

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

.....

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO TECNOLOGIAS DE PROTECÇÃO AMBIENTAL



Orientação:
Co-Orientação:



Implementação de um Processo Industrial de Coloração de Granito

Orientação: Adriana Castro

Co-Orientação: Margarida Ribeiro; Isabel Brás Pereira

Agradecimentos

O presente trabalho resulta do meu esforço pessoal, onde a colaboração que me foi prestada por diversas pessoas assumiu um papel muito importante. Dessa forma, gostaria de expressar aqui o meu reconhecimento e sinceros agradecimentos a todos os que me ajudaram a concretizar este objectivo pessoal.

Assim, começaria por agradecer às Professoras Margarida Ribeiro e Isabel Brás Pereira, minhas orientadoras do ISEP, pela orientação, partilha de conhecimentos, por todas as opiniões e críticas, todas as palavras de incentivo, dedicação e disponibilidade. Obrigada pela ajuda na revisão dos textos.

À Eng^a Adriana Castro, minha orientadora por parte da empresa, pelo apoio, acompanhamento e companheirismo a mim dedicado. Um especial agradecimento ao Eng^o André Stoffel, por ter sido como um co-orientador. Juntos melhoramos e testamos o processo de pintura industrial. Ele apoiou, orientou, aconselhou e deu-me independência. Estou grata pela liberdade de acção que me deu, foi decisiva para que este trabalho contribuísse para o meu desenvolvimento pessoal. Aprendi muito com as suas críticas e opiniões construtivas, muito obrigada. Foi também um amigo pelo modo como me aturou e acompanhou ao longo desta caminhada. Eu também aturei uma boa dose de “mouro”.

À Britafiel, que me acolheu e onde realizei todo o trabalho durante o semestre. A todos os seus colaboradores pelo apoio dado durante a elaboração deste trabalho, entre eles um especial obrigado ao Mário por me ajudar nos testes, tanto no protótipo como no equipamento industrial, e ao Sérgio que parecia ter tudo o que precisávamos no “bolso”, obrigada pelas boas sugestões e ideias para melhoria do processo produtivo.

Um agradecimento à Professora Teresa Sena Esteves, que me permitiu utilizar o Laboratório de Tecnologia do ISEP para fazer ensaios nas tintas.

À Biopordiesel, que me permitiu conjugar o meu lado profissional com os meus objectivos pessoais.

Ao Dr^o Nelson, por ter valorizado o meu esforço e empenho para tentar dar o meu melhor no trabalho na Biopordiesel e no estágio na Britafiel. Obrigada pelo simples telefonema a dar-me os parabéns por ter conseguido aquele azul-turquesa.

Aquelas pessoas especiais que estão sempre comigo, pelo seu carinho, amizade, amor e força que sempre me transmitem. A todos os meus amigos pelo incentivo e preocupação ao longo deste semestre. E, por fim, à minha Família, em especial aos meus pais e irmã pela forma como me apoiaram e aturaram para a conclusão de mais uma etapa da minha formação.

A todos, o meu OBRIGADO!

Resumo

O presente estágio foi desenvolvido na Britafiel. Um dos projectos em que a Empresa se encontra envolvida é o STOCO, pretendendo implementar à escala industrial um processo de coloração de pedra granítica natural para fins decorativos. Foi neste projecto que se enquadrou o estágio. O tema do estágio centra-se no processo de coloração de granito tendo como principal foco a implementação de um processo industrial de produção de granito colorido.

O projecto STOCO nasce da necessidade de complementar a actividade da empresa com produtos de maior valor acrescentado para valorização da matéria-prima de base, o granito. STOCO, resultante de *Stone Color*, é o nome dado ao projecto e ao novo produto que é granito colorido, sob a forma de brita. Pretende-se obter um produto amigo do ambiente e com boas características: manter a textura natural da pedra granítica e assegurar uma boa resistência a factores agressivos.

Estudos prévios de qualidade e de toxicidade mostraram que o produto STOCO desenvolvido até então apresenta um bom comportamento face a agressões climatéricas e que não compromete a vida das espécies usadas nos testes (peixes). Em relação aos lixiviados e resíduos da pedra colorida STOCO, estes não apresentaram qualquer problema ambiental, sendo considerado um produto amigo do ambiente.

À data de início do presente trabalho estava em funcionamento um equipamento protótipo de produção de granito colorido (100 kg/partida), sendo a instalação e o arranque da unidade industrial (3 ton/h) concretizados no início de 2014, já no decorrer deste trabalho. Os objectivos cumpridos no âmbito deste trabalho foram então a implementação de uma linha industrial de produção de brita colorida, avaliação técnica do processo e do custo industrial de produção associado às matérias-primas. Neste relatório é descrito o processo inicial adoptado e apresentam-se as alterações efectuadas para melhoria do processo produtivo. Resolveram-se problemas como: definição e instalação de equipamentos complementares para a entrada e a saída da brita no equipamento industrial; pó excessivo na brita; cheiro intenso a gás e elevado ruído; adequação do sistema de pintura; e secagem incompleta da brita. Alguns destes problemas não foram totalmente resolvidos, mas sim minimizados. O equipamento industrial necessita ainda de alterações em diversas áreas, que foram identificadas e para as quais são feitas sugestões de melhoria.

Conseguiu-se ainda fazer alguns testes para uma possível substituição de alguns constituintes da tinta. Os componentes que entram na composição base da tinta aquosa, são de modo simplificado: ligante, pigmento, solvente e aditivos. Os constituintes que mais encarecem a tinta, e conseqüentemente o processo em causa, são o ligante e o pigmento. Os

estudos efectuados precisam de ser aprofundados, na tentativa de melhorar o processo minimizando os custos de produção.

Formalizaram-se os procedimentos escritos de produção STOCO tanto para o protótipo como para o processo industrial e elaborou-se uma ficha técnica de produto para a brita colorida STOCO.

Palavras Chave – STOCO, coloração granito, processos produtivos, processo industrial, tinta aquosa, ligante, pigmento.

Abstract

This internship was developed in Britafiel. One of the present projects of Britafiel is STOCO, intending to implement an industrial scale process for coloring natural granite stone for decorative purposes. The internship theme focuses on granite coloring process, and mainly on improving the industrial production of the colored granite process.

The STOCO project was born from the need to complement the company activity with products with higher value starting with the raw material, granite. STOCO resulting from Stone Color is the name of project and of the new product. STOCO is colored granite in gravel form. We want an environmentally friendly product with good features: keep the natural texture of granite stone and ensure good resistance against aggressive factors.

STOCO quality essays and toxicity studies showed that STOCO product had good behavior to attack, like weather. Toxicity tests conducted on fish showed that tested STOCO did not affect species life under it. Relatively leachate and waste of STOCO, they did not show any environmental problem. Product is considered environmentally friendly.

At the beginning of this work a prototype equipment already existed for coloring granite (100 kg/batch). The installation and startup of the industrial production (3 ton/h) was achieved in early 2014, during this work.

Accomplished objectives were: implementation of an industrial production line for coloring granite, technical assessment of the industrial process and evaluation of production cost associated with raw materials. In this written work the original coloring processes that were already in use are explained and the subsequent changes to production process improvement made in the frame of this internship are described. Problems that were totally or partially solved were: definition and installation of complementary equipment for ~~Crushed~~ stone input and output in industrial equipment; excessive granite dust; intense gas smell and loud noise; improvement needed of the painting system; incomplete product drying. Some of these problems have not been fully solved, but were minimized. Industrial equipment still needs changes that were identified during this work and call for improvements that are suggested in this report.

Some tests were made to ink constituents for possible replacement. The components of the aqueous paint are simply: binder, pigment, solvent and additives. The more expensive constituents in the production process are the binder and the pigment. Studies need to be completed, in an attempt to improve this process minimizing production costs.

Written procedures were formalized for both production STOCO (prototype and industrial processes) and a product technical data sheet was developed.

Keywords - STOCO, colored granite, production processes, industrial process, aqueous paint, binder, pigment.

Índice Geral

1.	Âmbito e enquadramento do Estágio.....	1
1.1	Âmbito e Objectivos do estágio e Apresentação da Entidade Acolhedora.....	1
1.2	Estrutura do relatório.....	4
2.	Coloração do granito	5
2.1	Granito – Aspectos Gerais	5
2.2	Introdução às Tintas.....	7
2.2.1	Pigmentos e Cargas.....	8
2.2.2	Veículo fixo	10
2.2.3	Veículo volátil.....	12
2.2.4	Aditivos	12
2.2.5	Noções gerais	13
2.2.6	Formação da película de filme	15
2.3	Estado da Arte da Coloração do Granito	16
3.	Descrição do processo inicial adoptado de coloração de granito.....	21
3.1	Desenvolvimento da formulação das tintas	22
3.1.1	Constituintes das tintas.....	22
3.1.2	Composição e preparação das tintas.....	23
3.1.3	Avaliação de resistência, ambiental e de toxicidade do produto final.....	24
3.2	Coloração do Granito no equipamento protótipo	26
3.3	Coloração do Granito no equipamento industrial.....	27
4.	Alterações do processo industrial.....	29
4.1	Alterações implementadas no âmbito do presente trabalho	29
4.1.1	Depósito e entrada da brita no equipamento.....	29
4.1.2	Obtenção da produção horária pretendida	30
4.1.3	Pó excessivo na brita	31
4.1.4	Cheiro intenso a gás e ruído elevado	33
4.1.5	Percurso da brita à saída do equipamento	33
4.1.6	Preparação da tinta e sistema de pintura	35
4.1.7	Secagem da brita	40
4.1.8	Gestão dos resíduos	41
4.2	Propostas de alterações a implementar	42
4.2.1	Secagem e embalagem da brita	42
4.2.2	Sistema de pesagem do produto final.....	44

