZENDA (2009).

As resinas do tipo Resol são preparadas em condições alcalinas com uma relação molar fenol-formol de 1:1,5–2, e possuem as condições empregadas originalmente por Baekeland. São utilizadas principalmente em adesivos, laminados, aglutinantes, etc (FAZENDA, 2009).

As resinas fenólicas do tipo Novolac são formadas a partir da reação em meio ácido, com uma relação molar fenol-formol de 1,25:1 (FAZENDA, 2009). Além disso, as resinas fenólicas do tipo Novolac são não reativas, devido a inexistência total de grupos metilol nos grupos metilênicos presentes entre os núcleos aromáticos. O esmalte utilizado neste trabalho possui formulação do tipo Novolac, com fenol em excesso e meio ácido.

### **3.4 RESINA ALQUÍDICA**

O outro tipo de resina utilizado no esmalte imobiliário, que representa cerca de 35% do total utilizado de resina, é a alquídica. Esta possui o custo mais baixo no mercado e é utilizada para melhorar as propriedades físico-químicas dos óleos utilizados nas tintas, que causam o amarelecimento, por exemplo, fenômeno que é acentuado caso haja grande concentração da resina fenólica longa. Sua composição consiste em poliésteres modificados com ácidos graxos, e sua utilização vem apresentando grande importância no ramo das tintas em pó, acabamentos automotivos, acabamentos poliuretânicos para móveis, tintas e vernizes imobiliários, esmaltes sintéticos, tintas de impressão, etc (FAZENDA, 2009). Entre as vantagens desta resina estão o alto brilho, a proteção contra a corrosão, a alta adesão e boa resistência a água, a facilidade de aplicação em superfícies sem tratamento prévio e a secagem rápida (SENRA *et al.*, 2022; IFIJEN *et al.*, 2022). A respeito da composição, Fazenda (2009) diz: “O tipo e a quantidade de óleo ou de ácidos graxos usados na preparação das alquídicas determinam a aplicação destes polímeros nas diferentes espécies de tintas, esmaltes e vernizes”. O autor acrescenta que as alquídicas curtas em óleo, que possuem comprimento de óleo entre 30 e 45% e são preparadas a partir de glicéridos ou de ácidos graxos monoinsaturados/saturados, são usadas na preparação de esmaltes de cura na estufa ou à temperatura ambiente.

Dependendo do tipo de óleo utilizado, elas podem ser classificadas como secativa, semi-secativa ou não secantes. Um fator importante é o grau de insaturações presentes no óleo ou ácido graxo utilizada na síntese da resina alquídica, que interfere diretamente na secagem oxidativa de uma tinta, sendo que duplas ligações conjugadas são mais efetivas para secagem do que as não conjugadas.

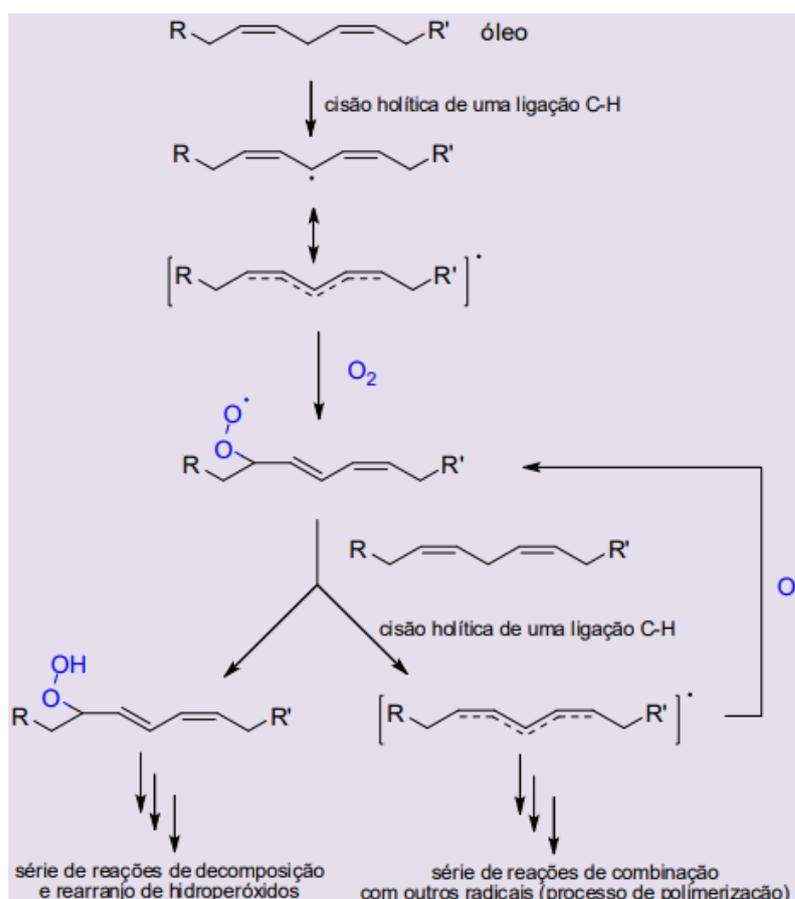
### 3.5 CURA POR POLIMERIZAÇÃO OXIDATIVA

O esmalte sintético imobiliário, objeto de estudo deste trabalho, sofre dois processos durante sua cura: a secagem por evaporação de solvente e o processo de cura por polimerização ou reticulação oxidativa. A secagem da resina fenólica ocorre por um processo de cura termoendurecível, no qual um componente fenólico atua como agente de cura, e um aldeído atua como agente de endurecimento. Quando ela é aplicada em uma superfície, ocorre a evaporação do solvente e aumento da viscosidade. Em seguida, ocorre a cura pela reação química entre os componentes (fenol e aldeído) da resina. Esse processo é ativado pelo calor e, em alguns casos, pela presença de um catalisador (MARRION, 2004).

No caso da resina alquídica, a cura após a evaporação de solvente ocorre por ligação cruzada (*cross-linking*) da rede polimérica constituída pela resina (JONES, 2003). Desta forma, à medida que o solvente evapora em um esmalte sintético contendo as resinas fenólica e alquídica, ocorre a incorporação do oxigênio que inicia a formação do revestimento.

A respeito da polimerização oxidativa, Meneghetti (1993) diz: “Tal processo de cura é decorrente de uma série de reações em que há a formação de radicais livres que posteriormente se rearranjam e se recombinaem”. Esses rearranjos e recombinações levam a um aumento da massa molecular do sistema, formando o filme polimérico protetor sobre a superfície aplicada. Essa cura é responsável pela formação de um bom revestimento, bem como pelo seu aspecto e desempenho sobre um determinado substrato (MENEGETTI, 1993). A Figura 3 demonstra a sequência do processo de polimerização.

Figura 3 – Processo de polimerização oxidativa, com a formação de radicais livres



Fonte: MENEGHETTI (1993).

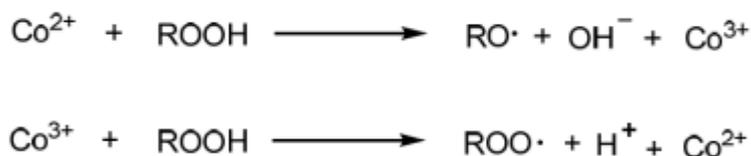
Alguns fatores favorecem o processo de cura de resina, são eles:

- o número de insaturações presentes;
- o grau de conjugação dessas insaturações (pois ligações duplas conjugadas são mais reativas do que as não conjugadas);
- a presença de catalisadores que auxiliem o processo.

Segundo Meneghetti (1993), estes catalisadores, comumente chamados de secantes, geralmente são carboxilatos de metais representativos ou de transição, também conhecidos como sabões metálicos, e são utilizados nessa forma para garantir solubilidade no meio resínico. Pequenas quantidades de agentes secantes são comumente utilizadas para catalisar a reação de oxidação, inibindo a ação de antioxidantes naturais presente no óleo vegetal, facilitando a formação das ligações cruzadas. Os mais comuns são os sais de cobalto, manganês, zircônio, cálcio entre outros cátions de metal (JONES, 2003). Eles atuam através do mecanismo de oxirredução e de transferência de oxigênio,

gerando radicais livres, iniciando a reação de polimerização por adição (SOUZA, 2016), segundo mostra a Figura 4:

**Figura 4 – Mecanismo da ação de secante na secagem oxidativa**



**Fonte: SOUZA apud THANAMONGKOLLIT (2016).**

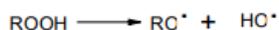
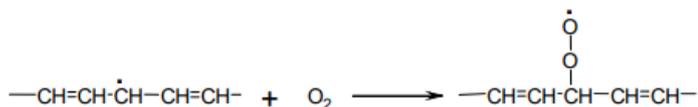
A secagem oxidativa envolve, basicamente, dois processos: oxidação e polimerização. A oxidação inicia-se quando o oxigênio do ar entra em contato com a resina. Esta, por ser proveniente de óleo natural, possui moléculas de tamanho médio com pontos reativos representados por duplas ligações (C = C), e quando entra em contato com o oxigênio, uma reação química acontece nestes pontos unindo as moléculas de óleo (GIL, 2008). Assim, o tamanho da molécula aumenta gradativamente com o aumento do número de ligações, e um filme resistente é formado. Uma observação importante é a necessidade de controle da espessura do filme durante a aplicação, pois se esse tipo de tinta for aplicado com espessura muito alta, uma película se formará na superfície e o interior do filme permanecerá líquido, ocasionando uma secagem lenta e incompleta e por vezes acarretando mau acabamento, com presença de bolhas e rugosidade.

Após as reações com o oxigênio presente no ar, inicia-se a formação e decomposição de hidroperóxidos, processo que ocorre em duas etapas: de iniciação e de propagação.

A iniciação geralmente ocorre com a ação de um catalisador ou por decomposição térmica, enquanto a propagação ocorre através da abstração do hidrogênio metilênico pelo radical anteriormente formado ou com a entrada da molécula de oxigênio no processo, garantindo a continuidade do mesmo (MENEGETTI, 1993).

As Figuras 5 e 6 representam o processo descrito:

Figura 5 – Iniciação e propagação

*Iniciação**Propagação*

Fonte: MENEGHETTI (1993).

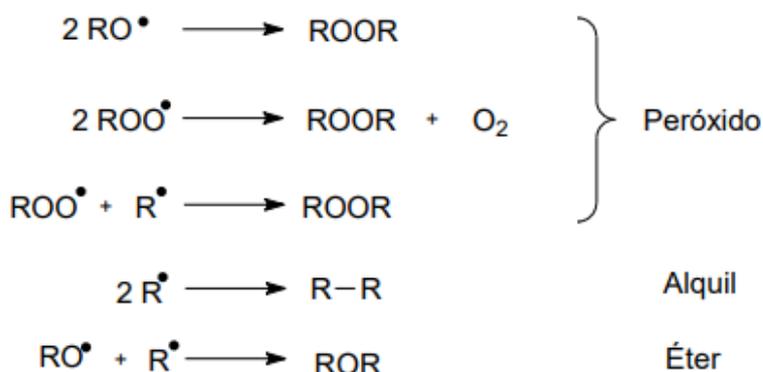
Figura 6 – Adição de radicais a ligações duplas remanescentes



Fonte: MENEGHETTI (1993).

A polimerização - ou terminação - (Figura 7) é a etapa final do processo, na qual há uma recombinação dos radicais formados na etapa da oxidação, aumentando o tamanho da cadeia e conseqüentemente a massa molar do sistema. O sistema passa então a ser formado por uma rede polimérica tridimensional que constitui a película de tinta endurecida (MENEGHETTI, 1993).

Figura 7 – Reação de polimerização

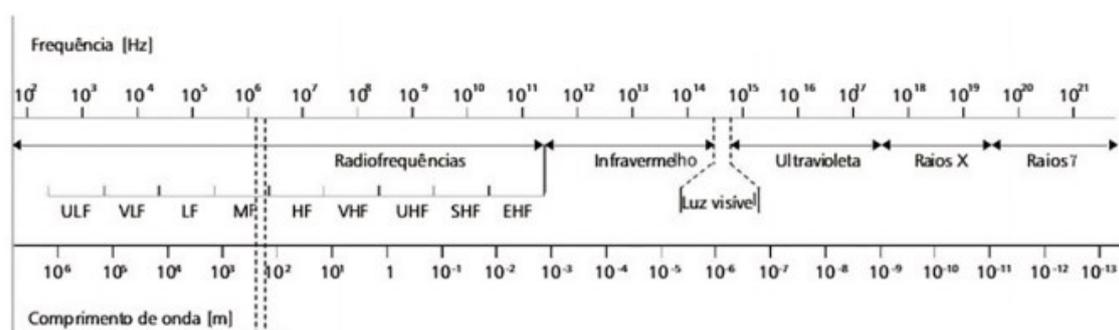


Fonte: MENEGHETTI (1993).

### 3.6 SECAGEM POR MICRO-ONDAS

Micro-ondas são ondas eletromagnéticas que se situam entre as ondas de rádio e a região de infravermelho no espectro eletromagnético. Elas possuem frequência entre 300 MHz e 300 GHz, e comprimento de onda entre 1 m e 1 mm, e são usadas principalmente para telecomunicações, radioastronomia, sensoriamento remoto, radar e culinária. Outras aplicações podem ser encontradas na medicina, na ciência (laboratórios) e na indústria (LEONARDO, 2009).

Figura 8 – Espectro eletromagnético



Fonte: SILVA (2021).

Nos processos convencionais de aquecimento, ocorre a transferência de calor de uma fonte quente para uma fonte fria através da convecção, condução ou irradiação. Quando se usa a radiação de micro-ondas, por outro lado, o que ocorre é a dissipação de energia no volume de penetração das micro-ondas, que ocorre de forma rápida, bastante homogênea, segura e de possível controle. “A transformação de energia eletromagnética em calor, no interior dos materiais dielétricos, ocorre por um conjunto de mecanismos em escala atômica e molecular, entre os quais sobressaem a rotação dipolar e a condução iônica.” (LEONARDO, 2009).