4.2.3.	Sistema de lavagem da brita na tolva de entrada	45
4.2.4.	Calha direcional amovível.....	45
4.2.5	Gestão de Stock.....	45
4.2.6	Resíduos e Impactos - Sugestões	45
5.	Estudos complementares efectuados.....	49
5.1	Estudo de obtenção de novas cores a partir da formulação inicial das tintas usadas	49
5.2	Estudo de resinas alternativas	51
5.3.	Custos de produção	56
6.	Procedimentos elaborados e ficha de produto.....	57
6.1	Procedimentos de coloração de brita	57
6.2	Ficha do produto STOCO.....	62
7.	Conclusões	67
	Referências Bibliográficas	69
	Anexos	71
	Anexo A - Ensaio de qualidade e ambientais realizados à brita colorida	71
	A.1. Ensaio de resistência e qualidade	71
	A.2. Ensaio de avaliação ambiental	77
	Anexo B - Determinação da viscosidade de amostras líquidas	82
	Anexo C - Tabelas de registo dos ensaios (Protótipo e Equipamento Industrial)	84

Índice Figuras

Figura 1.1. Vista aérea da Pedreira de Vilar	1
Figura 1.2. Logótipo do projecto STOCO	2
Figura 2.1. Produção de granito anual em Portugal (dados adaptados, Fonte: DGEG - Estatística dos Recursos Geológicos)	6
Figura 2.2. Produção de agregados e rochas ornamentais no Porto (dados adaptados, Fonte: DGEG - Estatística dos Recursos Geológicos).....	6
Figura 2.3. Esquema ilustrativo da formação de película seca em condições de PVCC.....	8
Figura 2.4. Polímeros das resinas acrílicas: ácido acrílico e o ácido metacrílico	11
Figura 2.5. Ésteres dos ácidos acrílicos e metacrílico	11
Figura 2.6. Fórmulas estruturais dos monómeros acrílicos e copolímero acrílico	12
Figura 2.7. Comportamento da incidência da luz num revestimento.....	14
Figura 2.8. Processo de formação de filme	16
Figura 3.1. Equipamento protótipo	27
Figura 3.2. Equipamento à escala industrial projectada para a coloração de granito.....	27
Figura 3.3. Caixa de controlo geral da unidade industrial de coloração de brita	28
Figura 4.1. Tolva e tapete transportador de entrada.....	30
Figura 4.2. Máquina retroescavadora a carregar a tolva de alimentação.....	30
Figura 4.3 Tubo de saída do pó para o exterior (esquerda) Crivo à entrada do tambor de aquecimento (direita).....	32
Figura 4.4. Crivo à entrada do tambor de pintura	32
Figura 4.5. Chaminé instalada no tambor de aquecimento.....	33
Figura 4.6. Tapete transportador e tolva de saída com sistema de big-bags.	34
Figura 4.7. Sistema de descarga da brita colorida para big-bags.....	34
Figura 4.8. Reservatório de pintura junto ao tambor de pintura (esquerda); Agitador com turbina (direita)	35
Figura 4.9. Aspensor radial de tinta.....	36
Figura 4.10. Redutor de pressão e manómetro	37
Figura 4.11. Aspersores cerâmicos em leque.....	37

Figura 4.12. Tubo de pintura com dois aspersores de cerâmica.....	38
Figura 4.13. Reservatório para sistema de pintura com ar comprimido.....	39
Figura 4.14. Purga de ar na tampa do reservatório de tinta.....	39
Figura 4.15. Esquema do novo reservatório de tinta com ligação ao equipamento de pintura	40
Figura 4.16 Tubo de ar comprimido colocado no tapete transportador para melhorar a secagem da brita colorida	41
Figura 4.17. Ideia de alteração da tolva de saída para passagem de ar.....	43
Figura 4.18. Efeito do secante NX 795 na TMFF.....	44
Figura 4.19. Balança Porta-Paletes.....	44
Figura 5.1. Resultados obtidos em laboratório para tintas de tons laranja, rosa e turquesa..	49
Figura 5.2. Resultados de testes com carbonato de cálcio.....	50
Figura 5.3. Pigmentos novos testados no protótipo	50
Figura 5.4. Registo do ensaio - aplicação da tinta em carta de contraste e amostra do produto obtido	51
Figura 5.5. Testes com a resina SINAPOL (esquerda) em comparação com a resina POLIDISP (direita).....	53
Figura 5.6. Amostras 1 e 2 (esquerda e direita, respectivamente) após evaporação a 105 °C	55
Figura A.1. Comparação dos provetes com 1008 horas de exposição, com o provete não exposto (padrão)	72
Figura A.2. Pormenor do provete J, comparado com o padrão.....	72
Figura A.3. Comparação dos provetes com 1008 horas de exposição, com o provete não exposto (padrão)	74
Figura B.1. Viscosímetro Brookfield usado na determinação da viscosidade	82

Índice Tabelas

Tabela 3.1. Quantidade total de tinta a aplicar por 100 kg de brita de diferentes granulometrias e percentagens mássicas de cada constituinte da tinta – pigmento de cor.....	23
Tabela 3.2. Quantidade total de tinta a aplicar por 100 kg de brita de diferentes granulometrias e percentagens mássicas de cada constituinte da tinta – pigmento branco.....	24
Tabela 4.1. Possíveis impactos da Produção STOCO e sugestões de prevenção	46
Tabela 4.2. Possíveis impactos das operações de limpeza e sugestões de prevenção	47
Tabela 5.1. Propriedades das resinas: POLIDISP 7778 (aprovada), SINAPOL PA 450 e ORGAL P 850 W	52
Tabela 5.2. Resultados obtidos de Viscosidade, Humidade, Sólidos e pH para as duas amostras de tinta azul	54
Tabela 5.3. Teor de humidade, teor de sólidos e pH das resinas em estudo.....	55
Tabela 5.4. Custo produtivos STOCO por granulometria e cor.....	56
Tabela A.1. Observação visual, diferença de cor ΔE^* e brilho, após exposição em câmara de humidade	72
Tabela A.2. Observação visual, diferença de cor ΔE^* e brilho, após envelhecimento artificial	73
Tabela A.3. Observação visual e diferença de cor ΔE^* e brilho, após exposição em câmara de nevoeiro salino neutro	75
Tabela A.4. Resistência à abrasão por queda de areia	76
Tabela A.5. Análise Química do Resíduo	78
Tabela A.6. Análise Química do Eluato	79
Tabela A.7. Análise Química do Eluato	80
Tabela C.1. Registo de produção no protótipo.	85
Tabela C.2. Registo de produção no equipamento industrial.....	86

1. Âmbito e enquadramento do Estágio

Para enquadramento do presente trabalho, em seguida, será apresentada a entidade acolhedora e serão discutidos os pontos essenciais do trabalho desenvolvido durante o estágio. Segue-se também uma explicação da estrutura do trabalho.

1.1 Âmbito e Objectivos do estágio e Apresentação da Entidade Acolhedora

O estágio curricular insere-se na disciplina Dissertação/Estágio. A disciplina integra o último ano do plano de estudos do mestrado em Engenharia Química.

Este tipo de estágio tem como finalidade possibilitar que os alunos apliquem conceitos adquiridos ao longo do curso num ambiente empresarial. É essencial que se consiga uma boa integração no ambiente de trabalho e se cumpram as regras de funcionamento, segurança e confidencialidade estabelecidas pela empresa. Deve-se desenvolver o trabalho de forma profissional e organizada, para além de cumprir os objectivos propostos.

No caso presente, o estágio decorreu entre 18 de Fevereiro e 31 de Julho de 2014, na Britafiel. A Britafiel localiza-se no concelho de Penafiel, na freguesia de Duas-Igrejas, e tem como actividade principal a extracção e transformação de massas minerais graníticas – agregados e rochas ornamentais. Foi instituída como unidade colectiva a 9 de Junho de 2006 e a exploração da empresa está situada na “Pedreira de Vilar”. É um local conhecido pelo sector como a zona de excelência para a extracção de pedra granítica azul de qualidade superior [1]. A Figura 1.1 apresenta a vista aérea da Pedreira de Vilar.



Figura 1.1. Vista aérea da Pedreira de Vilar [2]

Como a Britafiel se insere num mercado considerado concorrencial, como o da construção, é fundamental garantir a estabilidade financeira e potenciar o crescimento da organização. Neste sentido a Britafiel possui como objectivos ter eficácia e eficiência nos seus processos internos mas respeitar o meio ambiente e o meio social. Pretende ser reconhecida como uma das principais alternativas ao fornecimento de agregados e rochas ornamentais de granito, marcando presença nas principais obras nacionais e multinacionais, para além de tentar ser uma referência de inovação e qualidade no sector [1].

É neste sentido que a Britafiel começa a inovar em produtos diferentes.

Um dos projectos em que a Empresa se encontra envolvida é o STOCO, pretendendo implementar à escala industrial um processo de coloração de pedra granítica natural (*natural creative granite*) para fins decorativos. É neste projecto que se enquadra o presente estágio, com o tema “Implementação de um Processo Industrial de Coloração de Granito”.

O projecto STOCO - *NATURAL CREATIVE GRANITE* nasce da necessidade de complementar a actividade da empresa com produtos de maior valor acrescentado para valorização da matéria-prima de base, o granito. STOCO, resultante de *Stone Color*, é o nome dado ao novo produto que é granito colorido, sob a forma de brita. O logótipo é apresentado na figura 1.2.



Figura 1.2. Logótipo do projecto STOCO

A aplicação de pedras naturais em decoração de jardins é uma tendência crescente nas obras públicas e privadas. Contudo, alguns dos problemas da pedra natural são a limitação de cores, formato e disponibilidade. Há pedra naturalmente colorida, mas como está concentrada em certos locais do mundo, os custos de transporte não compensam a sua importação.

Já que há granito disponível pode-se apostar na sua coloração, a um custo mais reduzido, tendo a possibilidade de personalização em relação à granulometria e cor. Um objectivo deste projecto é colorir o granito mantendo a textura da pedra granítica natural (*NATURAL CREATIVE GRANITE*).

Inicialmente, a empresa realizou algumas experiências, em pequena escala, para tentar atingir os objectivos referidos. Numa segunda fase, já em parceria com o INEGI (desde Outubro de 2010) encontrou-se uma solução técnica para a produção de granito colorido (em protótipo e à escala industrial). Desde então já se produz STOCO mas nem sempre com a

variabilidade e quantidade pretendidas. A produção estava limitada à escala do protótipo e às cores base formuladas pelo INEGI.

Foram realizados alguns testes de qualidade ao produto, incluindo ensaios de resistência física e química, bem como em relação à sua toxicidade quando colocado no meio ambiente (ensaios de ecotoxicidade e de caracterização do seu resíduo e lixiviado).

Inicialmente os objectivos deste estágio passavam principalmente pela optimização da formulação das tintas e formulação de novas cores. Contudo, o estágio centrou-se principalmente na implementação do processo à escala industrial.

Assim, o trabalho a realizar iniciou-se pela integração no projecto STOCO e pelo estudo das diferentes áreas envolvidas. Seguiram-se alguns testes no protótipo, testes de novas cores com preparação de tintas com misturas de pigmentos e de novos pigmentos e, principalmente, ao longo do tempo, o estudo do processo industrial e melhoramento do mesmo, conseguindo por fim produzir as quantidades requeridas de brita colorida de cores base em várias granulometrias. A implementação de um processo à escala industrial impõe a avaliação de aspectos técnicos, ambientais e económicos. O processo deve ser eficiente, o produto obtido deve apresentar as características exigidas para o tempo de utilização previsível e para a aplicação que vai ter, o processo e o produto devem ser ambientalmente amigos e os custos envolvidos devem ser mínimos.

A tinta a utilizar é um dos factores mais importantes, já que vai influenciar a eficiência do processo de coloração da pedra, as características do produto final e por representar a contribuição mais significativa para os custos do processo.

Com base no estudo feito previamente que já permitiu identificar formulações base de tintas que podem ser aplicadas com bons resultados, a Empresa pretende preparar as tintas a utilizar, tendo em vista uma maior autonomia e uma redução de custos.

Desta forma, o objectivo principal do presente trabalho foi então colocar o equipamento industrial em funcionamento para produção em série. Tentou-se melhorar e uniformizar o processo produtivo e as características do produto final.

Foi feita uma avaliação e interpretação dos resultados dos testes realizados para averiguação da qualidade do produto: resistência à humidade, ao envelhecimento artificial, ao nevoeiro salino neutro, à abrasão, à lavagem e à esfrega; caracterização do resíduo e do seu lixiviado; e dos ensaios de ecotoxicidade. Neste trabalho pretendia-se também estabelecer e formalizar procedimentos produtivos, para o protótipo e para o equipamento industrial, e uma ficha técnica para produto STOCO.

1.2 Estrutura do relatório

Este relatório é constituído por seis capítulos principais, subdivididos em várias secções. Este primeiro capítulo engloba o âmbito, os objectivos e o enquadramento do estágio.

O segundo capítulo é centrado na coloração do granito. São referidos aspectos gerais relacionados com o granito e as tintas. Na introdução às tintas é apresentada uma descrição geral da sua constituição e características de aplicação, referindo alguns aspectos fundamentais para suporte deste trabalho escrito. Por outro lado estudaram-se outros aspectos, que, podendo não ser úteis para o presente trabalho, podem conter informações importantes para trabalho futuro a realizar pela empresa. Por fim, ainda neste capítulo, é apresentado o estado da arte da coloração do granito, referindo-se algumas patentes disponíveis, para a produção de granito colorido.

No terceiro capítulo é apresentado o processo inicial de coloração do granito adoptado pela Britafiel, fazendo-se o resumo do que já tinha sido desenvolvido até ao arranque deste estágio. São apresentados os processos aplicados tanto no protótipo, como no equipamento de produção industrial, usando a tinta formulada para o efeito, e também apresentada neste capítulo. Ainda neste capítulo são apresentados os resultados de testes de qualidade efectuados ao produto STOCO – avaliação da resistência, ambiental e de toxicidade do produto produzido com esta formulação de tinta.

No quarto capítulo são expostas as alterações efectuadas ao processo inicial implementado ao longo do presente estágio, com o objectivo de eliminar ou minimizar os problemas existentes no processo industrial de produção de granito colorido. São ainda sugeridas propostas de alterações a implementar após o término deste estágio.

Em seguida, no capítulo 5, são discutidos os estudos complementares efectuados e os resultados obtidos. Realizaram-se estudos relativamente aos constituintes das tintas para testar novas cores e também tentar encontrar um possível substituto da resina usada, tentando uma diminuição de custos. Analisaram-se ainda os custos produtivos associados às matérias-primas.

No capítulo 6 são apresentados os procedimentos escritos de pintura de brita e a ficha do produto STOCO, elaborados durante este trabalho.

Por fim, no capítulo 7, são apresentadas as principais conclusões deste estágio.

2. Coloração do granito

De forma a entender os temas bases da coloração do granito, de seguida são apresentados os aspectos gerais em relação ao próprio granito, às tintas e ao histórico actual do estado da arte de coloração de granito.

2.1 *Granito – Aspectos Gerais*

O granito é uma rocha ígnea de grão fino, médio ou grosseiro. As rochas graníticas são constituídas maioritariamente por dois grupos de minerais, os feldspatos e o quartzo (85% a 95%), contendo outros minerais, tais como as micas e as anfíbulas, em menor percentagem. A composição mineralógica dos granitos pode assumir associações muito variadas dos minerais, originando rochas de diferentes tonalidades. A cor destas rochas depende da percentagem relativa entre minerais claros e minerais escuros e também da presença e do estado de oxidação do ferro. Contendo grandes proporções de moscovite o granito é branco, é preto se contiver biotite (micas) como principal mineral e poderá ainda ser avermelhado quando contém feldspato com cerca de 1% de óxido de ferro. As rochas de coloração cinzenta/azulada, típicas de rochas não alteradas e sem impregnação natural com ferro, são as mais comuns e as menos valorizadas, quando comparadas com as rochas de tonalidades mais vivas [3, 4].

As aplicações do granito podem ser várias. Pode ser utilizado como material de construção ou de decoração, de interiores e exteriores de edifícios, jardins, obras públicas, entre outras aplicações. No entanto, o granito natural tem uma textura inerente e cor própria, não podendo satisfazer todas as necessidades dos consumidores.

É de grande interesse que o sector seja capaz de proporcionar ao granito de base várias cores, visto que os consumidores procuram, cada vez mais, produtos mais atraentes e variados.

A exploração de granito nos últimos anos em Portugal tem sofrido algumas oscilações porém assume uma tendência de decréscimo global, muito devido à descida da procura causada pela instalação da crise no país. A figura 2.1 apresenta o comportamento da produção de granito em Portugal entre os anos 2000-2012.

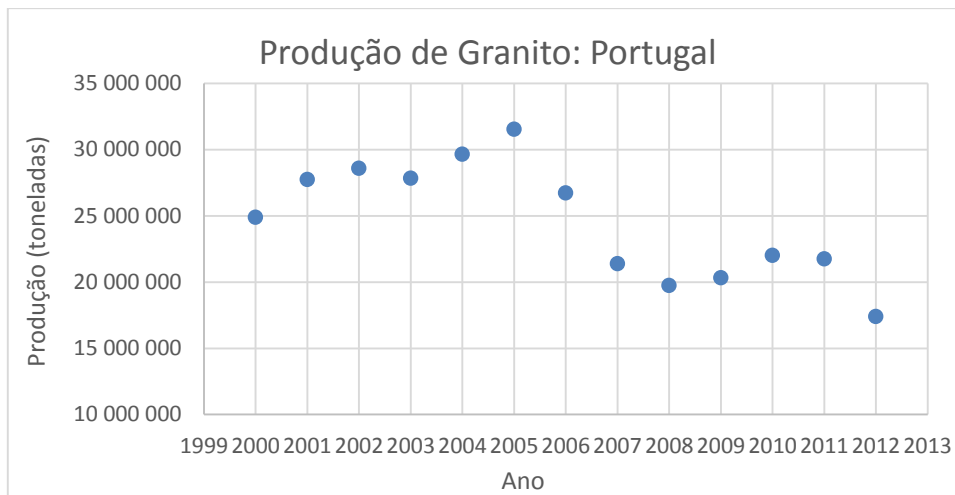


Figura 2.1. Produção de granito anual em Portugal (dados adaptados, Fonte: DGEG - Estatística dos Recursos Geológicos) [5]

Verifica-se que, nos últimos anos, houve um pico de produção de granito em 2010. O mesmo se pode verificar observando a produção de agregados e rochas ornamentais no Porto (figura 2.2), distrito onde se encontra a Britafiel. Após 2010 houve um decréscimo acentuado na produção, a mesma tendência é verificada pelo volume de receitas no mesmo período.

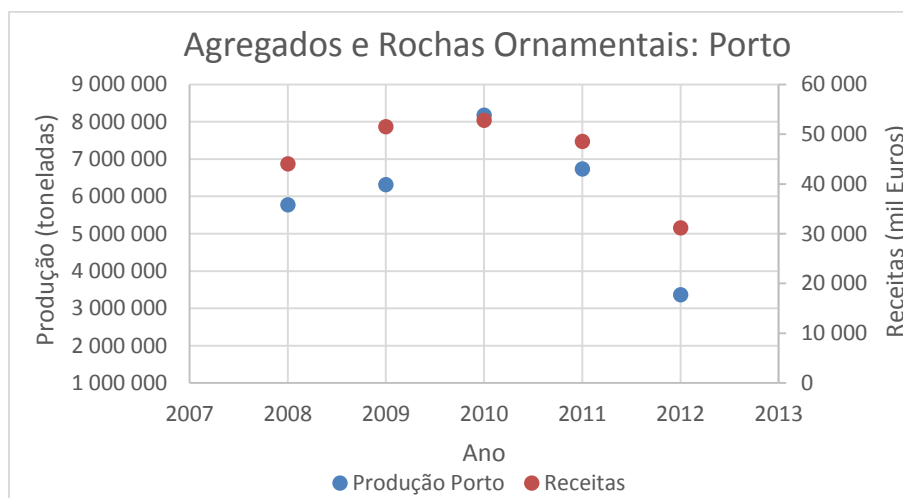


Figura 2.2. Produção de agregados e rochas ornamentais no Porto (dados adaptados, Fonte: DGEG - Estatística dos Recursos Geológicos) [6]

Com esta descida de vendas e de procura é importante, de alguma forma, inovar em produtos diferentes para combater esta tendência do produto base.

Por todas estas razões, surgiu a ideia de colorir o granito de base, com o objectivo de valorização do mesmo, indo ao encontro de novos mercados.

A brita, que é classificada como um agregado, é produzida a partir da fragmentação de rochas de maiores dimensões extraídas de pedreiras. Há várias classificações de acordo com o tamanho na qual é fragmentada, e cada um desses tamanhos é usado para um propósito específico no ramo da construção civil.