Dentre as vantagens do aquecimento de sistemas convencionais por micro-ondas estão:

- Rápida transferência de energia
- Aquecimento volumétrico e seletivo
- Uniformidade de aquecimento
- Rendimentos mais rápidos
- Rápido ligar e desligar

- Equipamento compacto
- Ambiente limpo no ponto de uso
- Densidades de potência muito altas desenvolvidas na zona de processamento
- Nivelamento de umidade superior

No campo de aplicação de tintas, encontram-se na literatura alguns trabalhos que tratam da secagem de tinta por diversos métodos, e também relacionados à secagem por micro-ondas. Na pesquisa de (YENIKAYA S. et al, 2018), os autores analisaram o processo de secagem por micro-ondas de borra de tinta à base de água da indústria automotiva. As perdas de umidade variaram entre 8 e 12% e entre 26 e 31% para 5 e 10 minutos de secagem por micro-ondas, respectivamente enquanto as perdas de umidade obtidas com aquecimento convencional variaram entre 0,2 e 1,2% e entre 0,7 e 2,9% para 5 e 10 min de secagem, respectivamente. De acordo com os autores, os resultados numéricos da modelagem mostram que as características dielétricas da borra de tinta podem mudar durante o processo de secagem por micro-ondas e as diferentes composições químicas das lamas podem levar a mudanças de temperatura durante o processo de secagem, porém os resultados foram considerados satisfatórios segundo os autores.

Na pesquisa de (BARRA *et al*, 2000), os autores desenvolveram modelos estatísticos para otimizar o desempenho de tintas secas por radiação de micro-ondas. Este artigo explorou os efeitos e as interações entre os principais componentes das tintas e examinou como essas interações afetam as propriedades das tintas. Para isso foi utilizada uma mistura combinada com planejamento fatorial duplo, incluindo vários tipos de componentes, e oito propriedades da tinta. Três níveis de energia de micro-ondas foram considerados em cada ponto do projeto experimental. Por fim, foi desenvolvida uma simulação de computador composta por 12 modelos separados que prevê com precisão o desempenho da tinta.

Na pesquisa de (CHEN *et al*, 2012), os autores estudaram grânulos úmidos de borracha natural secos por ar quente e por micro-ondas a 115°C, respectivamente. As estruturas morfológicas de grânulos de borracha secos

naturalmente foram estudadas usando um microscópio eletrônico de varredura, enquanto as propriedades oxidativas térmicas de grânulos de borracha secos naturalmente foram investigados por comparação da variação nas propriedades antes e depois do envelhecimento, e as mudanças nas temperaturas de decomposição oxidativa térmica. Os resultados mostraram que precisava 13,47 min para secagem em micro-ondas e 210,00 min para ar quente para reduzir o teor de umidade da borracha natural úmida ao valor necessário. Por fim, notou-se que a resistência ao envelhecimento da borracha natural vulcanizada seca por micro-ondas foi aparentemente melhor do que a borracha natural vulcanizada seca por ar quente do forno eletrotérmico, e se percebeu que a amostra de borracha natural seca por micro-ondas teve uma melhor resistência oxidativa térmica em comparação com a borracha natural amostra seca por ar quente.

Apesar de não encontrarmos explicação na literatura, de como ocorre a secagem e/ou cura de um esmalte similar ao que utilizamos neste trabalho, acreditamos que ocorre ambos os processos: secagem (por evaporação dos solventes orgânicos e da água) e posterior cura (por polimerização oxidativa). O único relato que parcialmente sustenta esta afirmação é a encontrada no trabalho de Leonelli e Mason (2010), que menciona que a secagem da tinta para madeira é especialmente eficiente usando micro-ondas, pois a água residual da tinta pode ser reduzida a 2%, proporcionando uma ótima polimerização UV-Vis.

Além de acreditarmos que ocorrem ambos os processos (secagem e/ou cura), também acreditamos que a cura ocorre após a secagem ou concomitantemente a ela. Isto porque é necessário que o oxigênio reaja com o polímero para que ocorra sua reticulação das cadeias poliméricas resultando num revestimento termofixo. No entanto, enquanto há líquido no filme de tinta, principalmente água, que é em torno de 40% no caso do esmalte estudado neste trabalho, dificilmente o oxigênio consegue penetrar a tinta, pois a concentração de oxigênio dissolvido na saturação é apenas da ordem de 7 mgO<sub>2</sub>/L (7 ppm), à pressão de 1 atm e a 35°C (SCHMIDELL *et al*, 2001). Provavelmente a evaporação do solvente ocorre do interior do filme para superfície enquanto a polimerização oxidativa ocorre da superfície para o interior do filme.

Devido a porcentagem de água contida no esmalte estudado é que conseguimos acelerar o processo de secagem, pois a água evapora por meio da incidência de micro-ondas. De fato, a água e etanol atingem temperatura de aproximadamente 100°C, após 20 segundos quando exposta em micro-ondas em potência de 150 W (LEONELLI e MASON, 2010).

Segundo Leonardo (2009), o mecanismo de secagem ocorre da seguinte forma: “A energia de micro-ondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta, em regra geral, em significativa economia de energia e redução do tempo de processamento. Mais ainda, no processamento químico, onde se observa uma aceleração das reações químicas, que é o caso da cura por polimerização oxidativa catalisada pelos secantes da formulação.” Ou seja, a radiação contribui para ambos os processos: secagem e cura.

### **3.7 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica utilizada para obter imagens microestruturais de superfícies de sólidos orgânicos e inorgânicos, e tem sido utilizada em diversas áreas de pesquisa, principalmente em: geologia, ciência e engenharia dos materiais e biologia (SILVA, 2013). Seu princípio de funcionamento baseia-se em um feixe de elétrons que é incidido sobre a amostra e varre ponto a ponto de sua superfície, e os sinais obtidos vão sendo modificados de acordo com as variações e imperfeições da mesma. Além disso, interações que ocorrem entre os elétrons do feixe primário e a amostra podem dar origem a outros elétrons, como os secundários, retroespalhados, raios X característicos, entre outros. Os elétrons secundários fornecem as imagens de alta resolução da topografia da superfície da amostra, enquanto os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. Já os elétrons e raios X específicos revelam a sua composição elementar, topografia, potencial elétrico, campo magnético local e outras propriedades das nanopartículas (SILVA, 2013). As principais vantagens do MEV são a alta resolução das imagens, obtidas de aparência tridimensional, e a facilidade de preparação das amostras.

## 4 METODOLOGIA DA PESQUISA

### 4.1 TESTE DE SECAGEM CONVENCIONAL

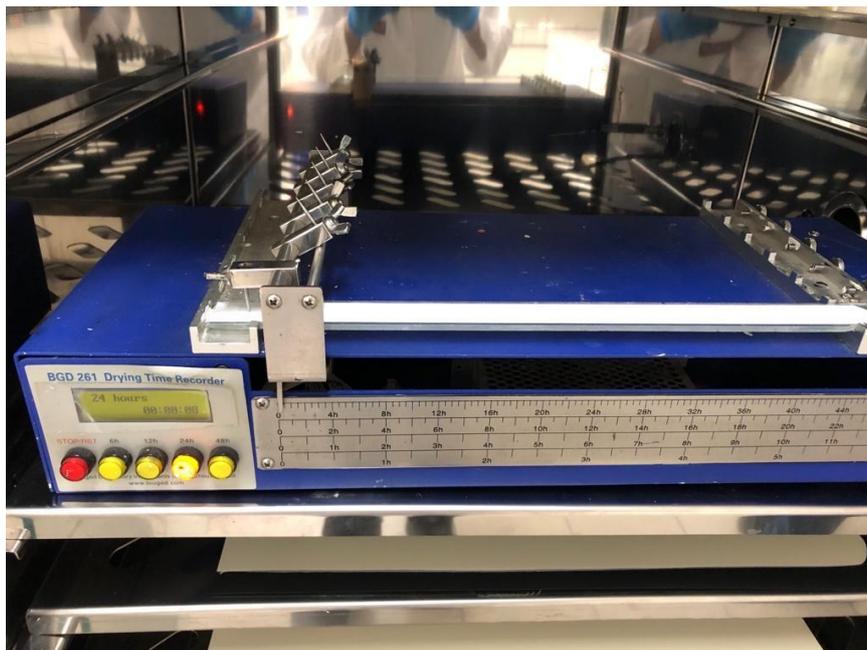
O teste de secagem convencional da empresa é feito de acordo com a norma técnica NBR 15311 - Tintas para construção civil — Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais — Determinação do tempo de secagem de tintas e vernizes por medida instrumental (ABNT, 2022). O procedimento descrito por ela é a secagem dos esmaltes dentro de uma câmara climatizada convectiva (Figuras 9 e 10), na qual um filme da amostra é depositado em uma placa de vidro, e essa permanece dentro da câmara por 24 horas. Durante este tempo, uma agulha percorrerá todo o filme com velocidade controlada, e ao final pode-se ver até onde a agulha riscou o filme, sendo que quando isso deixa de acontecer, o filme secou completamente. Desta forma, é possível calcular o tempo necessário para secagem total da amostra de acordo com a distância que a agulha percorreu antes de parar de riscar o filme. Também é possível com este mesmo equipamento, realizar testes em diferentes condições de temperatura e umidade, já que o equipamento possui sistema de controle para isto (Figura 11).

**Figura 9 – Câmara climatizada**



Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 10 – Interior da câmara climatizada



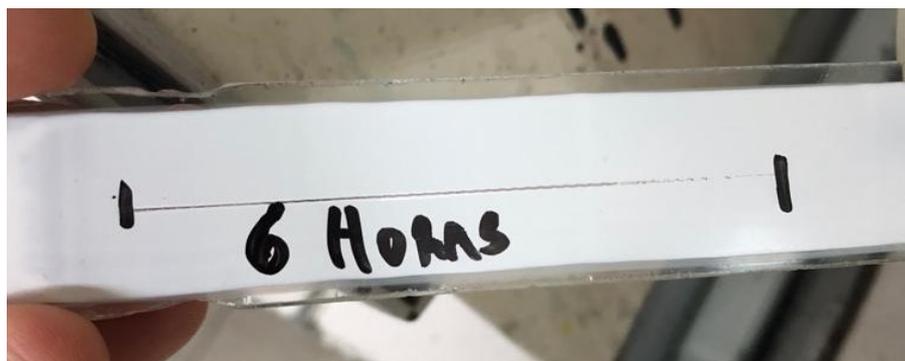
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 11 – Configurações da câmara climatizada



Fonte: Autoria própria, 2023.

**Figura 12 – Resultado de um ensaio de secagem com duração de 24 horas e secagem total do filme após 6 horas**



**Fonte: Autoria própria, 2023.**

Para a determinação da cor e do brilho, é feita a secagem de um filme líquido estendido sobre um papel do tipo leneta (cor) ou sobre uma cartela de poliacetal (brilho). A secagem destes filmes é feita na câmara durante 24 horas para posterior determinação destas variáveis resposta. Neste ensaio, uma agulha penetra o filme líquido estendido e o percorre em velocidade constante até que ocorra a secagem. O tempo de secagem é determinado pela distância que a agulha percorre até que a agulha não marque mais o filme, que neste estágio estará seco (Figura 12)..

#### **4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL**

O planejamento fatorial é um método analítico utilizado para determinar as variáveis mais relevantes de um sistema e fazer combinações seletas entre elas, utilizando as mais significativas, a fim de obter um melhor conhecimento do sistema estudado e respostas para uma variável de interesse (VICENTINI *et al*, 2011). Assim, a escolha de variáveis significativas é de grande importância, bem como o planejamento de testes, para que esses representem com fidelidade o sistema como um todo.

Esse sistema é representado por  $b^k$ , onde “k” representa o número de variáveis (fatores) e “b” representa o número de níveis escolhidos. Segundo Neves e Schvartzman (2002), “O número de experimentos aumenta geometricamente com o número de variáveis, de modo que este método não é usualmente prático quando estão envolvidas acima de quatro variáveis”. Assim, geralmente são utilizados apenas dois níveis, a forma mais simples de realizar o

planejamento, e nesse caso a representação do sistema, com k fatores, ficaria:  $2 \times 2 \times \dots \times 2$  (k vezes) =  $2^k$  observações da variável resposta (NEVES e SCHVARTZMAN (2002).

No planejamento de dois níveis, geralmente identifica-se o nível superior com o sinal (+) e o inferior com o sinal (-). Esses sinais atribuem um tom qualitativo, permitindo a esquematização das variáveis através de uma matriz e a determinação da influência das mesmas no sistema, não interferindo na realização dos experimentos ou na interpretação dos resultados (CUNICO *et al*, 2008).

Para Button (2016), três técnicas são importantes para a realização do planejamento fatorial: o uso de réplicas, a aleatorização e o uso de blocos.

As réplicas consistem em repetir um determinado ensaio com as mesmas condições. Geralmente são feitas três vezes (chamadas de triplicatas), e tem o objetivo de verificar o grau do erro experimental e se este interfere nos resultados. Além disso, é possível verificar a influência de uma variável específica no comportamento de todo o processo (BUTTON, 2016).

A aleatorização consiste em realizar os experimentos em ordem aleatória, não seguindo um padrão estabelecido ou disposto em uma tabela, por exemplo, evitando erros experimentais de variáveis não controláveis e evitando a invalidação de todo o procedimento experimental (BUTTON, 2016).

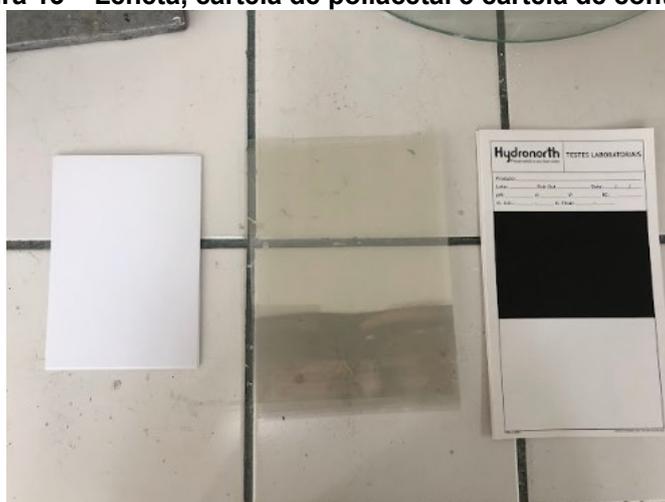
A técnica de uso dos blocos tem o objetivo de reduzir a influência de variáveis incontroláveis, aumentando assim a precisão dos experimentos. Um bloco é uma porção mais homogênea dentro do material experimental analisado, com características mais similares, e são feitas comparações entre as condições e interesse dentro de cada bloco. Além disso, a aleatorização é realizada dentro dos blocos apenas, e não utilizando a amostra toda (BUTTON, 2016).

Neste trabalho, realizamos um planejamento fatoriais  $2^3$ , tendo como fatores a espessura do filme aplicado, a potência e o tempo de operação do forno micro-ondas e como respostas a cor e o brilho, além do tempo de secagem final. Posteriormente o plano fatorial se tornou  $2^2$  pela eliminação da variável espessura. Os ensaios foram realizados em triplicatas de forma aleatória.