Na Britafiel produz-se brita de várias granulometrias: 2.6, 6.14, 14.20 e 20.40, terminologia baseada nas suas dimensões (mm).

2.2 *Introdução às Tintas*

Há muitos séculos que as tintas fazem parte da vida do Homem. Actualmente, o papel das tintas, ou da pintura, não se limita a aspectos meramente decorativos, existindo sempre uma finalidade simultânea de protecção dos objectos ou das superfícies.

Se se recorrer à norma portuguesa NP 41, poder-se-á definir uma tinta como sendo uma composição pigmentada líquida, pastosa ou sólida que quando aplicada em camada fina (filme) sobre uma superfície apropriada, no estado em que é fornecida ou após diluição, dispersão em produtos voláteis ou fusão, é convertível ao fim de certo tempo numa película sólida, corada e opaca. Já a Associação Portuguesa de Tintas define tintas simplesmente como “materiais fluidos, líquidos ou pastosos que, após aplicação em camada fina sobre um substrato, seguida de secagem por processo físico ou químico, originam uma película aderente protectora e/ou decorativa” [7, 8].

Na constituição de uma tinta podemos considerar dois grupos, o extrato seco e o veículo volátil. O extrato seco irá formar a película aderente ao substrato na aplicação do produto. Os pigmentos e as cargas correspondem aos constituintes sólidos que se pretende que a tinta fixe no substrato. Distinguem-se pigmentos e cargas pelo índice de refração (n) respectivo ($n > 1,7$ para pigmentos e $n < 1,7$ para cargas). O veículo fixo (também designado ligante) tem a função de assegurar a coesão das partículas dos pigmentos. No caso de tintas de base aquosa, o veículo volátil é composto por água e no caso do revestimento de base solvente por solventes orgânicos [9].

A qualidade pretendida, o fim a que se destina a tinta, o suporte em que se aplica, as condições de secagem, o factor económico, entre outros, são elementos que podem condicionar a selecção e a proporção dos constituintes. As matérias-primas podem ser escolhidas de modo a obter tintas com as características desejadas, tal como por exemplo, facilidade da aplicação, boa aderência, rápida secagem, resistência e durabilidade da película seca obtida.

Segue-se uma explicação breve sobre os constituintes de uma tinta e dos conceitos mais importantes.

2.2.1 Pigmentos e Cargas

Na constituição das tintas entram matérias pulverulentas onde estão incluídos os pigmentos e as cargas. Os pigmentos podem ser descritos (norma NP-41) como substâncias sólidas, finamente divididas e praticamente insolúveis no veículo, que são usadas na preparação de tintas com a finalidade de lhes conferir cor, opacidade ou outras características especiais. As cargas, também designadas muitas vezes como pigmentos auxiliares, distinguem-se facilmente dos pigmentos pelo facto de apresentarem valores inferiores de índice de refração, como já foi referido. As cargas podem ser definidas como sendo substâncias que, sob a forma de partículas mais ou menos finas de fraco poder de cobertura, insolúveis nos veículos, podem ser empregues como constituintes de tintas com o fim de lhes modificar determinadas propriedades (NP-41) [7, 9, 10].

Os pigmentos (que também se podem apresentar na forma líquida, em pastas) conferem a cor e opacidade à tinta e influenciam muitas das suas propriedades, incluindo o brilho, a durabilidade, resistência à corrosão no caso de substratos metálicos, protecção à exposição de raios UV, etc. Para conferir estas propriedades, os pigmentos têm de estar uniformemente dispersos no ligante. O factor mais importante na determinação da cor do pigmento é a composição química. Resulta da absorção seletiva e consequente reflexão de comprimentos de onda específicos do espectro de luz visível [9, 10, 11, 12].

A concentração de pigmento na película de revestimento é expressa na concentração de pigmento em volume, PVC do inglês “Pigment Volume Concentration”. É a razão entre o volume de pigmentos e cargas e o volume total de componentes não voláteis (Equação 2.1) [9, 13].

$$PVC (\%) = \frac{V_{pig} + V_{carga}}{V_{pig} + V_{carga} + V_{lig}} \times 100 \quad 2.1$$

Cada revestimento possui uma concentração de pigmento em volume crítica (PVCC) em que a quantidade de ligante é a mínima necessária para cobrir as cargas e os pigmentos, ou seja todos os interstícios entre partículas ficam preenchidos com polímero, figura 2.3.

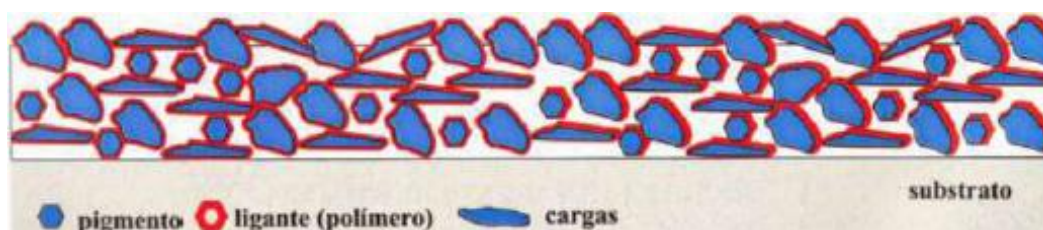


Figura 2.3. Esquema ilustrativo da formação de película seca em condições de PVCC [9]

Abaixo do PVCC, como o volume de ligante é muito elevado, obtém-se uma tinta de alto brilho. Caso se façam formulações a valores acima do PVCC (maior concentração de pigmento), a quantidade de polímero já não será suficiente para preencher os interstícios e alguns acabam por ficar preenchidos com ar. Devido à diferença significativa entre o índice de refração do ar ($n=1$) e o índice de refração do veículo, esses interstícios deixem de funcionar como centros de difração da luz, provocando um aumento da opacidade. Nestes casos quando se molha a película de tinta com um líquido a opacidade baixa, uma vez que este expulsa o ar contido nos seus interstícios, substituindo-o. Estas formulações acima do PVCC levam a uma deterioração acentuada nas propriedades dos filmes de revestimento, tais como brilho, estabilidade, resistência e propriedades anticorrosivas [9, 13].

Como já foi referido, o PVCC é função do teor em pigmentos, cargas e ligantes presentes na formulação e pode ser determinado experimentalmente por diversos métodos - tensão de película, Gilsonite e Brilho [9].

Os pigmentos podem ser classificados de várias formas [9, 14]:

- Natureza química: Pigmentos metálicos (constituídos por pó metálicos: alumínio, cobre, zinco, ligas de cobre e zinco e bronze); Pigmentos inorgânicos (geralmente incombustíveis e insensíveis ao calor, em que a molécula é constituída por óxido metálico ou por um sal metálico de um ácido inorgânico); Pigmentos orgânicos (pigmentos cuja molécula é orgânica, com átomos de carbono e hidrogénio, sensíveis à temperatura e combustíveis).
- Processo de obtenção: Pigmentos naturais (obtidos a partir de produtos naturais por processos de moagem e peneiração: terras, metais); Pigmentos sintéticos (preparação por reacção química a partir de compostos orgânicos e inorgânicos: por exemplo ftalocianina de cobre).

Existe uma grande variedade de pigmentos [9, 11, 14]:

- Pigmentos brancos que praticamente não absorvem luz, possuem maiores índices de refração (dióxido de titânio, branco de zinco, branco de antimónio, branco de chumbo e branco fixo proveniente de sulfato de bário);
- Pigmentos coloridos que absorvem selectivamente a luz em diferentes comprimentos de onda;
 - Pigmentos amarelos (amarelos de crómio, amarelo de óxido de ferro, óxido bismuto, amarelos de zinco, amarelo de cádmio e pigmentos orgânicos);

- Pigmentos azuis (azul de Prússia ou azul de Paris, azul de cobalto e azul de ftalocianina);
- Pigmentos verdes (verde de óxido de cromo, verde de ftalocianina);
- Pigmentos vermelhos (óxidos vermelhos de ferro, óxidos vermelhos de chumbo e vermelho de cádmio);
- Pigmentos pretos, que absorvem a totalidade da luz (negro de fumo).

Alguns dos pigmentos podem ser tóxicos, tais como os pigmentos à base de chumbo ou de estanho, hoje em dia proibidos.

Os pigmentos têm de ser capazes de suportar agressões do meio em que são empregues, ser compatíveis com o meio ambiente não causando qualquer tipo de agressão e não serem nocivos à saúde dos seres vivos.

Em função da sua granulometria e das suas características, as cargas podem facilitar a aplicação da tinta, melhorar a qualidade e a durabilidade, aumentar a impermeabilidade e elasticidade e ainda possibilitam a sua conservação. Desta forma possuem um papel ao nível do controlo do preço, brilho, reologia da tinta, resistência química e física, permeabilidade da película, comportamento anticorrosivo no caso de substratos metálicos, etc. No entanto as cargas têm fraco poder corante, praticamente não oferecem opacidade às tintas. O carbonato de cálcio é a carga mais usada por ter um preço reduzido e boa molhagem. É geralmente usado em tintas de base aquosa e pode ainda ser vantajoso em primários para proteção anticorrosiva e como tampão de pH. O carbonato de cálcio pode encontrar-se sob a forma de partículas de fina dimensão (1 a 4 μm) ou sob a forma de partículas mais grosseiras (15 μm) [9, 10, 14].

2.2.2 *Veículo fixo*

Segundo a norma portuguesa NP-41, poder-se-á definir veículo fixo como sendo o conjunto de componentes das tintas, vernizes ou produtos a eles similares que permitem a formação de uma película sólida. De acordo com a mesma referência entende-se por resina, todo o conjunto de substâncias orgânicas, sólidas, semi-sólidas ou líquidas, que sendo, amorfas, termoplásticas ou termoendurecíveis, são em geral insolúveis em água mas solúveis em certos solventes orgânicos. Também designado por ligante, este é responsável pelas propriedades do revestimento (tais como propriedades mecânicas, elasticidade, resistência química, resistência à intempérie e à radiação UV, brilho, etc). Tem a função de assegurar a coesão da tinta e estabelecer a ligação entre as partículas de pigmento [7, 9, 10, 11].

O uso de resinas sintéticas tem aumentado significativamente, uma vez que têm permitido melhorar progressivamente as características dos revestimentos em relação à durabilidade, tenacidade, resistência química, etc. As resinas acrílicas são exemplo disso, têm aplicação no fabrico de primários, tintas de exterior e esmaltes aquosos. Apresentam uma elevada resistência aos raios UV, à água e à alcalinidade [11].

Os principais polímeros das resinas acrílicas são o ácido acrílico e o ácido metacrílico e os seus diversos derivados obtidos da sua esterificação (figura 2.4 e 2.5). Estes monómeros são importantes porque a sua acidez catalisará o processo de reticulação do material [13, 15].

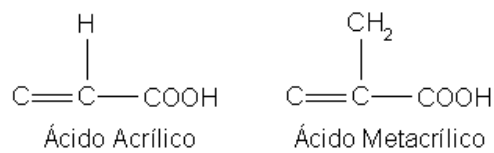


Figura 2.4. Polímeros das resinas acrílicas: ácido acrílico e o ácido metacrílico [15]

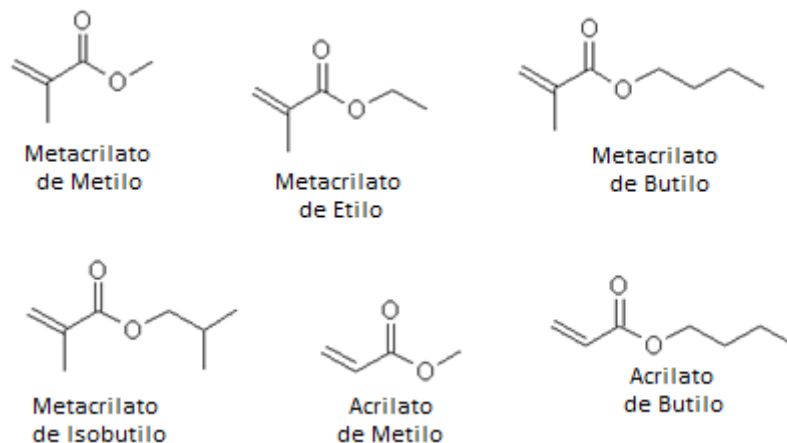


Figura 2.5. Ésteres dos ácidos acrílicos e metacrílico (Adaptado de [15])

A partir dos monómeros acrílicos, o processo de reticulação dá origem aos copolímeros acrílicos, figura 2.6 [11].

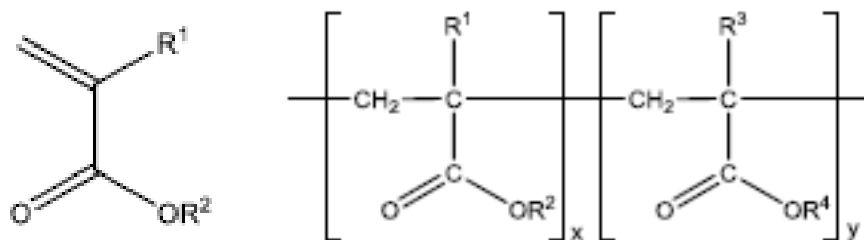


Figura 2.6. Fórmulas estruturais dos monómeros acrílicos e copolímero acrílico [11]

2.2.3 Veículo volátil

O veículo volátil é a parte do veículo das tintas, vernizes ou produtos similares, que evapora durante o processo de secagem (NP-41). Os solventes apresentam a finalidade de dissolver a resina, proporcionando uma solução homogênea, bem como permitir obter a viscosidade adequada. Um solvente ideal tem de ser suficientemente volátil de forma a evaporar rapidamente, permitindo uma rápida filmificação, mas não deve ser extremamente volátil de modo a que a filmificação fique uniforme. Como já foi referido, no caso de tintas de base aquosa, o veículo volátil é composto por água, enquanto que no caso do revestimento de base solvente, este é constituído por solventes orgânicos [7, 9, 11, 13].

2.2.4 Aditivos

Os aditivos são materiais normalmente adicionados em pequenas quantidades, com o objectivo de controlar uma ou mais das propriedades da tinta. Por outras palavras, segundo a NP-41, aditivos são substâncias eventualmente incorporadas, em pequena percentagem, nas tintas e vernizes e produtos similares, com o fim de lhes alterar acentuadamente determinadas características. Podem ser agentes dispersantes/molhantes; secantes; biocidas; insecticidas; inibidores de corrosão; absorvedores UV; agentes anti-espuma, etc [7].

Segue-se uma pequena descrição de alguns aditivos [9, 11, 13, 16]:

Molhante – serve para diminuir a tensão interfacial entre a fase sólida e a fase líquida. Também chamados de surfactantes conseguem reduzir eficazmente a tensão superficial das tintas com teores de 1% ou menos.

Anti-Espuma - Na preparação da tinta, com a mistura dos componentes, o ar fica incorporado na tinta sob a forma de espuma. De modo a evitar-se este efeito é usual adicionar na constituição de uma tinta, certos agentes denominados anti-espumas. Um bom anti-

espuma deve ser capaz de reduzir a tensão superficial do meio e deve apresentar uma dispersibilidade uniforme e rápida no mesmo.

Secante – Pretende-se com a sua adição provocar uma redução apreciável do tempo de secagem à temperatura ambiente. Podem ser ésteres alcoólicos, sais de manganês, cálcio, zinco e bário. A secagem ou cura mais rápida é resultante da sua auto-oxidação. Os secantes são substâncias catalisadoras de absorção química de oxigénio e a consequente reticulação da resina, provocando uma secagem mais rápida. A adição de secante faz baixar a temperatura mínima de formação de filme. Este conceito será explicado mais à frente.

Reguladores de pH - A atuação de outros constituintes da tinta como é o caso dos agentes dispersantes, espessantes e da própria emulsão (especialmente no caso de acrílicos e estireno-acrílicos) dependem do pH do meio. Os reguladores de pH têm como finalidade conferir à tinta o pH pretendido, tipicamente superior a 8,0. Como agentes neutralizantes usam-se NaOH, KOH, amónia ou aminas.

Espessante - Os agentes espessantes têm um papel de elevada relevância na tinta uma vez que afectam a sua reologia e aplicabilidade, são aditivos que garantem uma óptima estabilidade de viscosidade e pseudoplasticidade. Os espessantes podem ser de origem celulósica, acrílica, poliuretânica ou inorgânica.

2.2.5 Noções gerais

As tintas podem ser classificadas como mates, acetinadas ou esmaltes. As suas principais diferenças na composição residem na quantidade dos constituintes (ligante, pigmentos e cargas). Quanto mais brilhante for a tinta, maior será a quantidade em ligante e em pigmentos, sendo por outro lado, mais baixa a quantidade em cargas.

Uma tinta apresenta um conjunto de características e propriedades ópticas, as mais relevantes são a cor, o brilho, o poder de cobertura e a opacidade. Os valores esperados para cada propriedade dependerão do tipo de tinta em causa.

Em termos de cor esta é resultado de três aspectos: reflexão/absorção/transmissão da tinta, tipo de iluminante e resposta do olho do observador. Se algum destes factores se alterar a cor irá mudar. A cor de uma tinta pode ser analisada, medindo a luz que é reflectida (ou transmitida) de um objecto por recurso a um espectrofotómetro.

Em termos do brilho, este está associado à imagem reflectida e consequentemente à nitidez da imagem, podendo ser determinado por recurso a um medidor de brilho, para diferentes ângulos de incidência. De modo a aumentar a proporção da luz reflectida em superfícies mate, é utilizado o maior ângulo de incidência, 85°. Para tintas acetinadas, que

apresentam um brilho médio a medição é feita a 60°, e para um esmalte de alto brilho a medição é a 20° [9].

Em relação ao poder de cobertura dos pigmentos, este é principalmente influenciado pela diferença entre o índice de refração entre o pigmento e o veículo usado e pelo tamanho da partícula do pigmento. Dos referidos constituintes de uma tinta, uns apresentam maior contribuição para o poder de cobertura que outros:

- As cargas contribuem pouco para o poder de cobertura, visto apresentarem índices de refração baixos;
- Os pigmentos, que praticamente não absorvem luz, apresentam uma contribuição elevada que é devida à dispersão de luz (a dispersão é tanto maior, quanto maior a diferença entre índices de refração).
- O ligante não contribui significativamente para esta grandeza, visto não absorver nem dispersar a luz (forma um filme transparente e quase incolor).

A opacidade resulta da difração da luz e é igualmente influenciada pelo índice de refração. A opacidade de uma tinta corresponde à propriedade do filme que impede a passagem de luz ocultando o substrato. Sempre que radiação luminosa entra num revestimento de tinta, pode acontecer uma das seguintes situações [9, 11, 12]:

- Se o filme de tinta for baixo em absorção e dispersão de luz, a maioria da luz chega ao substrato. Um filme assim apresenta uma baixa cobertura e é caracterizado como tendo baixa opacidade, sendo um revestimento translúcido, transportando a informação de reflectividade do substrato;
- Se toda a luz é absorvida pelo filme antes de chegar ao substrato, este fica oculto devido à absorção sendo o revestimento definido como opaco.
- Por outro lado se a maioria da luz que entra no filme é refletida e reemerge sem ter chegado ao substrato o filme é branco ou claro e esconde mal o substrato.

A Figura 2.7 ilustra a reflexão, refração e absorção de um revestimento.

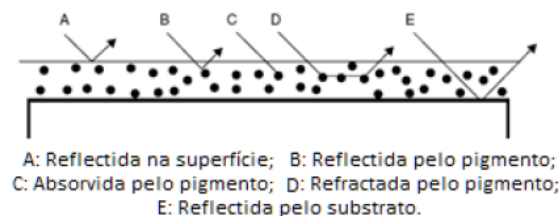


Figura 2.7. Comportamento da incidência da luz num revestimento [12]

É de realçar que opacidade é uma propriedade do filme, enquanto o poder de cobertura é uma propriedade da tinta que está associada à capacidade de obliterar a cor ou diferenças de cor do substrato.

Em termos físicos, as tintas podem ser caracterizados nas seguintes áreas fundamentais: extrato seco (ou teor de sólidos), massa volúmica, teor de cinzas, viscosidade, pH, temperatura mínima de formação de filme (TMFF), etc. O teor de sólidos é determinado por secagem da tinta, até peso constante, a massa volúmica com recurso a um picnómetro metálico, a viscosidade é determinada por utilização de viscosímetros (Brookfield e outros) e o pH é obtido com um medidor de pH [10, 17].