### 4.3 ENSAIOS PRELIMINARES PARA DEFINIÇÃO DOS FATORES

Inicialmente, três substratos foram testados para analisar a melhor superfície de aplicação das amostras: papel leneta, cartela de poliacetal e cartela de contraste, como apresentado na Figura 13. Os esmaltes foram estendidos sobre estes três substratos, utilizando-se extensores capazes de controlar a espessura do filme líquido em 100, 200 e 300  $\mu\text{m}$ . Os filmes úmidos depositados sobre os substratos foram expostos a três potências diferentes (90, 180 e 270 W) do micro-ondas por 4 min.

Figura 13 – Leneta, cartela de poliacetal e cartela de contraste



Fonte: Autoria própria, 2023.

Em situações de secagem convencional, o primeiro substrato é utilizado para medição de cor, o segundo para medição de brilho e o terceiro para medição de cobertura. Para estes experimentos, a cartela de poliacetal foi a única que apresentou um filme liso, diferente das outras, que apresentaram formação de bolhas em todas as potências avaliadas, como apresentado na Figura 14. Isto provavelmente ocorreu devido à condutividade térmica dos materiais. Dentre eles, o poliacetal é o que possui menor condutividade térmica, com o valor de 0,31 W/m.K, já a leneta e a cartela de contraste são uma variação do papel, similares à cartolina, possuindo fibras de celulose em sua composição. Segundo o estudo de ANTLAUF *et al* (2021), que realizou experimentos com fibras celulósicas de diferentes tamanhos e densidades, a condutividade térmica destes materiais está entre 0,43 e 0,54 W/m.K, valor superior ao do poliacetal, explicando o superaquecimento das amostras e a formação de bolhas. Um artigo

mais antigo da literatura (NORTH, 1974) defende que a conversão da energia de micro-ondas em calor depende do fator de perda do material e que o processo de aquecimento por micro-ondas é mais eficiente quando se usa revestimentos à base de água em substratos que não aquecem rapidamente, como filmes plásticos apolares.

**Figura 14 – Formação de bolhas na Leneta**



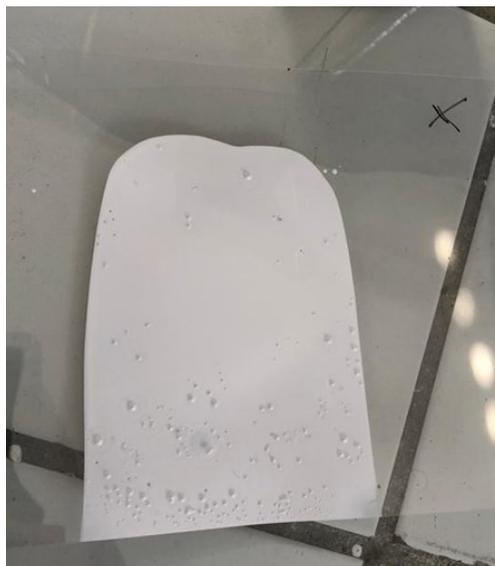
**Fonte: Autoria própria, 2023.**

Portanto, optamos por utilizar a cartela de poliacetal como substrato, definindo-se três variáveis: espessura ( $\mu\text{m}$ ) da camada de tinta aplicada no substrato por meio de um extensor, potência (W) do micro-ondas e tempo de secagem (min) no micro-ondas. Em cada variável definiram-se dois níveis, o máximo (+) e o mínimo (-), portanto trata-se de um planejamento fatorial do tipo  $2^3$ , possibilitando a realização de 8 experimentos que, em triplicata, somam 24 experimentos. Para avaliar a replicabilidade dos dados e aumentar a confiabilidade dos resultados, planejou-se também mais 3 experimentos, um para cada ponto central de cada variável, totalizando assim 27 experimentos, realizados aleatoriamente. Os níveis (+) e (-) de cada variável foram determinados por experimentação, como descrito a seguir. Para a espessura do

filme, foram utilizados extensores de 100, 200 e 300  $\mu\text{m}$ . Assim, o primeiro valor foi definido como nível mínimo (-), o segundo como ponto central e o terceiro como nível máximo (+). A Tabela 1 com todos os testes e seus resultados está disposta no Anexo 1.

Para a potência, alguns testes foram realizados com o tempo fixo de 4 min para verificar quais as potências disponíveis do forno de micro-ondas realizariam a secagem da melhor forma, sem alterar as propriedades da tinta, e notou-se que valores muito altos de potência ocasionam a formação de bolhas em sua superfície, como apresentado na Figura 15, o que pode ser um fator impeditivo para determinação de cor e/ou brilho. Portanto, o valor máximo obtido que não comprometesse a qualidade do filme seco após o experimento foi de 270 W, definido como nível máximo (+), e o nível mínimo (-) foi definido como o menor fornecido pelo forno, de 90 W. Assim, o ponto central é dado por 180 W.

**Figura 15 – Amostra submetida à alta potência do forno micro-ondas**



**Fonte: Autoria própria, 2023.**

Para o tempo de secagem, notou-se que mesmo a baixos valores de potência, a amostra começava a escurecer após 16 min dentro do forno, provavelmente devido à alta temperatura, sendo este valor determinado como o máximo (+). Para o nível mínimo (-), notou-se que o tempo mínimo necessário para a secagem das amostras foi de 8 min. Assim, o ponto central é dado por 12 min.

Por fim, as variáveis resposta foram definidas como: secagem, que ocorre em quatro níveis ou etapas, como será explicado abaixo, cor que é medida como a variação de cor em relação à uma amostra com cor padrão ( $\Delta L$ ), e brilho, que indica quando a luz é mais ou menos refletida por uma superfície, sendo medido em unidades de brilho (UB).

O teste de secagem é feito tocando a película de tinta com o dedo e percebendo como a secagem prossegue, segundo a NBR 9558 (ABNT, 1986), que define quatro níveis:

Nível 1: Ao pressionar o dedo na amostra, há transferência de tinta para o dedo;

Nível 2: Ao pressionar o dedo na amostra não há transferência de tinta para o dedo, mas o filme fica marcado;

Nível 3: Ao pressionar o dedo na amostra e girar 90 graus, há transferência de tinta para o dedo;

Nível 4: Ao pressionar o dedo na amostra e girar 90 graus, não há transferência de tinta para o dedo.

Portanto, o resultado 4 é o que melhor define um revestimento curado ou seco.

O teste de cor é feito no espectrofotômetro X-Rite, modelo Ci4200 (Figura 16) e os resultados são dados em  $\Delta L$ , que é um parâmetro adotado para denotar se a tinta está clara ou escura utilizando como referência uma amostra padrão previamente cadastrada. Os valores aceitáveis de  $\Delta L$  são entre -1,00 e +1,00. Valores abaixo de -1,00 indicam uma amostra muito escura em relação à amostra padrão, sendo que quanto menor o número, mais escura está a tinta, e valores acima de +1,00 indicam uma amostra muito clara em relação à amostra padrão, sendo que quanto maior o número, mais clara está a amostra.

**Figura 16 – Espectrofotômetro X-Rite Ci4200**

Fonte: Autoria própria, 2023.

O teste de brilho é feito no medidor de brilho BGD 516 (Figura 17), sendo o brilho mínimo permitido de 75 UB, no grau de incidência dos raios de luz de 20°. Valores mais baixos significam que a amostra está mais fosca que o permitido.

**Figura 17 – Medidor de brilho BGD 516**

Fonte: Autoria própria, 2023.

#### 4.4 MONTAGEM DO PLANEJAMENTO FATORIAL

A organização dos experimentos foi feita pela montagem do planejamento fatorial. Para isso, utilizou-se o software gratuito Minitab (versão 10.0.19044, Desenvolvedor LLC, 2019). Nele, as variáveis foram inseridas e uma tabela de experimentos foi fornecida de acordo com o modelo abaixo. A tabela preenchida será mostrada posteriormente na discussão dos resultados.

**Tabela 2 – Modelo de montagem dos experimentos**

Ordem Padrão	Ordem Ensaio	Potência (W)	Tempo (min)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Secagem	Cor	Brilho
1							
...							
27							

Fonte: Autoria própria, 2023.

#### 4.5 REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS NO MICROONDAS

Para realização dos testes de secagem, foi utilizada uma tinta da linha Esmalte Sintético Standard Brilhante – Branco Neve, que é uma tinta à base de solvente orgânico apolar emulsionada com água. Porém, para manter a confidencialidade dos dados da empresa, a formulação do produto não será exposta.

Após espalhar o filme no substrato com o auxílio dos extensores, as amostras foram colocadas no interior de um forno micro-ondas da marca Consul, modelo CMS45ABBNA, com os seguintes dados: tensão de 220 V, frequência de 60 Hz, corrente de 7 A, potência de 1,4 kW, frequência de micro-ondas de 2450 MHz e volume de 32 L, como apresentado nas Figuras 35, 36 e 37 presentes no Anexo 2.

As amostras foram submetidas à radiação por intervalos de 4 min no forno intercalando com exposição por 2 min no ambiente (sem radiação), pois notou-se que muito tempo dentro do forno ocasionava um escurecimento da amostra, resultante da degradação térmica do filme. Assim, para as amostras de 8 min, por exemplo, o método de operação era: 4 min no forno + 2 min no ambiente +

4 min no forno. Após o tempo de secagem no forno, a amostra esfriava à temperatura ambiente para então serem medidas as variáveis respostas.

O forno micro-ondas foi utilizado para realizar principalmente a evaporação dos solventes (secagem da amostra), pois o produto aplicado nas superfícies terá a cura pelo processo de polimerização oxidativa. Assim, a utilização do forno micro-ondas em laboratório serve apenas para otimizar o tempo de análise do produto, e este trabalho tem o objetivo de analisar se os dados obtidos na secagem e cura pelo método convencional podem se relacionar com os dados de secagem e cura obtidos com o auxílio das ondas de micro-ondas. Também nos preocupamos em observar se a amostra que sofre a secagem por radiação representa e obtém os mesmos resultados da amostra que sofre secagem em condições naturais.

#### **4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)**

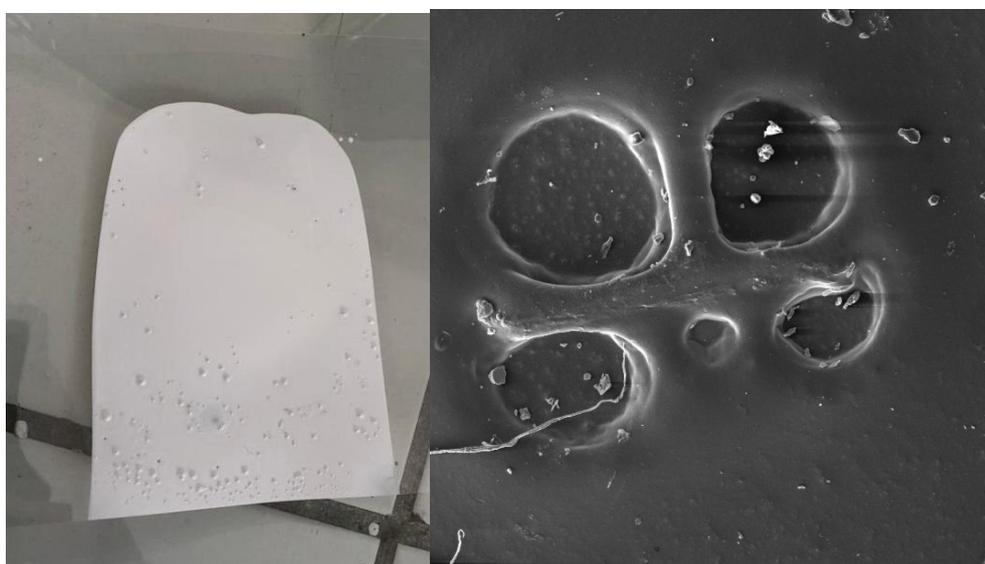
Para investigar a alteração morfológica e química das amostras, utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM) Tescan Vega 4 com uma voltagem de aceleração de 15 kV. Para isto, as amostras secas foram inicialmente depositadas sobre uma fita de carbono aderida em porta-amostra de alumínio, em seguida, foram recobertas por evaporação com ouro em um metalizador Denton Vacuum Desk V. Foram adquiridas imagens por elétrons secundários (SEI), retroespalhados (BEI) e análises elementares dos elementos C, O, Si, Al, Ti. Os equipamentos foram disponibilizados pelo Laboratório Multiusuário da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina.

### **5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

Os resultados do planejamento experimental se encontram nas Tabela 3 e 4, que trazem os fatores e as variáveis respostas obtidas para Cor e Brilho, respectivamente. A princípio seriam utilizados três extensores, porém após a realização dos experimentos notou-se a formação de bolhas ao utilizar os extensores de 200  $\mu\text{m}$  e de 300  $\mu\text{m}$ , como apresentado na Figura 18. Isso acontece porque com estes extensores, o filme é formado com uma espessura

alta, e quando a amostra é submetida ao calor do micro-ondas pode ocorrer uma secagem inicial na película superficial, deixando o interior do filme ainda líquido. Assim, quando o solvente presente no interior tenta evaporar encontra esta película superficial seca estagnada, que oferece resistência à sua saída, resultando na formação das bolhas. Devido a este fenômeno, considerou-se apenas o uso do extensor de 100  $\mu\text{m}$ , eliminando-se a variável “extensor” do planejamento fatorial inicial, resultando em um planejamento fatorial final de  $2^2$ , cujos resultados estão dispostos na Tabela 3.

**Figura 18 – Formação de bolhas em uma amostra de 300  $\mu\text{m}$ : a) foto do esmalte estendido sobre papel; b) micrografia MEV de uma região com bolhas do filme.**



Fonte: Autoria própria, 2023.

Tabela 3 – Resultados obtidos para Cor e Brilho, com o filme líquido de espessura de 100 µm depositado sobre cartela de poliacetal.