Para analisar as principais características de desempenho da aplicação das tintas podem usar-se normas que permitem a avaliação das propriedades ligadas à função e à durabilidade do revestimento, tais como: tempo de secagem, aderência ao substrato, resistência mecânica (dureza, resistência à riscagem, ao choque, à quadrícula, à abrasão, etc.), aspecto (textura, cor, brilho inicial e após envelhecimento), durabilidade e resistência à corrosão, às agressões químicas e biológicas, resistência ao calor, à humidade e a agressões específicas em função do uso [8, 11].

2.2.6 Formação da película de filme

A temperatura de transição vítrea (T_g) do ligante é um factor que condiciona a formação da película de filme, visto que afecta a mobilidade dos segmentos poliméricos. Esta temperatura pode definir a transição de um polímero duro e quebradiço num polímero com propriedades suaves. Se um polímero for arrefecido até T_g ou abaixo deste valor, fica duro e frágil (estado vítreo), uma vez que o seu módulo de elasticidade é muito elevado e consequentemente tem uma flexibilidade muito baixa. À medida que a temperatura sobe, o módulo de elasticidade decresce acentuadamente, o filme torna-se macio e elástico. Para temperaturas superiores a T_g , as propriedades mecânicas do polímero dependem do seu grau de reticulação.

Durante a secagem, as partículas da resina devem combinar ou coalescer para formar um filme contínuo. A formação de filme ocorre quando a tinta é aplicada sobre o substrato e a água evapora (figura 2.8). Durante este processo, as partículas de pigmentos e cargas e o ligante aproximam-se. No final da evaporação do líquido, a acção capilar aproxima as partículas de ligante fazendo com que estas se fundam ao pigmento, formando um filme contínuo. Este processo é denominado por coalescência [11].

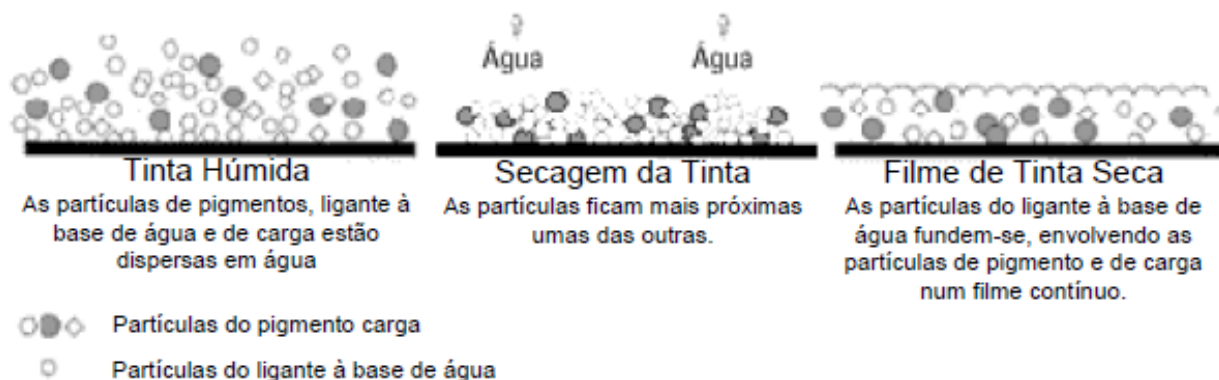


Figura 2.8. Processo de formação de filme [11]

Se o processo é realizado à temperatura ambiente (25 °C) com um polímero com um valor de Tg superior a 25 °C, a formação da película não ocorrerá. Neste caso, o polímero deve ser aquecido acima de sua Tg ou deve ser adicionado um agente de coalescência (secante) para plastificar as partículas de modo a que se forme um filme contínuo. Para que se dê uma boa formação de filme, as condições de secagem têm de garantir uma temperatura igual ou superior à temperatura mínima de formação de filme (TMFF). Esta temperatura está directamente relacionada com Tg, assumindo valores inferiores a esta, devido à presença de solventes e plastificantes adicionados para promover a formação de filme. Se a secagem ocorrer abaixo da TMFF, não há formação do filme e o resultado do processo de secagem será um filme partido e sem estabilidade mecânica [11, 17].

Factores como temperaturas elevadas, vento, humidade reduzida, exposição directa à luz solar e aplicação sobre substratos muito porosos fazem com que a tinta seque rapidamente, afectando a formação de filme e a durabilidade do esquema de pintura. Uma secagem demasiado rápida pode reduzir a mobilidade das partículas antes da formação adequada de filme [11, 17].

2.3 Estado da Arte da Coloração do Granito

Na realidade não se encontram grandes estudos realizados com a finalidade de colorir granito, sendo a informação limitada. Existem patentes já registadas com processos de coloração de granito, contudo estudos que explorem mais a fundo esta questão, são quase inexistentes. Em seguida é analisado o estado da arte de coloração de granito, relativamente a algumas patentes encontradas.

As rochas graníticas de coloração cinzenta/azulada, típicas de rochas não alteradas e sem impregnação natural com ferro, são as mais comuns e as menos valorizadas, quando comparadas com as rochas de tonalidades mais vivas. Por esta razão são conhecidos alguns métodos de coloração de granito (com pedidos de patente) de modo a conferir-lhe cores vivas.

Os primeiros métodos propostos envolvem a impregnação da rocha, ou pintura superficial, por uma solução corante, em condições normais de pressão e temperatura, ou sob vácuo, e posteriormente a secagem à temperatura ambiente ou em condições controladas.

O processo convencional de coloração compreende a preparação da tinta (dissolução de um pigmento inorgânico ou orgânico num solvente) e a sua aplicação na pedra por processos físicos, sob pressão, para impregnar a tinta em espaços vazios da pedra seguindo-se a secagem para desenvolver a cor do pigmento. Este processo proporciona cor apenas à superfície, enquanto que o interior mantém a cor original da pedra. Contudo os pigmentos podem ser decompostos por calor ou por acção da luz solar ou facilmente lixiviados pela água, o que resulta na descoloração da pedra [4, 18].

Outros processos de coloração já foram realizados. Tratando a rocha a altas temperaturas para expandir espaços vazios da superfície facilita-se a permeação do pigmento no seu interior melhorando a eficiência de coloração. No entanto, este tipo de processo acarreta uma notável deterioração das propriedades físicas tais como a resistência às condições atmosféricas, resistência à água e ao impacto. Existe ainda outro processo que se baseia na impregnação de pigmentos misturados com uma solução de resina termoendurecível, contudo esta técnica gera uma impregnação pobre apenas revestindo a superfície, tendo como consequência a perda da beleza natural [4].

A patente *Process for Coloring Granite* de 1987, dos Estados Unidos, refere um processo para a coloração de granito que compreende a introdução de uma solução num recipiente de vácuo carregado com granito, onde se faz penetrar a solução corante pela pedra. Esta solução é preparada pela dissolução de um sal metálico (formado pela reacção de uma metal com um ácido forte) em água ou num solvente, que já tenha sido misturado com uma pequena quantidade de um agente activo de superfície (molhante, surfactante). O desenvolvimento de cor é efectuado pela secagem do granito num forno a altas temperaturas (250-300°C durante 2-3h), sob uma atmosfera oxidante, de forma a promover a formação de óxidos metálicos necessários para o desenvolvimento de cor. Posteriormente o granito é arrefecido até à temperatura ambiente, e, por fim, mergulhado num óleo de silicone, como tratamento de superfície, bloqueando os espaços vazios do granito para evitar a deterioração das substâncias permeadas e aumentar a resistência às intempéries dos produtos coloridos. Desta forma, este processo de coloração utiliza os sais metálicos como agente de penetração nas rochas antes da fixação dos óxidos metálicos dentro das mesmas. Este método parece ser vantajoso por desenvolver as cores individuais de óxidos metálicos possuindo estabilidade à luz solar, calor, água e outros factores envolventes [4].

Já uma patente europeia publicada em 2003 (EP 1 347 019 A1) apresenta um método em que o objectivo é colorir toda a massa da pedra, sendo posteriormente possível poli-la ou cortá-la. O método base é semelhante aos já referidos anteriormente: mergulhar a pedra

completamente para ser colorida por uma tinta formulada e deixar secar. A temperatura de imersão da pedra é a temperatura ambiente e o tempo desta etapa depende do seu tamanho, espessura e quantidade, podendo variar entre 1 hora a 7 dias até esta estar completamente colorida. A secagem é efectuada por escorrimento à temperatura ambiente. Obviamente, o tempo de secagem das pedras também depende do seu tamanho, espessura e quantidade, assim como da temperatura ambiente. Desta forma, são necessários alguns dias para a pedra ficar pronta. A tinta formulada é constituída essencialmente por um solvente, pigmentos (conferem a cor) e uma resina sintética (elemento de fixação da cor), pode conter ainda certos aditivos opcionais, compatíveis com os outros componentes, de forma a melhorar o processo de produção (por exemplo, adição de um secante para reduzir o tempo de secagem) e obter uma pedra com toda a sua massa colorida e resistente a intempéries e à acção dos raios UV [18].

Outro método para coloração de pedra já patenteado (WO 2005019135 A1) pretende melhorar as propriedades físicas, cores e texturas de superfície da pedra. Este método compreende a electrólise de uma composição corante, imersão da pedra a colorir na tinta electrolisada, por um determinado período de tempo para colorir a superfície da pedra, e, por fim, lavar e secar a pedra colorida. É também um objectivo desta invenção revestir a superfície da pedra com aditivos antibacterianos e anti-UV. De acordo com o método, e com base nos ensaios de desempenho efectuados a pedras revestidas com uma composição corante com anti-UV (nanosilver), conclui-se que há menos perigo de descoloração e perda de brilho durante a utilização da pedra colorida por um longo período de tempo [19].

A patente portuguesa, publicada em 2013 (PT 105790), descreve uma invenção que permite colorir quaisquer rochas com duas cores em simultâneo, conferindo-lhes características estéticas diferentes do habitual e muito apelativas. Esta patente afirma conseguir uma coloração homogénea, resistente à radiação solar e à lavagem pela água. O método apresentado é aplicado em peças de rocha com a sua forma final, podendo ser aplicado a qualquer rocha, mas é mais eficiente em rochas graníticas de tonalidades claras. O método baseia-se essencialmente na submersão do material a colorir em duas soluções corantes diferentes. A primeira solução corante deve ser aquecida a 70°C, as pedras são submersas na solução, sendo posteriormente retiradas e lavadas. Para fixação da cor há um aquecimento gradual das pedras até uma temperatura entre 200-300°C durante 6-24h, em condições aeróbias. Segue-se o arrefecimento da pedra colorida até à temperatura ambiente. Este procedimento é repetido para a segunda solução corante [3].

A aplicação ou não de agentes anti-UV ou nanopartículas para conferir propriedades antibacterianas, fazem a distinção de vários produtos de granito colorido com diferentes características, preços e qualidades. Quando a superfície do granito colorido é revestida com

um agente anti-UV, há menos perigo de descoloração da cor durante a sua utilização num longo período de tempo. Esta aplicação será vantajosa para a utilização do produto em locais com maior exposição à luz solar. Para além disso pode-se revestir a superfície com nanopartículas de prata para serem transmitidos ao granito propriedades antibacterianas [19].

Para cada uso específico do granito colorido, as suas características devem estar de acordo com as agressões a enfrentar ao longo do tempo de vida do produto. Podem-se produzir produtos adequados a cada utilização, não sendo necessário adquirir melhores produtos para utilizações que exigem menos.

No presente trabalho, pretende-se um processo que para além de conferir cor à superfície do granito, possa melhorar as suas propriedades físicas, mantendo as características naturais da rocha. O granito colorido deverá ser capaz de resistir às agressões externas (físicas, químicas, biológicas, à humidade, à radiação UV, etc.). Como a cor da superfície do granito é susceptível de ser descolorada ou de desaparecer com a passagem do tempo devido à exposição a radiação UV ou a fricção física, entre outras agressões, na coloração do granito deve-se ter em consideração os constituintes da tinta a usar. As resinas e os pigmentos a serem usados, por exemplo, podem ter maior ou menor resistência a estes factores agressivos, determinando as características do produto final.

3. Descrição do processo inicial adoptado de coloração de granito

CONFIDENCIAL

3.1 *Desenvolvimento da formulação das tintas*

3.1.1 Constituintes das tintas

CONFIDENCIAL

3.1.2 Composição e preparação das tintas

CONFIDENCIAL

3.1.3 Avaliação de resistência, ambiental e de toxicidade do produto final

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

3.2 *Coloração do Granito no equipamento protótipo*

CONFIDENCIAL

3.3 Coloração do Granito no equipamento industrial

CONFIDENCIAL

4. Alterações do processo industrial

CONFIDENCIAL

4.1 Alterações implementadas no âmbito do presente trabalho

4.1.1 Depósito e entrada da brita no equipamento

CONFIDENCIAL

4.1.2 Obtenção da produção horária pretendida

CONFIDENCIAL

4.1.3 *Pó excessivo na brita*

CONFIDENCIAL

4.1.4 Cheiro intenso a gás e ruído elevado

CONFIDENCIAL

4.1.5 Percurso da brita à saída do equipamento

CONFIDENCIAL

4.1.6 *Preparação da tinta e sistema de pintura*

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

4.1.7 Secagem da brita

CONFIDENCIAL

4.1.8 Gestão dos resíduos

4.2 Propostas de alterações a implementar

4.2.1 Secagem e embalagem da brita

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

4.2.2 Sistema de pesagem do produto final

4.2.3. Sistema de lavagem da brita na tolva de entrada

4.2.4. Calha direcional amovível

CONFIDENCIAL

4.2.5. Gestão de Stock

4.2.6. Resíduos e Impactos - Sugestões

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

5. Estudos complementares efectuados

5.1 *Estudo de obtenção de novas cores a partir da formulação inicial das tintas usadas*

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

5.2 *Estudo de resinas alternativas*

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

5.3. Custos de produção

CONFIDENCIAL

6. Procedimentos elaborados e ficha de produto

6.1 *Procedimentos de coloração de brita*

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

6.2 *Ficha técnica do produto STOCO*

Em seguida mostra-se a ficha técnica de produto elaborada, onde é apresentado de uma forma geral o produto, a sua produção, aplicação e características analisadas. Esta ficha do produto foi construída com base num documento de homologação de novos materiais e processos de construção existente no servidor da Britafiel.

Ficha de Produto

STOCO

Brita Colorida

Britafiel - Agregados e Ornamentais, SA.
Tapada (E.M. 589)
4560-072 Duas Igrejas - PNF
Serviços Administrativos
Av. Joaquim Ribeiro Mota, 256
4585-166 Gandra PRD

1. DESCRIÇÃO DO PRODUTO

1.1. Descrição geral

O produto **STOCO**, brita colorida, é fabricado pela empresa Britafiel - Agregados & Ornamentais, SA., com sede em Gandra, Paredes e instalações fabris em Duas Igrejas, Penafiel, e destina-se à execução ornamental nomeadamente para decorações exteriores e interiores, inclusive para colocação em aquários.

A brita colorida é constituída essencialmente por granito e resina com base num polímero acrílico em dispersão aquosa, pigmentos e outros adjuvantes.

É comercializada em diferentes granulometrias (2 a 6mm, 6 a 14mm e 14 a 20 mm e 20 a 40mm) pronto a aplicar.

É adequado para utilização como revestimento não fixo em decorações interiores e exteriores (aquários, lagos artificiais, vasos transparentes com plantas vivas ou não, jardins particulares, obras publicas como rotundas e jardins, etc.).

O produto **STOCO** é permeável não constituindo uma barreira à passagem da água na sua aplicação. Trata-se de um revestimento amovível com espessura variável proporcionando um efeito visível colorido comparável com os efeitos obtidos por produtos naturais tais como relva, cascas de árvores, etc.

A paleta de cores é composta por amarelo, azul, preto, verde e vermelho. A concentração da coloração permite uma visualização não opaca da brita permitindo ao observador identificar a origem do agregado (brita granítica).

1.2. Constituição e caracterização

Caracterização: brita com revestimento colorido com base numa tinta aquosa de copolímero acrílico pronta a aplicar manualmente ou à escala industrial.

Constituição: O ligante da solução do revestimento colorido é uma dispersão aquosa isenta de plastificantes baseada em ésteres dos ácidos acrílico e metacrílico. Tem como djuvantes: pigmentos, agentes molhantes e anti-espuma.

1.3. Características de desempenho

O comportamento verificado pela **STOCO** em ensaios de qualidade foi satisfatório. Face aos resultados obtidos nos ensaios considera-se que os revestimentos realizados com o produto **STOCO** apresentam um bom comportamento nas condições normais de utilização.

Os ensaios realizados foram efectuados no CVR (Centro de Valorização de Resíduos), LNEC (Laboratório Nacional de Engenharia Civil) e CIIMAR (Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental). Os ensaios de resistência do produto a agressões externas foram suficientes para aprovar a qualidade do produto nas suas aplicações, pelo menos durante 2 anos. Os ensaios de toxicidade efectuados em peixes mostraram que a **STOCO** testada não alterou a qualidade da água nem comprometeu a vida das espécies de vertebrados e invertebrados em teste, quer de água doce quer de água salgada. Em relação aos lixiviados e resíduos da **STOCO**, estes não apresentaram qualquer problema ambiental, sendo considerado um produto amigo do ambiente.

2. APRESENTAÇÃO COMERCIAL

2.1. Embalagem e etiquetagem

O produto **STOCO** é comercializado em sacos com 1 e 2 kg de poliestireno de baixa densidade translúcido, para permitir uma melhor identificação da cor e da granulometria, e em maiores quantidades 25 Kg em sacos e 1 tonelada em big-bags para venda a granel. A embalagem é portadora da designação comercial do produto.

2.2. Gama de cores

A **STOCO** é produzida para já numa gama básica de cores: amarelo, azul, preto, verde e vermelho.

3. CAMPO DE APLICAÇÃO

3.1. Suporte

A **STOCO** dado se tratar de um revestimento não fixo deverá possuir um suporte para a sua aplicação em grandes áreas. Há que ter em atenção a inclinação do suporte para evitar o rolamento indevido da brita. A **STOCO** não apresenta qualquer limitação no que se refere à natureza dos locais onde possa ser aplicado devendo sempre ter-se em atenção a capacidade de suportar o seu peso.

3.2. Consumos

Os consumos da **STOCO** dependem da regularidade superficial e da capacidade de carga do suporte.

A empresa Britafiel - Agregados & Ornamentais, SA. sugere, como valores indicativos, consumos da ordem de 40 kg/m² a 50 kg/m². A estes valores corresponde uma espessura média do revestimento da ordem de 80-100 mm, dependendo da granulometria.

3.3. Recomendações de segurança e de higiene

A aplicação do produto **STOCO** não envolve riscos de inflamabilidade nem riscos especiais de toxicidade assim como não gera resíduos durante o seu uso.

4. MANUTENÇÃO E RENOVAÇÃO

4.1. Limpeza

Por se tratar de um revestimento não fixo a acumulação significativa de detritos ocorrerá naturalmente. No entanto, em caso de necessidade de limpeza, esta deverá ser executada com água corrente.

4.2. Renovação Parcial

A renovação parcial de um revestimento com **STOCO** deve ser efectuada através de nova aplicação do mesmo produto sendo aconselhável misturar o revestimento antigo com o novo.

7. Conclusões

Este estágio integrou-se no Projecto STOCO da Empresa Britafiel, que visa a coloração, à escala industrial, de pedra granítica natural para fins decorativos

No presente trabalho, foram cumpridos os seguintes objectivos: implementação de uma linha de preparação, pintura e armazenagem de brita colorida, avaliação técnica do processo e do custo industrial associado às matérias-primas.

Numa primeira fase, foi feita pesquisa bibliográfica sobre o tema central e as áreas afins e tomou-se contacto com o trabalho já desenvolvido pela Britafiel, no âmbito deste projecto.