Ordem Padrão	Ordem Ensaio	Potência (W)	Tempo (min)	Energia (J)	Secagem	$\Delta L$	média $\Delta L$	Brilho(UB)	média UB
1	5	90	8	43200	1	-1,21	$-1,14 \pm 0,08$	70,1	$74,3 \pm 3,6$
2	27	90	8		1	-1,06		76,5	
3	15	90	8		1	-1,16		76,3	
4	22	270	8	129600	4	-0,71	$-0,74 \pm 0,08$	27,8	$30,7 \pm 2,8$
5	25	270	8		1	-0,83		31,3	
6	21	270	8		4	-0,69		33,4	
7	23	90	16	86400	2	-1,04	$-1,18 \pm 0,08$	68,3	$69,6 \pm 1,8$
8	9	90	16		1	-1,16		70,9	
9	2	90	16		1	-1,35		79,3	
10	3	270	16	259200	4	-1,23	$-1,34 \pm 0,08$	43,9	$48,0 \pm 6,7$
11	26	270	16		4	-1,44		44,4	
12	1	270	16		4	-1,21		55,7	
13	14	180	12	129600	4	-1,26	$-1,32 \pm 0,08$	37,4	$37,4 \pm 2,4$
14	16	180	12		4	-1,35		39,8	
15	13	180	12		4	-1,34		35,0	

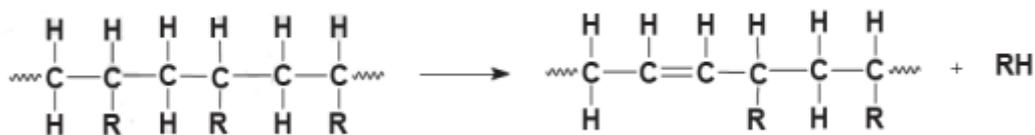
Fonte: Autoria própria, 2023.

A partir dos dados obtidos, inicia-se a análise de relevância e correlação das variáveis. No caso da secagem e cura, que possui caráter qualitativo e não quantitativo, os resultados satisfatórios estão nos níveis de secagem 3 ou 4, enquanto níveis abaixo de 3 indicam que a secagem foi incompleta ou inexistente, necessitando de um tempo extra de secagem no ambiente para poder realizar as medições. Quando observamos a resposta de variação de cor, é possível notar que todas as amostras testadas apresentaram cor mais escura que o padrão. Resultados similares de escurecimento de amostras foram encontrados no estudo de secagem de alimentos como gengibre (IZLI e POLAT, 2019), pimenta (SOYSAL *et al*, 2009), frutos de espinheiro (COKLAR *et al*, 2018) e casca de coco (VALADEZ-CARMONA *et al*, 2016). No primeiro caso, os autores argumentaram que a razão do escurecimento foi o aumento da reatividade entre o grupo amino e o açúcar, ocasionado pelo aumento da temperatura, formando vários pigmentos conhecidos como melanoidinas. No segundo caso, os autores relacionam o escurecimento com a degradação da qualidade dos materiais sensíveis ao calor presentes no produto. No terceiro e quarto caso, os autores atribuem o escurecimento à alteração do conteúdo fenólico do produto, que ocasiona mudanças na coloração. Ainda assim, os estudos mostraram que os produtos tiveram cor mais estável quando secos em micro-ondas em relação a outros métodos de secagem, como a secagem no forno.

Isto ocorre porque provavelmente o tempo de exposição à radiação foi suficiente para aquecimento e evaporação da água contida na tinta e posterior aquecimento dos seus demais constituintes, destacando entre eles as resinas, principalmente a fenólica, que sofre amarelamento mais intenso. A reação entre a resina fenólica polimerizada pela energia micro-ondas e os componentes da tinta ainda permanece desconhecida na literatura. No entanto, por ser uma resina termofixa, o calor não provoca amolecimento desta resina. De acordo com a pesquisa de Miranda (2011), que analisou a degradação de embalagens de polímeros *commodities* sob efeito de micro-ondas, pode ocorrer o fenômeno classificado como uma degradação sem cisão de cadeias, na qual não se observa alteração na massa molar média do polímero, porém observa-se mudanças acentuadas em suas propriedades físicas e químicas, principalmente

na mudança de coloração do polímero. Isso ocorre devido a uma reação de eliminação que ocorre na cadeia principal, onde duas ligações são rompidas, uma ligação de carbono da cadeia principal com um grupo substituinte (-C-R) e uma ligação carbono-hidrogênio (-C-H), originando uma ligação dupla C=C, como apresentado na Figura 19:

**Figura 19 – Mecanismo de degradação do polímero**



Fonte: MIRANDA (2011).

Os autores Goiato *et al* (2010) também observaram a mudança de cor de íris obtidas por imagem digital impressa e pintada com tintas guache, acrílica e óleo, após polimerização e envelhecimento acelerado. A conclusão dos autores foi que após o envelhecimento acelerado no micro-ondas, a técnica de pintura a óleo apresentou a maior estabilidade de cor. Os autores acreditam que no sistema aquoso acrílico pode ocorrer interação entre os componentes da tinta e a resina acrílica, provavelmente como os monômeros residuais. Eles supõem que o contato direto entre os componentes afeta as ligações químicas das tintas promovendo mudanças ou quebra das ligações durante a polimerização de uma prótese e que este efeito pode ser mais efetivo com a adição de raios ultravioleta.

Assim, a quebra ou alteração de ligações químicas provocadas por fatores como aquecimento ou interação com outros componentes podem ser as principais causas da mudança na coloração da tinta, bem como as reações antecipadas de polimerização paralelas.

No caso da resposta brilho, em geral as amostras que foram submetidas a potência mais elevada mostraram uma redução mais significativa de brilho, provavelmente porque o aumento da potência resulta em maior aquecimento do filme de tinta, que pode provocar enrugamento da superfície e aumento do espalhamento irregular da luz, o que diminui o brilho. Essa hipótese pode ser confirmada a partir de testes realizados com microscopia eletrônica de varredura

(MEV). Para isso, três amostras foram submetidas à análise de MEV, uma com a potência baixa e o brilho alto (E2), e as outras duas com a potência alta e o brilho baixo (E4 e E7) (Tabela 4).

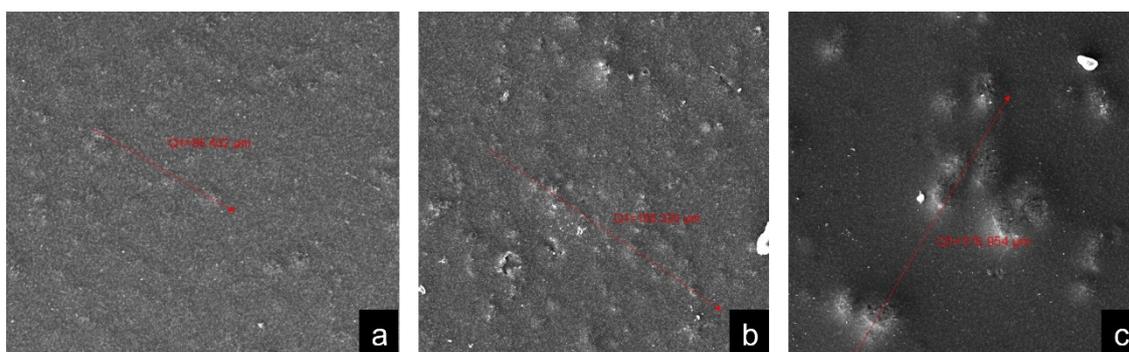
**Tabela 4 – Amostras submetidas às análises de MEV e dados sobre os picos**

Amostra	Potência (W)	Brilho (UB)	Média dos picos (ADU) <sup>1</sup>	Diferença entre picos máx e mín (ADU)
E2	90	86,1	97,2 ± 21,6	136,9
E4	270	44,4	91,5 ± 25,8	200,4
E7	270	22,3	62,3 ± 27,8	154,4

Fonte: Autoria própria, 2023.

Assim, foram obtidas as micrografias destas três amostras, em mesma ampliação (Figura 20), e os gráficos de perfis de linhas correspondentes (Figura 21), que representam a altura das deformações ao longo da superfície da amostra.

**Figura 20 – Micrografias eletrônicas de varredura no modo SEI: (a) amostra E2, brilho 86,1°, (b) amostra E4, brilho 44,4° e (c) amostra E7, brilho 22,6**



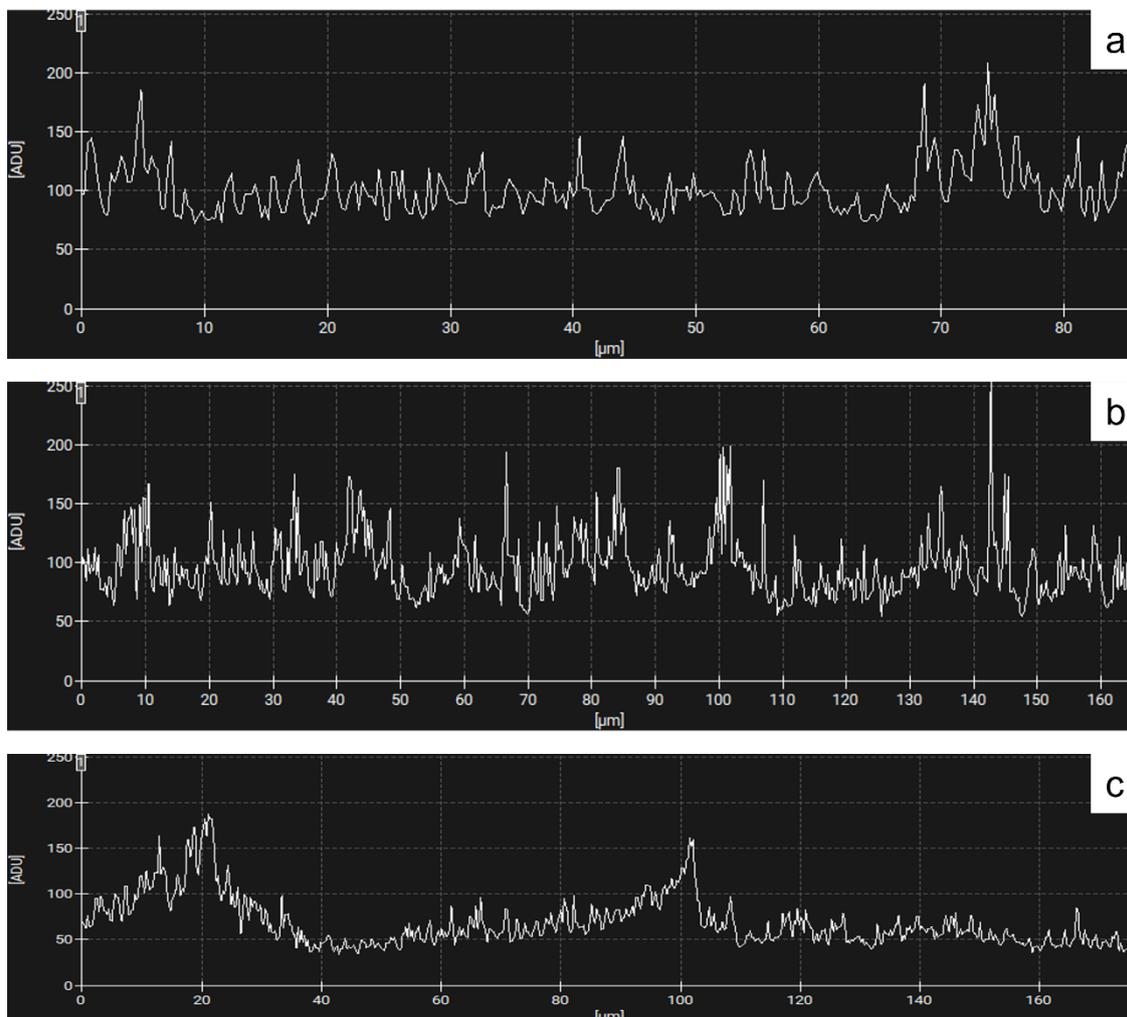
Fonte: Autoria própria, 2023.

As micrografias mostram que a amostra E2 é a que apresenta uma superfície mais lisa em comparação com as demais, o que corrobora com seu maior brilho. Já a amostra E7, de menor brilho, é a com topografia mais

<sup>1</sup> ADU, do inglês, *Analogic to Digital Units*

heterogênea enquanto a amostra E4, de brilho intermediário, apresenta topografia com rugosidade intermediária.

**Figura 21 – Perfis de linha obtidos (a) amostra E2, brilho 86,1°, (b) amostra E4, brilho 44,4° e (c) amostra E7, brilho 22,6**



**Fonte: Autoria própria, 2023.**

Os perfis de linha mostram a variação de altura ou rugosidade que ocorre em uma determinada linha traçada sobre a micrografia, o que ajuda a comprovar a diferença de altura entre os picos mínimos e máximos de uma amostra. A Tabela 4 apresenta dados numéricos sobre os picos apresentados.

É possível observar que o perfil de linha da amostra E2 é mais constante e homogêneo, e quando analisamos os dados da Tabela 4, vemos que esta amostra possui a menor diferença entre os picos (136,9 ADU), bem como o menor desvio padrão em relação à média dos picos, ou seja, menor rugosidade. Já as amostras E4 e E7 apresentam maior diferença entre os picos (200,4 e

154,4 ADU, respectivamente) e maior desvio padrão em relação à média dos picos

Os gráficos de linha apresentados confirmam a hipótese de que as altas potências do forno provocam maior rugosidade da superfície e conseqüentemente maior espalhamento da luz, que resulta em diminuição do brilho.

Para a determinação de quais fatores mais contribuem para a variabilidade nas respostas, utiliza-se o gráfico de Pareto, que compara a magnitude relativa e a significância estatística dos efeitos principais e de interação. O gráfico dado pelo software utilizado representa os efeitos padronizados na ordem decrescente de seus valores absolutos. A linha de referência no gráfico indica que os efeitos são significativos, e para isso um nível de significância de 0,05 é utilizado, ou seja, indica um risco de 5% de se concluir que existe uma associação quando não existe uma associação real.