À altura de início deste trabalho, já haviam sido feitos testes de coloração de pequena escala e num equipamento protótipo (100 kg brita/partida) e já tinham sido desenvolvidas formulações de tintas de base aquosa adequadas. A validação destas tintas incluía já testes de avaliação de resistência, ambiental e toxicidade ao produto STOCO, feitos por entidades externas devidamente credenciadas para o efeito. Em geral, o produto mostrou-se com qualidade suficiente para as suas aplicações, face a agressões externas. Os ensaios de toxicidade efectuados em peixes mostraram que a STOCO testada não comprometeu a vida das espécies em teste, quer de água doce quer de água salgada. Em relação aos lixiviados e resíduos da STOCO, estes não apresentaram qualquer problema ambiental, sendo por isso considerado um produto amigo do ambiente. Estava também projectado e encomendado um equipamento industrial (incluindo um forno rotativo para aquecimento da brita e um túnel de pintura e secagem) para produção de 3 ton/h de brita colorida.

A instalação e arranque deste equipamento foram concretizados no início de 2014, já no decorrer deste trabalho.

Tratando-se de um equipamento único e fabricado para o efeito, que apenas continha os elementos principais à chegada às instalações da Empresa, foi necessário definir e instalar equipamentos complementares, fazer uma série de testes para avaliar o desempenho da unidade, localizar pontos de melhoria e resolver eventuais problemas.

Durante a realização deste estágio, foram concretizados (total ou parcialmente) os seguintes melhoramentos e modificações desta instalação: sistemas complementares para entrada e a saída da brita no equipamento industrial (tolvas e tapetes transportadores); minimização da quantidade de pó na brita alimentada ao forno (instalação de crivos em locais específicos e tubos de exaustão); redução do cheiro intenso a gás (instalação de chaminé no forno de aquecimento); adequação do sistema de pintura (tanque de preparação e alimentação de tinta ao túnel de pintura e utilização de aspersores de tinta mais eficientes); melhoramento das condições de secagem da brita colorida (instalação de sistema de passagem de ar em contra-corrente).

Para além do que já foi possível melhorar, o equipamento industrial necessita ainda de alterações em algumas áreas, que foram identificadas e para as quais são feitas sugestões de melhoria.

Para o sistema de pintura, foi desenhado um tanque pressurizado, com seis compartimentos, o que permite uma maior flexibilidade na preparação das tintas de diferentes cores e a operação em contínuo, com ciclos em que se podem usar cores diferentes.

A secagem da brita colorida deverá ser ainda melhorada. Pensa-se que para isso, se deverá usar ar quente (em contra-corrente) no tapete que transporta a brita colorida, sendo este também coberto para minimizar perdas de calor e promover um contacto mais eficiente do ar quente com a brita. Sugere-se ainda que a tolva de recolha da brita colorida sofra algumas modificações: a inclinação da base deverá ser aumentada (o que facilitará a descarga total da tolva, no final de cada ciclo), soldando placas perfuradas no seu interior, num ângulo adequado. Os furos das placas destinam-se a permitir a entrada de ar (à temperatura ambiente), completando a secagem da brita antes de esta ser armazenada (em *big-bags*) e estabilizando a sua temperatura. Outra medida a estudar consiste na utilização de um aditivo específico na tinta – secante – que permite diminuir o tempo e a temperatura de secagem. Haverá que estudar o desempenho processual e comparar custos.

Outras sugestões de melhoria global do processo incluem: a aquisição de uma balança (porta-paletes) de capacidade mais adequada para as quantidades de produto processadas, do que a báscula existente na empresa; implementação de um sistema de lavagem da brita na tolva de alimentação, que inclua um crivo de separação da brita lavada; instalação de uma calha direccional amovível no tapete de saída da brita colorida, de forma a dirigir a brita não conforme e a brita conforme para locais distintos; a adequação do sistema de gestão de stocks da empresa para a inclusão do projecto STOCO. Foi ainda feito um levantamento de possíveis medidas preventivas para minimizar resíduos e impactos ambientais em todo o processo.

Durante este período de estágio, conseguiu-se ainda fazer alguns testes para uma possível substituição de alguns constituintes da tinta, na tentativa de otimizar o processo e minimizar os custos de produção. Estes estudos não foram exaustivos e precisam ainda de ser aprofundados. O passo seguinte para desenvolver esta tarefa mais rapidamente, poderia ser um estudo com planeamento experimental para encontrar uma tinta com características idênticas mas a um preço mais baixo.

Outros resultados concretos deste trabalho foram: a elaboração dos procedimentos escritos de produção STOCO tanto para o protótipo como para o processo industrial e a elaboração de uma ficha técnica da brita colorida STOCO.

Referências Bibliográficas

- [1] Britafiel, SA, [Online]. Available: <http://www.britafiel.pt/>. [Acedido em Novembro 2013].
- [2] Mapas *Bing*, *Microsoft Corporation*, programa computador. [Acedido em Fevereiro 2014].
- [3] J. Sampaio e L. M. O. Sousa, “*Método de Coloração de Rochas Ornamentais e Aglomerados Naturais e/ou Artificiais*”. Portugal, Patente PT 105790, 07 Janeiro 2013.
- [4] Y. H. Cho, “*Process for Coloring Granite*”. United States, Patente US 4695487, 22 Setembro 1987.
- [5] DGEg, “<http://www.dgeg.pt/> - Estatísticas-Pedreiras-Produção Anual-Por Agregados (2008-2012)” [Online]. [Acedido em Agosto 2014].
- [6] DGEg, “http://www.dgeg.pt - Estatísticas-Pedreiras-Produção Anual-Por Distrito e subsectores (2008-2012),” [Online]. [Acedido em Agosto 2014].
- [7] Norma Portuguesa NP-41 - *Tintas e Vernizes, Terminologia e Definições*, 1982.
- [8] A. P. Tintas, “<http://www.aptintas.pt/metodosEnsaio.aspx>,” [Online]. [Acedido em Outubro 2013].
- [9] P. M. N. C. Alua, *Optimização da opacidade de tintas aquosas*, Tese de Mestrado - Universidade Técnica de Lisboa, 2012.
- [10] A. P. Tintas, “<http://www.aptintas.pt/composicao.aspx>,” [Online]. [Acedido em Outubro 2013].
- [11] A. C. G. Carranquinha, *Implementação de Novos Métodos para Quantificação dos Constituintes de Tintas Aquosas*, Tese Mestrado - Universidade Técnica de Lisboa, 2011.
- [12] R. Talbert, “*Paint Technology Handbook*”, USA, CRC Press, 2008.
- [13] W. F. Dieter Stoye, “*Paints, Coatings and Solvents*”, 2ª edição, Alemanha, Wiley-VCH, 1998.
- [14] A. S. João Guerra Martins, *Tintas, Vernizes e Ceras - Materiais de Construção, 2ª Edição*, ISEP, Porto, 2005.
- [15] “www.fat.uerj.br”, Documento word - Resinas Poliméricas da Classe Poliacrílicas. [Online]. [Acedido em Agosto 2014].
- [16] A. A. Tracton, “*Coatings Technology Handbook*”, CRC Press, 2006.
- [17] A. A. Tracton, “*Coatings Materials and Surface Coatings*”, CRC Press, 2006.

- [18] F. Herraiz Martinez, M. Herraiz Martinez e J. J. Herraiz Martinez, "*Formulations and Method for Coloring Natural and/or Artificial Stones*". Espanha Patente EP 1 347 019 A1, 24 Setembro 2003.
- [19] H. Lee, "*Method and Composition for Coloring Stone*". Patente WO 2005019135 A1; <http://www.google.ru/patents/WO2005019135A1?cl=en>, 3 Março 2005.
- [20] M.J.AMARAL, *Lay-Out Equipamento Industrial*, 2013.
- [21] Perstorp, "<https://www.perstorp.com/>". Ficha do produto NX 795. [Online]. [Acedido em Agosto 2014].
- [22] Equi-Libra, "<http://www.equi-libra.net>," [Online]. Available: <http://www.equi-libra.net/node/88>. [Acedido em Julho 2014].
- [24] J. Y. Koleske, "*Paints and Coatings testing Manual*", Gardner, 1995.

Anexos

Anexo A - Ensaio de qualidade e ambientais realizados à brita colorida

A.1. Ensaio de resistência e qualidade

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

A.2. Ensaio de avaliação ambiental

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

Anexo B - Determinação da viscosidade de amostras líquidas

O procedimento para a determinação da viscosidade de amostras líquidas que se segue pertence ao Laboratório de Tecnologia do ISEP. Este foi o procedimento seguido para a determinação da viscosidade das tintas usando o viscosímetro de Brookfield que se representa na figura B.1



Figura B.1. Viscosímetro Brookfield usado na determinação da viscosidade

DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE DE AMOSTRAS LÍQUIDAS

1. OBJECTIVO

A presente norma tem como objectivo a determinação da viscosidade de um líquido.

2. DEFINIÇÕES

2.1 – Viscosidade – propriedade característica dos líquidos e gases reais e newtonianos que se caracteriza pela medida da resistência ao escoamento que um fluido oferece quando se encontra sujeito a um esforço tangencial.

3. RESUMO DO MÉTODO

A viscosidade pode ser determinada através da utilização de equipamentos específicos, neste caso, o Viscosímetro de Brookfield.

4. REAGENTES E MATERIAL

4.1 Gobelé de vidro

5. EQUIPAMENTOS

5.1 Viscosímetro de Brookfield

5.2 Spindles apropriados

5.3 Banho termostatzado (não disponível)

6. RECOLHA E CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS

Sem necessidade de cuidados especiais.

7. PROCEDIMENTO

7.1 Colocar a amostra num gobelé de tamanho apropriado de modo a garantir uma distância apropriada do spindle utilizado quer às paredes quer à base do gobelé;

7.2 Colocar o gobelé sob o viscosímetro e introduzir o spindle na amostra lentamente e de modo inclinado (45°) de modo a evitar a formação de bolhas de ar sobre o spindle;

7.3 Apertar o spindle ao viscosímetro;

7.4 Seleccionar no visor do viscosímetro o número do spindle utilizado e a velocidade de rotação;

7.5 Ligar a rotação do spindle e registar o valor da viscosidade indicada no visor. Verificar sempre a percentagem de torque indicada no visor que deverá ter um valor superior a 45.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ISSO 2555 – Plastics – Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions - Determination of apparent viscosity by the Brookfiel Test method

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL

CONFIDENCIAL