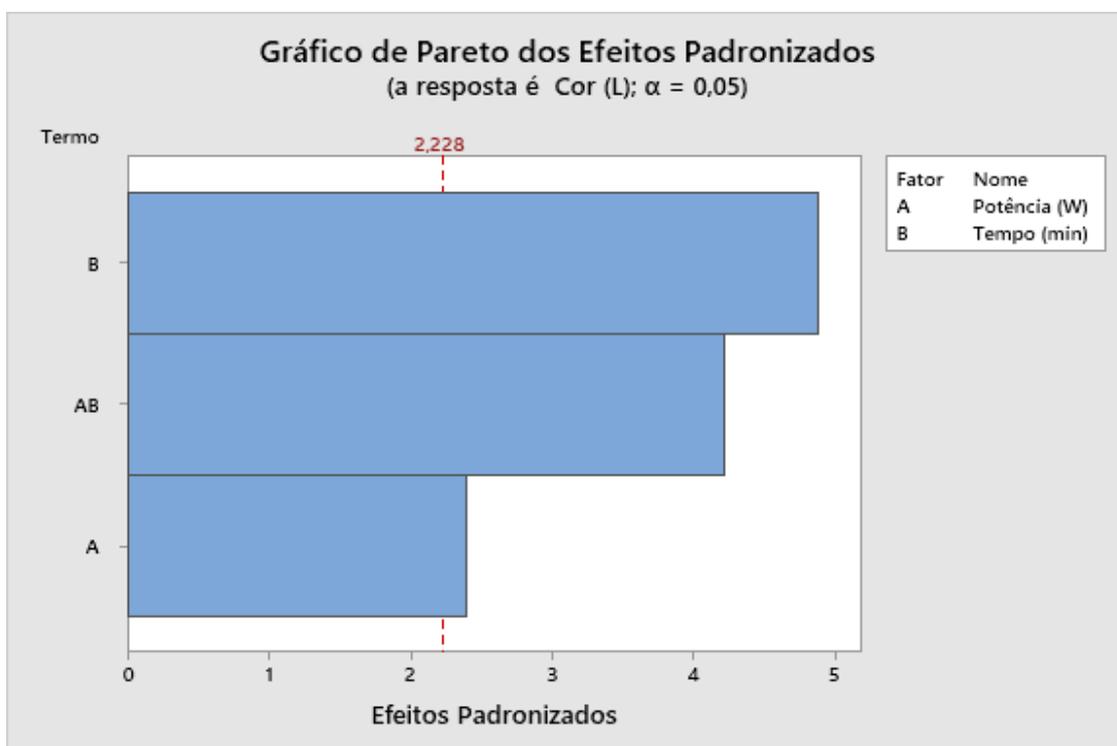
O primeiro gráfico de Pareto, mostrado na Figura 22, analisa a relevância das duas variáveis (potência e tempo) para a cor obtida. Nestes resultados, observa-se que todos os fatores são estatisticamente significativos para os resultados de cor, pois todos ultrapassam a linha pontilhada de significância. Além disso, é possível ver que o fator mais significativo é o tempo, porque ele se estende horizontalmente para a direita mais do que os outros efeitos, seguido da interação dos dois fatores, e por último a potência.

A explicação mais plausível para o tempo ser o fator mais significativo para a cor, é que, quanto maior o tempo de exposição da amostra à energia eletromagnética, maior a chance de ocorrer a evaporação das moléculas de água decorrente de sua vibração e conseqüente aquecimento. Após os solventes orgânicos e a água da amostra evaporarem, e estando a amostra ainda submetida à energia, ocorre o aquecimento dos outros componentes não voláteis da tinta, dentre os quais a resina está presente em quantidade significativa. Quando a energia atua sobre as cadeias poliméricas ela provoca uma degradação sem cisão de cadeias, como já explicado anteriormente, na qual a tinta vai ganhando aspecto amarelado, alterando o tom inicial do branco

e provocando um escurecimento mais intenso da tinta conforme maior é o tempo de exposição.

De acordo com Schmidt (2016), que analisou dois sistemas de compósitos poliméricos, um de matriz poliéster isoftálica e outro de resina fenólica, “A elevação da temperatura desencadeará o início do processo de decomposição e poderá levar à ignição do material compósito. Este mecanismo de decomposição térmica irá depender da composição química e da estrutura molecular do polímero.” Segundo a autora, existem três mecanismos principais de decomposição de polímeros: quebra aleatória da cadeia polimérica, extração de átomos e cisão de monômeros no final da cadeia.

**Figura 22– Gráfico de Pareto para Cor**



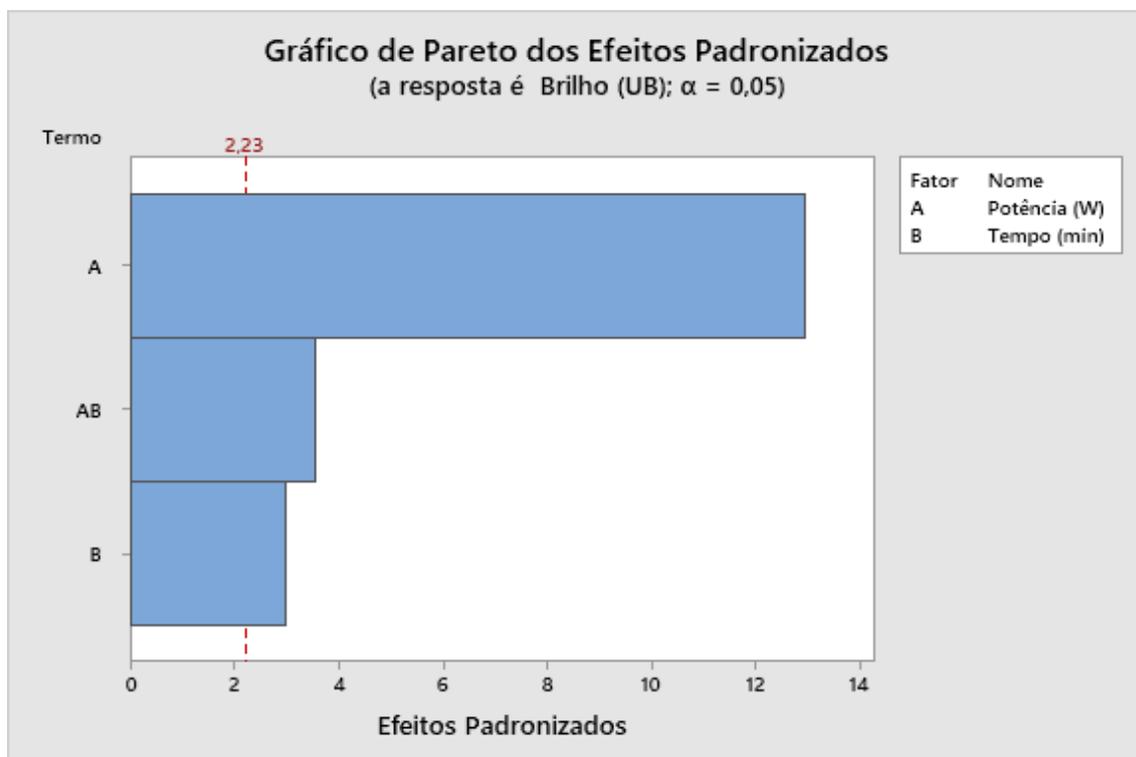
**Fonte: Minitab, 2023.**

O segundo gráfico de Pareto (Figura 23) analisa a relevância das duas variáveis para o brilho obtido no filme seco. No caso dos filmes que não completaram a secagem, o brilho foi medido depois de um tempo de secagem ambiente das amostras, dado por, no máximo, 2 horas. Pelos resultados apresentados é possível observar que todos os fatores são estatisticamente significativos, sendo que a potência é o de maior efeito, pois é o que mais se

estende horizontalmente para a direita, seguida da interação entre os dois fatores e, por último, do tempo.

De fato, os resultados mostram que a potência provoca uma alteração significativa do brilho, pois quando se aumenta a potência, o valor de brilho diminui consideravelmente. É possível observar isso comparando os experimentos das linhas 1, 2 e 3 com as linhas 4, 5 e 6 e das linhas 7, 8 e 9 com as linhas 10, 11 e 12 da Tabela 3. Uma explicação para estes resultados, é de que o filme quando exposto a energia elevada, na forma de calor, tem a formação de uma película superficial, logo no início do processo de secagem, ou seja, independente do tempo. Esta película é um obstáculo para a evaporação da água do sistema e quanto mais espessa for esta película mais ela dificulta o processo difusivo. Desta forma, a água “presa” no filme empurra a película, o que causa rugosidade da superfície do filme, diminuindo consideravelmente o brilho da película sobre o substrato.

**Figura 23 – Gráfico de Pareto para Brilho**



Fonte: Minitab, 2023.

Outra forma de determinar os termos que exercem efeitos estatisticamente significativos sobre a resposta, é fazendo uma análise de

variância no software utilizado, no qual é fornecido uma tabela com uma coluna de “valor-p”. Para avaliar se a associação entre a resposta e cada termo no modelo é estatisticamente significativa, é feita a comparação do valor-p para o termo com o seu nível de significância (denotado geralmente como  $\alpha$  e atribuído o valor de 0,05), seguindo os critérios:

- Se o valor-p for menor ou igual ao nível de significância, é possível concluir que há uma associação estatisticamente significativa entre a variável de resposta e o fator.
- Se o valor-p for maior que o nível de significância, não é possível concluir que há uma associação estatisticamente significativa entre a variável de resposta e o termo. Talvez seja necessário reajustar o modelo sem o fator.

As análises de variância para a Cor e para o Brilho, estão apresentadas nas Figuras 24 e 25:

**Figura 24 – Análise de variância para Cor**

### Análise de Variância

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	0,64163	0,16041	14,67	0,000
Linear	2	0,32415	0,16207	14,82	0,001
Potência (W)	1	0,06308	0,06308	5,77	0,037
Tempo (min)	1	0,26107	0,26107	23,88	0,001
Interações de 2 fatores	1	0,19507	0,19507	17,84	0,002
Potência (W)*Tempo (min)	1	0,19507	0,19507	17,84	0,002
Curvatura	1	0,12240	0,12240	11,20	0,007
Erro	10	0,10933	0,01093		
Total	14	0,75096			

**Fonte: Minitab, 2023.**

Para a resposta cor, observa-se que ambos os fatores (potência e tempo) são estatisticamente significativos no nível de significância de 0,05, o que condiz com o fornecido pelo gráfico de Pareto na Figura 23, porém o tempo exerce maior influência nos resultados obtidos, como explicado anteriormente. Assim, pode-se dizer que o tempo de exposição à radiação é o que mais interfere nos valores de cor, independente da potência aplicada. Os termos de interação bidirecional não são estatisticamente significativos nesse caso, pois a relação

entre cada uma das variáveis e a resposta pode não depender do valor da outra variável. Esse tipo de interação será abordado posteriormente.

**Figura 25 – Análise de variância para Brilho**

### Análise de Variância

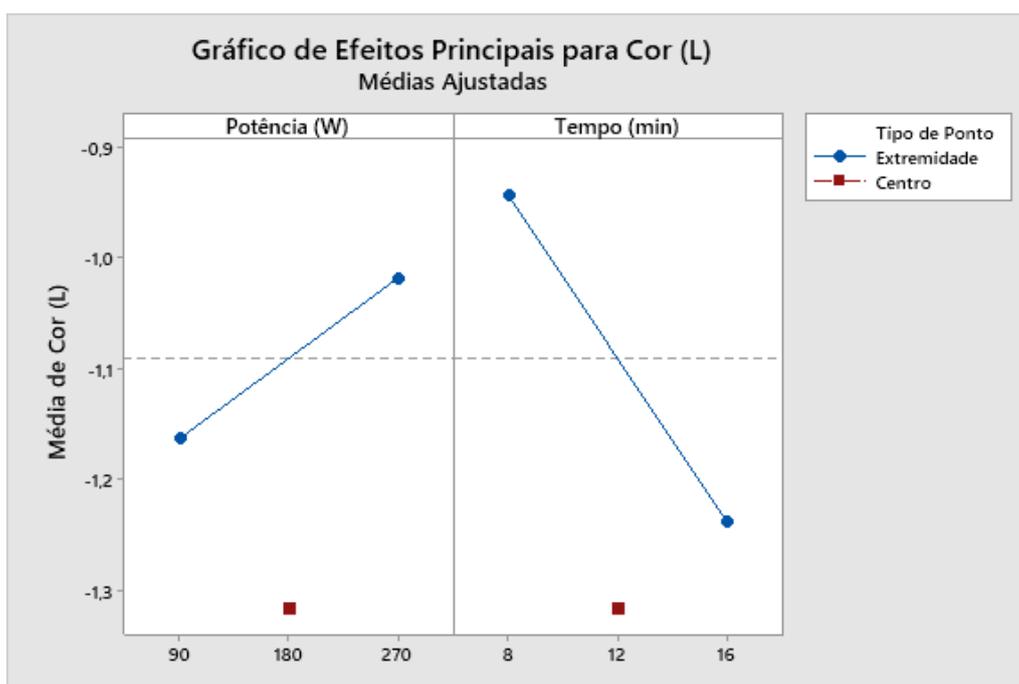
Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	4	4831,8	1207,96	57,81	0,000
Linear	2	3696,1	1848,07	88,44	0,000
Potência (W)	1	3508,9	3508,92	167,93	0,000
Tempo (min)	1	187,2	187,23	8,96	0,013
Interações de 2 fatores	1	263,2	263,20	12,60	0,005
Potência (W)*Tempo (min)	1	263,2	263,20	12,60	0,005
Curvatura	1	872,5	872,49	41,76	0,000
Erro	10	209,0	20,90		
Total	14	5040,8			

**Fonte: Minitab, 2023.**

Para a resposta brilho, ambos os fatores também são estatisticamente significativos no nível de significância de 0,05. Da mesma forma, as mudanças nessas duas variáveis estão associadas às alterações nas variáveis resposta, o que condiz com o fornecido pelo gráfico de Pareto na Figura 24. Assim, pode-se dizer que a potência é o que mais interfere nos valores de brilho, independente do tempo que a tinta fica exposta a esse aquecimento.

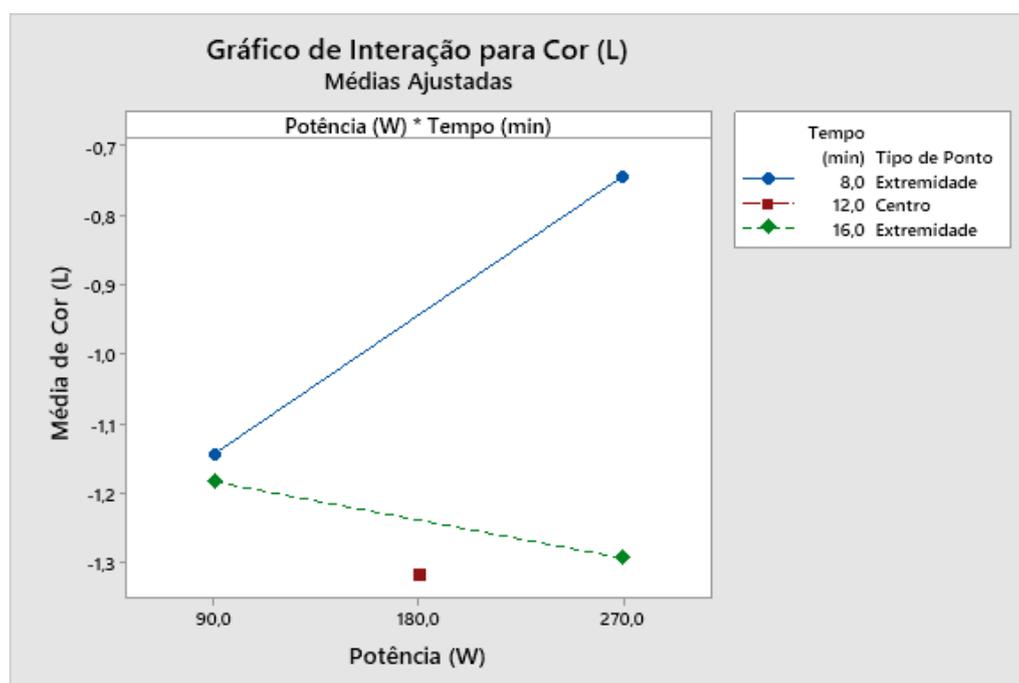
Também pode-se avaliar as interações de dois fatores a partir de gráficos fatoriais com médias ajustadas, como mostram as Figuras 26, 27, 28 e 29.

Figura 26 – Gráfico de efeitos principais de duas variáveis para Cor



Fonte: Minitab, 2023.

Figura 27 – Gráfico de interação de duas variáveis para Cor

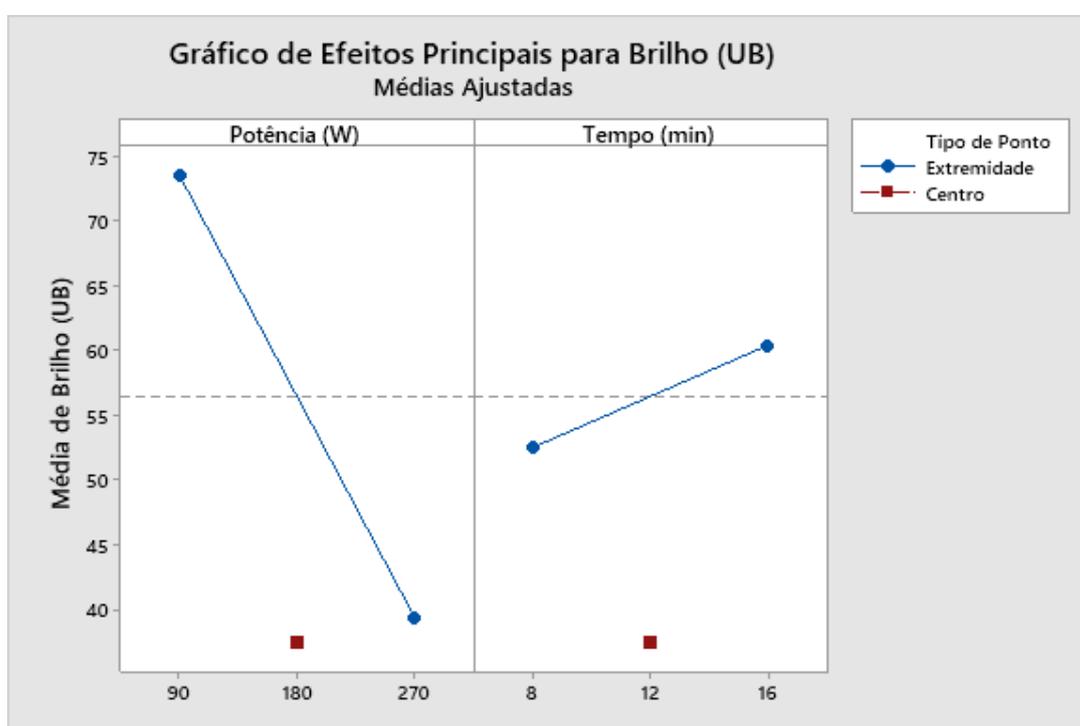


Fonte: Minitab, 2023.

Na Figura 26 tem-se as influências de cada variável para a cor, dadas separadamente. Observa-se que, para melhores resultados de cor, o ideal seria a potência mais alta e o tempo mais baixo. Ao analisar a Figura 27, que mostra a influência da interação das duas variáveis para a cor, confirma-se o apresentado na Figura 26, pois observa-se que a melhor interação é dada pela

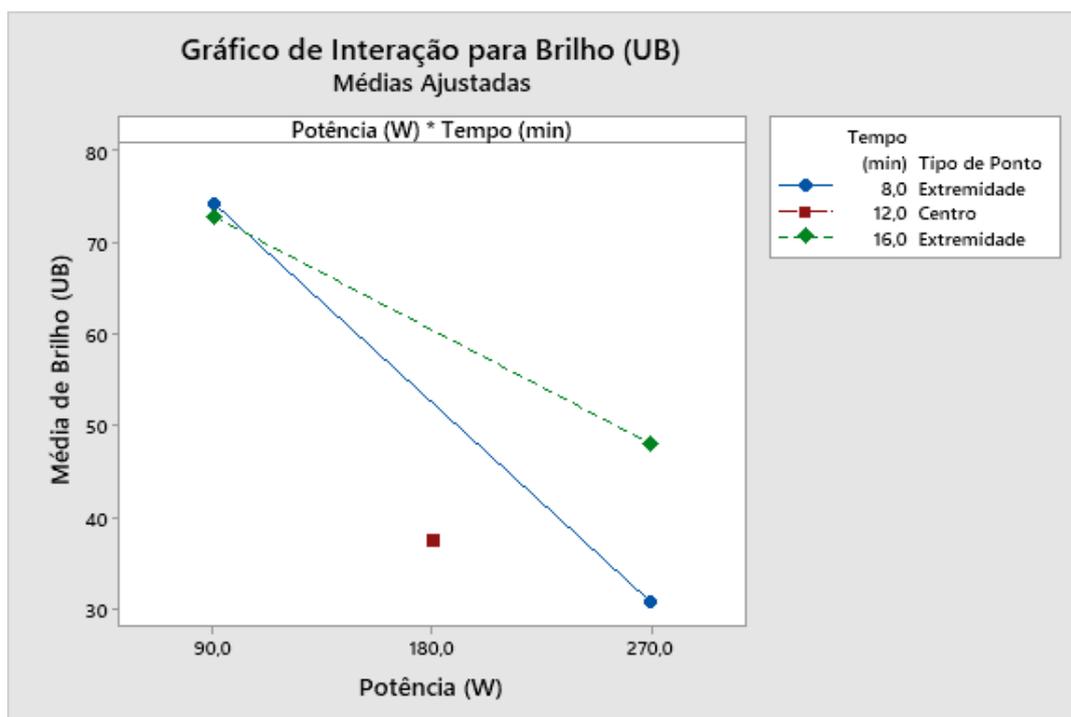
linha azul, que representa o menor tempo, na região de maior potência. Outra observação é que, observando o gráfico de relação entre a cor e o tempo, que é a variável mais influente, o ponto central oferece resultados de cor similares aos de tempo máximo, independente da potência do micro-ondas. Isso provavelmente ocorre porque no tempo dado pelo ponto central, a água presente no esmalte já havia sido evaporada e estava ocorrendo a polimerização oxidativa, alcançando valores estáveis de  $\Delta L$  que permanecem até o tempo máximo.

**Figura 28 – Gráfico de efeitos principais de duas variáveis para Brilho**



Fonte: Minitab, 2023.

Figura 29 – Gráfico de interação de duas variáveis para Brilho



Fonte: Minitab, 2023.

Na Figura 28, tem-se as influências de cada variável para o brilho, dadas separadamente. Observa-se que, para melhores resultados, o ideal seria a potência mais baixa e o tempo mais alto. Ao analisar a Figura 29, que apresenta a interação das duas variáveis, observa-se que a potência menor oferece melhores resultados de brilho em ambos os tempos, porém o tempo de 8 min é mais favorável porque apresenta os maiores valores de brilho, resultado não condizente com o apresentado na Figura 28, porém esta analisa as variáveis de forma separada; quando é analisada a interação entre as duas o ponto ótimo é dado pelo tempo menor. Outra observação é que, observando o gráfico de relação entre o brilho e a potência, que é a variável mais influente, o ponto central oferece resultados de brilho similares aos de potência máxima, independente do tempo de micro-ondas. Isso provavelmente ocorre porque a energia que o ponto central alcança nos primeiros minutos é alta o suficiente para formar uma casca na superfície do esmalte, aumentando sua rugosidade e ocasionando a diminuição do brilho. A Tabela 5 demonstra esse aumento de energia ao longo do tempo. Nela, os pontos A1, A2 e A3 são as triplicatas submetidas à 90 W e 8 min, os pontos A4, A5, e A6 são as triplicatas submetidas à 270 W e 8 min, e os pontos A10, A11 e A12 são as triplicatas submetidas à 270 W e 16 min.

Apresenta-se também os pontos centrais, que são as triplicatas submetidas à 180 W e 12 min. Nela, é possível observar que as amostras submetidas à 270 W alcançam logo no primeiro minuto uma energia três vezes maior, aproximadamente, que as amostras submetidas à 90 W. Da mesma forma, as amostras do ponto central alcançam uma energia cerca de duas vezes maior, confirmando a alta diferença de energia recebida entre as amostras logo no primeiro minuto.

**Tabela 5 – Valores de energia e tempo para cada triplicata**

<b>t (min)</b>	<b>Q (A1, A2 e A3)</b>	<b>Q (A4, A5 e A6)</b>	<b>Q (A10, 11, 12)</b>	<b>Ponto Central</b>
0	0	0	0	0
1	5400	16200	16200	10800
2	10800	32400	32400	21600
3	16200	48600	48600	32400
4	21600	64800	64800	43200
5	27000	81000	81000	54000
6	32400	97200	97200	64800
7	37800	113400	113400	75600
8	43200	129600	129600	86400
9			145800	97200
10			162000	108000
11			178200	118800
12			194400	129600
13			210600	
14			226800	
15			243000	
16			259200	

**Fonte: Autoria própria, 2023.**

A terceira etapa é a determinação de quão bem o modelo desenvolvido pelo planejamento fatorial através do software se ajusta aos dados. Para isso, alguns parâmetros são utilizados. Um deles é o  $R^2$ , que é uma medida numérica de quão próximos os dados estão da linha de regressão ajustada, e está sempre entre 0 e 1, sendo que 0 indica que o modelo não reproduz a variabilidade dos dados de resposta ao redor de sua média, e 1 indica que o modelo explica toda a variabilidade dos dados de resposta ao redor de sua média, ou seja, quanto mais alto o valor de  $R^2$ , melhor o modelo ajusta os dados (Minitab, 2019). Outro parâmetro é o  $R^2$  predito, que é uma medida de quão bem o modelo de regressão

se ajusta aos dados observados e o quão bem ele pode prever novos dados, como remoção ou adição de novas variáveis no sistema, sendo que modelos que têm valores de  $R^2$  predito mais elevado têm melhor capacidade preditiva. A Tabela 6 apresenta esses parâmetros para as duas variáveis resposta:

**Tabela 6 – Parâmetros  $R^2$  e  $R^2$  (pred) para Brilho e Cor**

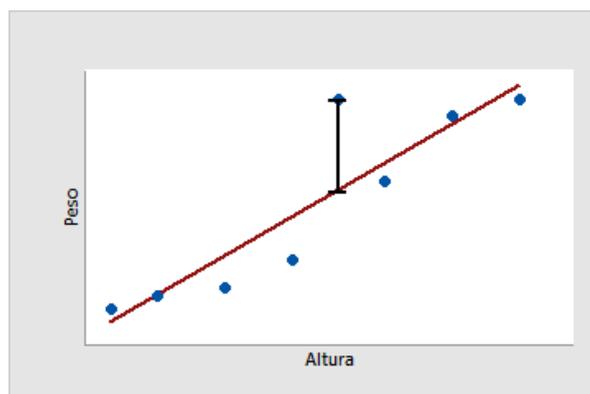
	$R^2$	$R^2$ (pred)
<b>Brilho</b>	95,85%	90,67%
<b>Cor</b>	85,44%	67,24%

**Fonte: Minitab, 2023.**

Para o brilho, é possível observar que o modelo é muito bem ajustado. Seu valor de  $R^2$  é alto, ótimo indicativo para confiabilidade dos dados, e o valor de  $R^2$  (pred) também é alto, indicando que o modelo apresenta ótima capacidade preditiva. Para a cor, o modelo já não possui a mesma confiabilidade de dados, pois o valor de  $R^2$  já não é tão alto (abaixo de 90%), e o  $R^2$  (pred) é baixo, indicando baixa capacidade de predição dos dados.

Além dos parâmetros citados, tem-se os gráficos residuais, que ajudam a determinar se o modelo é adequado e satisfaz aos pressupostos da análise. Um resíduo é a diferença entre um valor observado ( $y$ ) e seu valor ajustado correspondente ( $\hat{y}$ ), e para isso pode ser utilizado um gráfico de probabilidade normal de resíduos (Suporte Minitab, 2020). Este modelo mostra os resíduos versus seus valores esperados quando a distribuição é normal, como representado na Figura 30, que exemplifica um gráfico residual dado para as variáveis peso e altura:

**Figura 30 – Exemplo de gráfico residual**

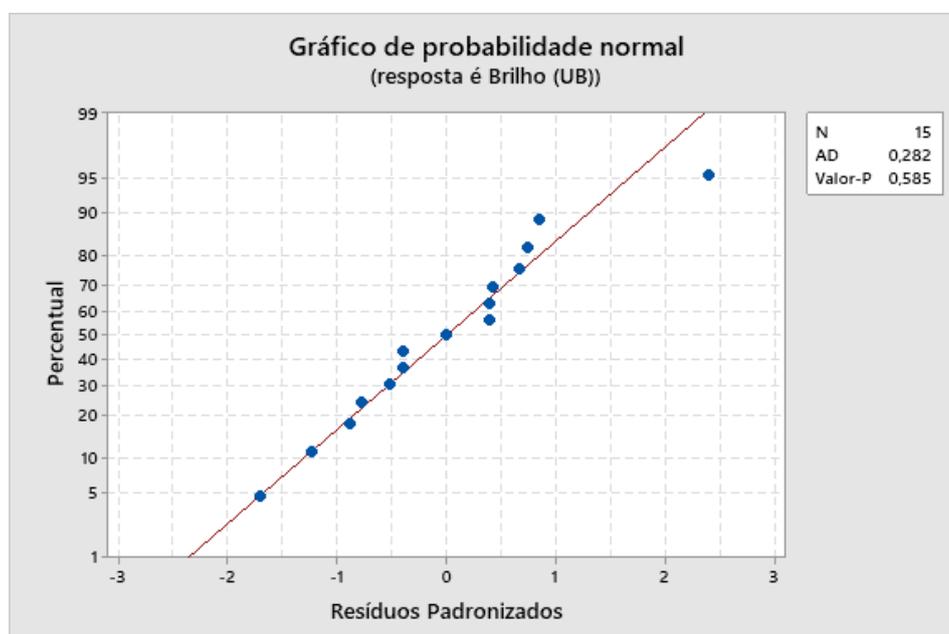


**Fonte: Suporte Minitab, 2020.**

Este gráfico de dispersão representa graficamente o peso das pessoas em comparação à sua altura. A linha de regressão ajustada representa graficamente os valores ajustados de peso para cada valor observado de altura. Supondo que uma pessoa tem 1,83 m de altura e o valor equipado do seu peso é 86 kg. Se o peso real for 96 kg, o resíduo é 10 (Suporte Minitab, 2020).

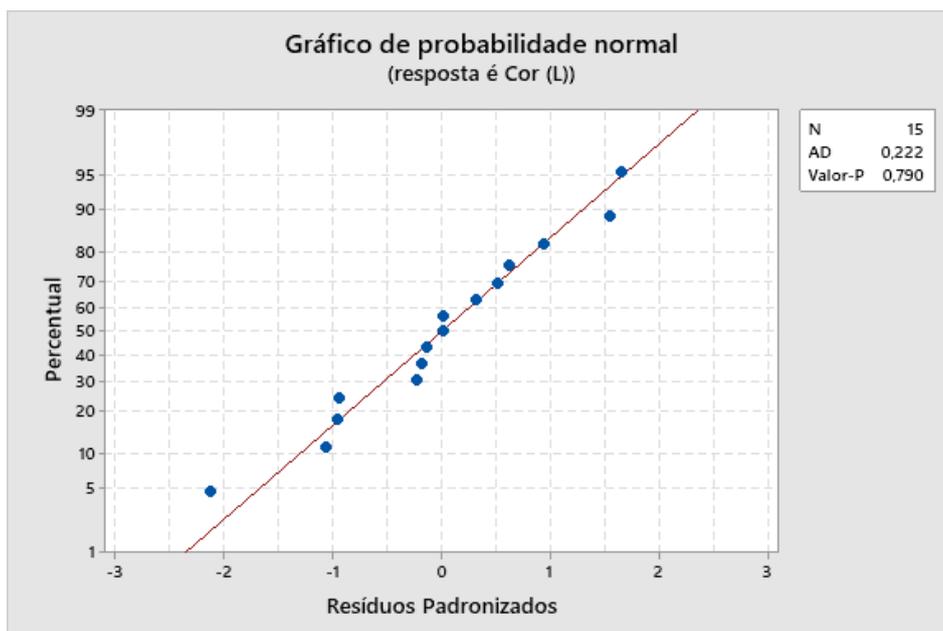
Para este trabalho, foi obtido os seguintes gráficos para brilho e cor, apresentados nas Figuras 31 e 32:

**Figura 31 – Gráfico residual de probabilidade normal para Brilho**



**Fonte: Autoria própria, 2023.**

Figura 32 – Gráfico residual de probabilidade normal para Cor



Fonte: Autoria própria, 2023.

Ambos os gráficos apresentam resultados satisfatórios, pois mostram pontos próximos à linha de distribuição normal, indicando resíduos baixos.

Após as análises, as equações (1) e (2) fornecem a equação de regressão para as duas respostas em função das variáveis analisadas:

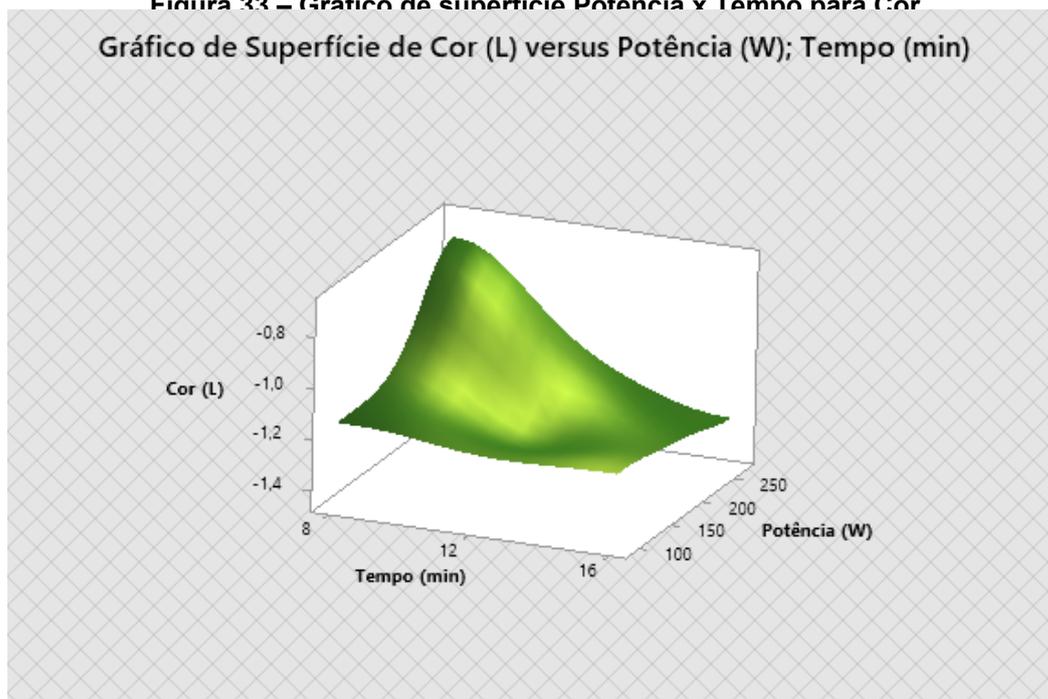
$$Cor (L) = -1,558 + 0,00506 Potência (W) + 0,0269 Tempo (min) - 0,000354 Potência (W) * Tempo (min) - 0,2258 PtCt \quad (1)$$

$$Brilho (UB) = 106,92 - 0,3461 Potência (W) - 1,354 Tempo (min) + 0,01301 Potência (W) * Tempo (min) - 19,07 PtCt \quad (2)$$

A última etapa é a análise das superfícies de resposta.

A última etapa é a análise das superfícies de resposta, que é um gráfico tridimensional, útil para determinar os valores de resposta desejáveis e as condições de funcionamento. Nele, é possível ver como os valores de resposta ajustada se relacionam a duas variáveis contínuas baseadas em uma equação modelo.

Figura 33 – Gráfico de superfície Potência x Tempo para Cor  
Gráfico de Superfície de Cor (L) versus Potência (W); Tempo (min)



Fonte: Autoria própria, 2023.

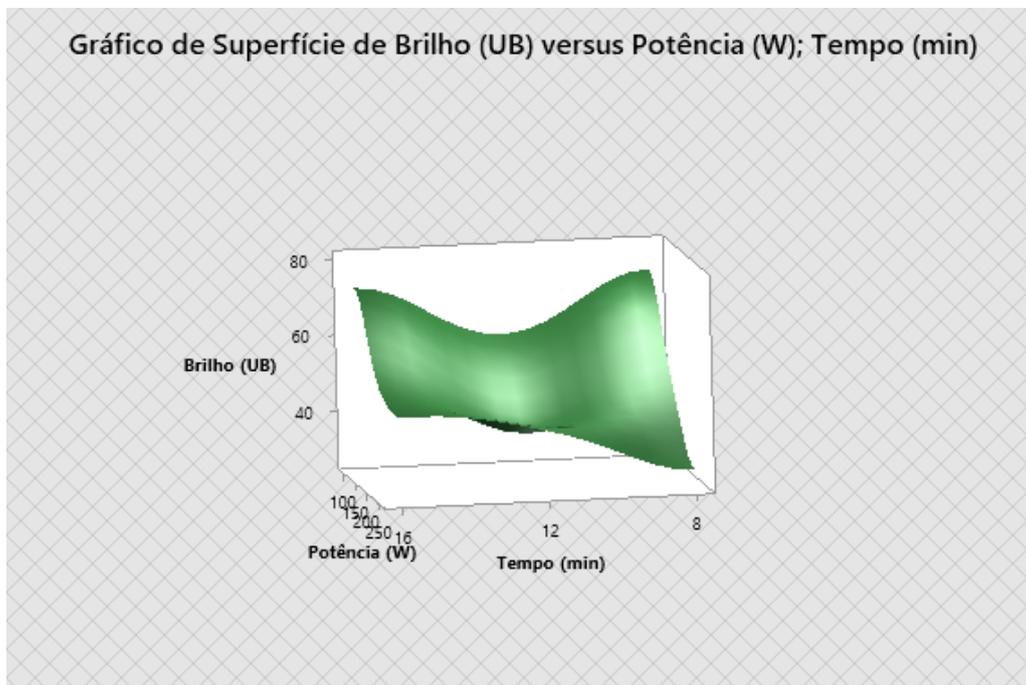
A Figura 33 apresenta o gráfico de superfície obtido para a cor. Nele, é possível observar com mais clareza os resultados afirmados pelos gráficos de Pareto e de interação. No gráfico é possível observar que os máximos valores de cor se encontram no canto superior esquerdo, que corresponde a um tempo mínimo e potência máxima de operação. É possível observar também um vale central no gráfico, que coincidem com os pontos centrais.

A Figura 34 apresenta o gráfico de superfície obtido para o brilho. Nele também é possível confirmar os resultados obtidos pelos gráficos de Pareto e de interação e observá-los com mais clareza. No gráfico é possível observar que os máximos valores de brilho se encontram nas extremidades esquerda e direita, quando a potência é mínima, e as regiões de vale, representando os piores resultados, encontram-se na região central do gráfico e também quando a potência é máxima.

Comparando as melhores combinações para a cor e para o brilho, observa-se uma diferença entre os dados, pois o ponto ótimo para a cor seria a potência mais alta e o tempo mais baixo (270 W e 8 min), e para o brilho o ponto ótimo seria a potência mais baixa e o tempo mais baixo (90 W e 8 min). Assim, uma solução proposta é, para a mesma amostra, fazer duas análises, uma para

a cor e uma para o brilho. Como dito, para a cor seria utilizada a potência mais alta do micro-ondas, no tempo mais baixo de análise. E para o brilho seria utilizada a potência mais baixa do micro-ondas, no tempo mais baixo de análise

**Figura 34 – Gráfico de superfície Potência x Tempo para Brilho**



**Fonte: Autoria própria, 2023.**

.Para avaliar a representatividade dos resultados obtidos pelo micro-ondas em comparação com os obtidos pela norma, repetiu-se o experimento para 4 outros lotes do mesmo produto. Estes lotes foram produzidos em datas próximas às do lote utilizado para os experimentos deste trabalho, e para cada um deles realizou-se dois testes: um para a cor e outro para o brilho, nas condições dadas pelo ponto ótimo de cada variável. Os resultados obtidos estão na Tabela 7, sendo que o lote 1 é dado para a tinta já utilizada, e os lotes 2-5 são dados para as tintas de lotes diferentes. Na mesma tabela são apresentados também os resultados originais dos lotes analisados, ou seja, os valores medidos quando as tintas foram liberadas.

Tabela 7 – Resultados obtidos para outros lotes

Lotes	Tempo de secagem	Brilho (UB) pelo micro-ondas (m.o.)	Cor ( $\Delta L$ ) pelo micro-ondas (m.o.)	Brilho pela Norma (UB)	Cor pela norma( $\Delta L$ )
1	8 min m.o + 2h m.a <sup>2</sup>	79,4	-0,72	77,2	-0,50
2	8 min m.o + 2h m.a	86,1	-1,80	85,0	-0,14
3	8 min m.o + 2h m.a	77,2	-1,33	75,0	-0,06
4	8 min m.o + 2h m.a	88,7	-1,19	78,4	-0,26
5	8 min m.o + 2h m.a	78,1	-0,74	77,8	0,12

Fonte: Autoria própria, 2023.

Analisando a Tabela 7, é possível observar que os resultados de brilho foram bastante satisfatórios para todas as amostras enquanto apenas as amostras 1 e 5 tiveram bons resultados de cor (valores de  $\Delta L$  entre -1,00 e 1,00, como dito anteriormente), com as demais amostras desviando-se bastante do resultado obtido pela norma. Ainda assim, enxergamos grande potencial no uso das micro-ondas como alternativa ao teste de secagem pela norma, visto que as cores branca e preta são as cores que menos apresentam problemas com correção de cor durante o processo produtivo, diferente dos esmaltes coloridos, que apresentam misturas mais complexas de pigmentos para que seja obtida uma cor final. Correções de cor em esmaltes coloridos geralmente são necessários quando a cor atingida no misturador não for a representativa de uma cor padrão tida como referência. Estas correções podem impactar de forma significativa o tempo de liberação de um lote de tinta colorida, o que geralmente não ocorre com as cores preta e branca. Devido a estas peculiaridades dos esmaltes preto e branco e ao fato de sabermos que os resultados obtidos para a cor não foram semelhantes aos originais, provavelmente devido à degradação

<sup>2</sup> m.o = micro-ondas; m.a = meio ambiente

polimérica da amostra e mudança de sua cor ocasionada pela radiação, acreditamos no uso da radiação micro-ondas como ensaio aplicável no controle de qualidade de tintas branca, pois seria possível obter uma correlação confiável de secagem e brilho em comparação ao teste normativo, possibilitando a redução do tempo de análise de 24 horas para aproximadamente 3 horas, em média. Além disso, sugerimos alguns trabalhos futuros que podem complementar as análises realizadas neste trabalho, como: a) realizar ensaios similares com lotes de esmalte preto com a intenção de comprovar o ponto ótimo de ensaio; b) realizar ensaios usando o esmalte com diferentes quantidades de secante e sem secante (falso negativo) para avaliar a secagem e cura nestas formulações; c) avaliar um método alternativo de secagem de esmaltes branco e preto para análise da variável cor em tempo menor que da norma técnica, como secagem em estufa em temperatura branda ou método alternando usando alternativamente micro-ondas e estufa para minimizar o efeito do calor na manutenção da cor.

## 6 CONCLUSÃO

O modelo obtido pelo planejamento fatorial mostrou-se aplicável para a variável brilho, possibilitando uma redução de 80 % no tempo de análise da secagem e do próprio brilho. Isso permite a diminuição do tempo de 24 horas para uma média de 3 horas para estas análises de controle de qualidade possibilitando o aumento da produtividade da fábrica. As análises realizadas nos substratos disponíveis mostraram que a cartela de poliacetal foi a mais apropriada, proporcionando um filme mais liso e adequado para realização das análises, enquanto sob os outros substratos ocorreu a formação de bolhas pelo calor. Também se observou a formação de bolhas em filmes estendidos com espessura de 300  $\mu\text{m}$  e de 200  $\mu\text{m}$  devido à dificuldade de saída dos solventes imposta pela película superficial.

Por fim, concluímos que estudos futuros poderão aprimorar o uso de modelos em que a variável cor também seja representada por uma correlação eficiente após secagem e cura de esmaltes sintéticos imobiliários.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 9558: Determinação do tempo de secagem. Rio de Janeiro: ABNT, 1986.

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 15311: Tintas para construção civil — Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais — Determinação do tempo de secagem de tintas e vernizes por medida instrumental. Rio de Janeiro: ABNT, 2022.

AMER, M., NOUR, M., AHMED, M. OOKAWARA, S., NADA, S., ELWARDANY, A., The effect of microwave drying pretreatment on dry torrefaction of agricultural biomasses. *Bioresource Technology*, v. 286, 2019.

ANTLAUF, M., BOULANGER, N., BERGLUND, L., OKSMAN, K., ANDERSSON, O. Thermal Conductivity of Cellulose Fibers in Different Size Scales and Densities. *Biomacromolecules*, V.22, n.9, p.3800–3809, 2021.

AZIMI-NEJADIAN, H., HOSEINI, S.S. Study the effect of microwave power and slices thickness on drying characteristics of potato. *Heat Mass Transfer* 55, 2921–2930. Teerão, 2019.

BAILIN, S. Drying unit is used in a kind of processing of fireproof coating. Procurador: Huadian Yiyuan (tianjin) Power Equipment Co Ltd. n. CN208671554U. Depósito: 20 jun. 2018. Concessão: 29 mar. 2019.

BARBOSA, Gleisa P. Operações da Indústria Química - Princípios, Processos e Aplicações. Disponível em: Minha Biblioteca, Editora Saraiva, 2015.

BARRA, S., BOULANGER, F., TRAPANI, A., CABROL-BASS, D. Modeling properties of water-based paints dried by microwaves from the design and analysis of a mixture-process experiment. *ANALISIS*, 28, n.7, 2000.

BUTTON, S.T. Metodologia para planejamento experimental e análise de resultados. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, 2016.

CARMONA, L.V., GARCÍA, R.M.C., JACINTO, C.P.P., MONDRAGÓN, H.N.M., MORENO, A.O. Effect of microwave drying and oven drying on the water

activity, color, phenolic compounds content and antioxidant activity of coconut husk (*Cocos nucifera* L.). *Food Science and Technology*, V.53, issue 9, 2016.

CHEN, M., WANG, Y., LU, G., WANG, X. Effects of different drying methods on the microstructure and thermal oxidative aging resistance of natural rubber. *Journal of applied polymer science*, V.126 (6), p.1808-1813, 2012.

COKLAR, H., AKBULUT, M., KILINIC, S., YILDIRIM, A., ALHASSAN, I. Effect of Freeze, Oven and Microwave Pretreated Oven Drying on Color, Browning Index, Phenolic Compounds and Antioxidant Activity of Hawthorn (*Crataegus orientalis*) Fruit. *Not Bot Horti Agrobo*, V.46, issue 2, p.449-456, 2018.

CUNICO, M. W. M., CUNICO, M. M., MIGUEL, O. G., ZAWADZKI, S. F., PERALTA-ZAMORA, P., VOLPATO, N. Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica. *Visão Acadêmica*, Curitiba, v.9, n.1, p.23-32, 2008. ISSN 1518-5192.

FARAHMANDFAR, R., TIRGARIAN, B., DEGHAN, B. NEMATI, A. Comparison of different drying methods on bitter orange (*Citrus aurantium* L.) peel waste: changes in physical (density and color) and essential oil (yield, composition, antioxidant and antibacterial) properties of powders. *Journal of Food Measurement and Characterization* 14, p. 862–875, 2020.

FAZENDA, Jorge M. R. *Tintas: ciência e tecnologia*. Disponível em: Minha Biblioteca, (4th edição). Editora Blucher, 2009.

FILHO, C.T. Formação do filme e secagem – Abrafati. 2021. 24 slides.

GUAN ZEN, F. Estudo da secagem convectiva do bagaço de mirtilo visando minimizar a perda de compostos antociânicos. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

GOIATO, M.C., MORENO, A., DOS SANTOS, D.M., DEKON, S.F.C., PELLIZER, E.P., PESQUEIRA, A.A. Effect of polymerization and accelerated aging on iris color stability of ocular prosthesis. *Contact Lens and Anterior Eye*, V.33, issue 5, p.215–218, 2010.

GIL, D.L. *Tipos de tinta*. 2008. 54 slides.

HAMID, M. Microwave paint dryer. Procurador: Minister of National Defence of Canada. n. CA1038458A. Depósito: 08 mar. 1976. Concessão: 12 set. 1978.

IFIJEN, I. H.; et al. Review on Solvents Based Alkyd Resins and Water Borne Alkyd Resins: impacts of modification on their coating properties. *Chemistry Africa*, v. 5, n. 2, p. 211-225, 2022.

IZLI, N., POLAT, A. Effect of convective and microwave methods on drying characteristics, color, rehydration and microstructure properties of ginger. *Food Science and Technology*, V.39, issue 3, 2019.

JINQING, Q., YANAN, Z., GANGYANG, P. Infrared and microwave coupling drying method of water-based paint. Procuradores: CARPOLY CHEMICAL GROUP Co Ltd, South China University of Technology SCUT. n. CN105149191A. Depósito: 05 ago. 20. Concessão: 16 dez. 2015.

JINXIANG, H. Paint line production and processing technology. Procurador: HUALI MECHANICAL CO Ltd DONGGUAN. n. CN111085410A. Depósito: 18 dez. 2019. Concessão: 01 mai. 2020.

JONES, F. N. Alkyd Resins. Em: WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA (Ed.). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, p. a01\_409, 2003.

LEONARDO, V.J.A. Contribuição ao estudo da secagem com microondas de tinta à base de resina acrílica emulsionada em água utilizada na sinalização horizontal viária. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos). Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, 2009.

LEONELLI, C., MASON, T. J. Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, V.49, n.9, p. 885-900, 2010.

MACHADO, A.C. S. D. V.; DINIZ, I. P.; TEIXEIRA, M. A. V.; BIRCHAL, V. S. Estudo do efeito da secagem por radiação ultravioleta nas propriedades tecnológicas da fécula de mandioca fermentada. *E-xacta*, v. 5, n. 1, p. 7-14. Editora UniBH. Belo Horizonte, 2012.

MARRION, A.; ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (GREAT BRITAIN) (EDS.). The chemistry and physics of coatings. 2nd ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2004.

MAZANDARANI, Z., MIRSAEIDGHAZI, N., KAVIANI, M., SHARIATI, M. A. Drying of agriculture products using hot air oven and microwave method. Indian Journal of Research in Pharmacy and Biotechnology, p. 1522-1523, 2014.

Minitab Blog Editor. Análise de regressão: Como interpretar o R-quadrado e avaliar a qualidade de ajuste? Minitab. Publicado em: 27 mar. 2019. Disponível em: <https://blog.minitab.com/pt/analise-de-regressao-como-interpretar-o-r-quadrado-e-avaliar-a-qualidade-de-ajuste>. Acesso em: 25 mai. 2023.

MIRANDA, K.L., Degradação de embalagens de polímeros commodities sob efeito de micro-ondas. Trabalho de Conclusão de Graduação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

NEVES, C.F.C., SCHVARTZMAN, M.M.A.M. Técnica para seleção de variáveis aplicada à separação de gases. Química Nova, V25, n.2, p.327-329, 2002.

NORTH, A.G. Progress in radiation cured coatings. Pigment & resin technology, V.3, issue 2, p.3-11, 1974.

OLIVEIRA, S.M.V.L., PANIAGO, A.M.M. Descontaminação de máscaras de proteção respiratória modelo N95 (respirador particulado). Núcleo de Evidência de Mato Grosso do Sul. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2020.

PHAM, T., RO, K.S., CHEN, L. MAHAJAN, D., SIANG, T.J., ASHIK, U.P.M., HAYASHI, J., MINH, D.P., VO, D.N. Microwave-assisted dry reforming of methane for syngas production: a review. Environ Chemistry Letters 18, p. 1987–2019, 2020.

QU, F., ZHU, X., AI, Z., AI, Y., QIU, F., NI, D. Effect of different drying methods on the sensory quality and chemical components of black tea. LWT, v. 99, p. 112-118, 2019.

SAIFULLAH, M., MCCULLUM, R., MCCLUSKEY, A., VUONG, Q. Effects of different drying methods on extractable phenolic compounds and antioxidant properties from lemon myrtle dried leaves. *Helyon*, v. 5, issue 12, 2019.

SCHIMIDELL, W., LIMA, U.A., AQUARONE, E., BORZANI, W. *Biotecnologia industrial*. Editora Blucher, 2001. E-book. ISBN 9788521215189.

SCHMIDT, D.G. Avaliação estrutural de dois materiais compósitos após exposição a alta temperatura. Tese. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2017.

SENRA, E. M. et al. Influence of a Catalyst in Obtaining a Post-Consumer Pet-Based Alkyd Resin That Meets Circular Economy Principles. *Journal of Polymers and the Environment*, p.1-18, 2022.

SILVA, F.R.; SOARES, J.; SILVA, L.P.C.; et al. *Redes sem fio. Grupo A*, 2021. E-book. ISBN 9786556901374. Disponível em: <https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9786556901374/>. Acesso em: 12 mar. 2023.

SILVA, L.L. Nanocompósitos poliméricos obtidos por freeze-casting e eletrofição. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, 2013.

SOUZA, F.V. Reformulação de esmalte sintético com uso de resina alquídica curta em óleo. Monografia. Universidade Federal do Ceará, 2016.

SOYSAL, Y., AYHAN, Z., ESTURK, O., ARIKAN, M.F. Intermittent microwave–convective drying of red pepper: Drying kinetics, physical (colour and texture) and sensory quality. *Biosystems Engineering*, V.103, issue 4, p.455-463, 2009.

SHUI, M. A kind of water paint drying equipment. Procurador: Zhuzhou Wavelane Technology Co Ltd. n. CN208757972U. Depósito: 31 jul. 2018. Concessão: 19 abr. 2019.

Suporte Minitab. Quais tipos de resíduos estão incluídos no Minitab? Minitab. Publicado em: 2020. Disponível em: <https://support.minitab.com/pt-br/minitab/20/help-and-how-to/statistical-modeling/regression/supporting-topics/residuals-and-residual-plots/residuals-in->





## ANEXOS

Tabela 1 – Resultados obtidos a partir dos experimentos

Ordem Padrão	Ordem Ensaio	Potência (W)	Tempo (min)	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Secagem	$\Delta L$	UB	média $\Delta L$	desvio $\Delta L$	desvio $\Delta L$ (%)	média UB	desvio UB	desvio UB (%)
1	5	90	8	100	1	-1,21	70,1	-1,14	0,08	-6,68%	74,3	3,6	4,9%
2	27	90	8	100	1	-1,06	76,5						
3	15	90	8	100	1	-1,16	76,3						
4	22	270	8	100	4	-0,71	27,8	-0,74	0,08	-10,19%	30,7	2,8	9,1%
5	25	270	8	100	1	-0,83	31,0						
6	21	270	8	100	4	-0,69	33,4						
7	23	90	16	100	2	-1,04	68,3	-1,18	0,16	-13,21%	69,6	1,8	2,6%
8	9	90	16	100	1	-1,16	70,9						
9	2	90	16	100	1	-1,35	79,3						
10	3	270	16	100	4	-1,23	43,9	-1,34	0,15	-11,12%	48,0	6,7	13,9%
11	26	270	16	100	4	-1,44	44,4						
12	1	270	16	100	4	-1,21	55,7						
13	24	90	8	300	1	-0,4	63,0	-0,52	0,11	-20,80%	65,4	5,9	9,1%
14	10	90	8	300	3	-0,61	72,1						
15	12	90	8	300	1	-0,55	61,0						
16	4	270	8	300	1	-0,48	68,8	-0,47	0,07	-14,84%	72,6	4,7	6,5%
17	18	270	8	300	4	-0,4	77,9						
18	7	270	8	300	1	-0,54	71,2						
19	11	90	16	300	1	-0,71	80,9	-0,64	0,06	-9,76%	74,1	6,4	8,7%
20	6	90	16	300	1	-0,59	73,2						

21	8	90	16	300	1	-0,62	68,1							
22	17	270	16	300	4	-0,56	61,2							
23	19	270	16	300	4	-0,38	64,2	-0,47	0,09	-19,33%	60,7	3,7	6,1%	
24	20	270	16	300	3	-0,46	56,8							
25	14	180	12	200	4	-0,55	17,8							
26	16	180	12	200	4	-0,48	20,7	-0,50	0,05	-9,52%	19,0	1,5	7,9%	
27	13	180	12	200	4	-0,46	18,6							

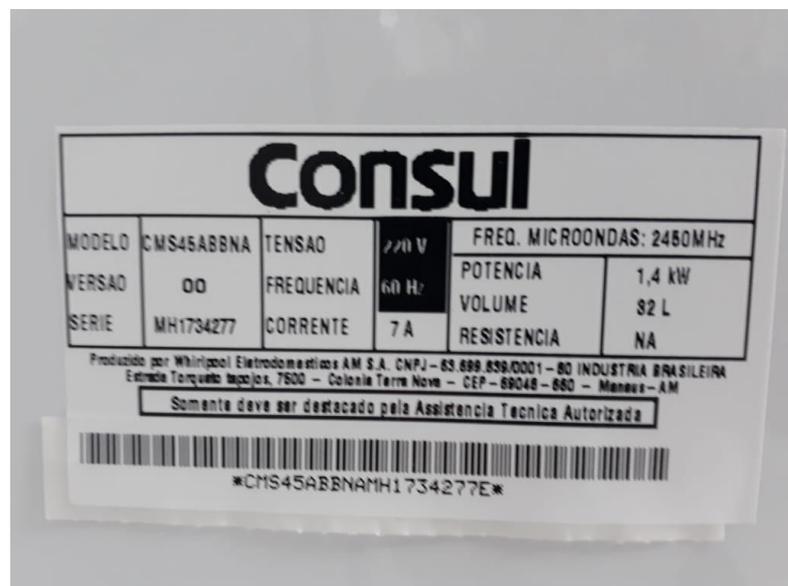
Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 35 – Forno micro-ondas utilizado nos experimentos



Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 36 – Dados do forno micro-ondas



Fonte: Autoria própria, 2023.

Figura 37 – Dados do forno micro-ondas



Fonte: Autoria própria, 2023.

