

As Formulações de Tintas Expressivas Através da História

Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z.*

Rev. Virtual Quim., 2012, 4 (1), 2-12. Data de publicação na Web: 5 de março de 2012

<http://www.uff.br/rvq>

The Expressive Ink Formulations Through History

Abstract: This manuscript describes the main technological developments and their impact on the preparations of paints. Initially, man used metal oxides and hydroxides to produce rock art, where colloquial scenes, such as hunting, fishing, fruits recollection, fighting and sex, were described. When civilization started up techniques were developed for the preparation of *Watercolor, Gouache, China ink and Tempera*, that together with new synthetic pigments have been the raw materials for all artistic production for millennia. Approximately in the XVth century the use of oils to prepare paints was the basis for renaissance art production. Finally, the petrochemical revolution in the XXth century changed the artistic market, with special contribution of the acrylic inks, which are now the mostly used by artists.

Keywords: Watercolor; Gouache; China ink; Tempera; Oil inks; acrylic inks.

Resumo

O artigo descreve os principais desenvolvimentos tecnológicos e seus reflexos na formulação de tintas para arte, conhecidas como tintas expressivas. Inicialmente o homem usou óxidos e hidróxidos de metais em pinturas rupestres relacionadas a atividades corriqueiras como a caça, pesca, coleta de frutos, guerras e sexo. Posteriormente, com as primeiras civilizações foram desenvolvidas as tintas *Aquarela, Guache, Nanquim e Tempera*, que em conjunto com novos pigmentos sintéticos foram a base da produção artística por milênios. No século XV, estudos com óleos vegetais proporcionaram o desenvolvimento das primeiras *Tintas a Óleo*, que ao serem assimiladas por pintores renascentistas foram importantes para a criação de grandes obras de arte. Com o desenvolvimento da petroquímica no século XX houve uma revolução no mercado de tintas, com o surgimento das *Tintas Acrílicas* que passaram a ser muito usadas por um grande número de artistas.

Palavras-chave: Aquarela; Guache; Nanquim; Tempera; Tintas a Óleo; Tintas Acrílicas.

* Universidade de Brasília, Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, P. Box. 4478, 70919-970, Brasília, DF, Brasil. INCT-Catálise.

✉ psuarez@unb.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20120002](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20120002)

As Formulações de Tintas Expressivas Através da História

Vinicius M. Mello, Paulo A. Z. Suarez*

Universidade de Brasília, Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, P. Box. 4478, 70919-970, Brasília, DF, Brasil. INCT-Catálise.

* psuarez@unb.br

Recebido em 4 de março de 2012. Aceito para publicação em 5 de março de 2012

1. O que são tintas?
2. A tinta na pré-história: as pinturas rupestres
3. A tinta e o surgimento da civilização: a contribuição dos egípcios e chineses
4. Os afrescos Greco-romanos e Bizantinos
5. O Renascimento e o desenvolvimento da tinta a óleo
6. O Século XX e a revolução das resinas sintéticas da indústria petroquímica
7. Qual será a tendência para o Século XXI?

1. O que são tintas?

Tinta é uma mistura que quando aplicada sobre uma superfície forma um filme, ou seja, uma fina camada de material que recobre a região onde foi depositada, conforme ilustrado na **Figura 1**. A

finalidade do uso de uma tinta sobre uma superfície pode ser a proteção dessa superfície ou o seu embelezamento. A tinta também pode ser usada como forma de expressão de ideias ou sentimentos, seja na impressão de um texto ou na criação de obras de arte.

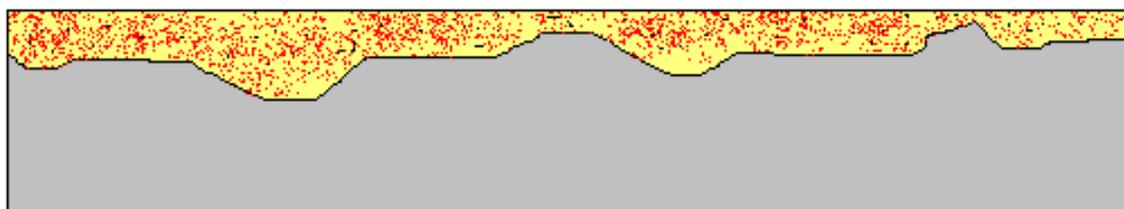


Figura 1. Recobrimento de uma superfície (em cinza) com tinta (veículo em amarelo-claro e pigmentos como pontos vermelhos)

Geralmente identificam-se diferentes compostos na composição de uma tinta, os quais têm funções específicas. O primeiro e mais importante é o veículo ou *binder*, que é o componente químico que irá gerar um filme sobre a superfície responsável por protegê-la, além de ser responsável por manter dispersos e

aglutinados os demais constituintes. Outros componentes importantes são os pigmentos e os corantes, cujas finalidades são fornecer cor à tinta. A diferença entre pigmentos e corantes se refere à solubilidade: enquanto os primeiros são sólidos insolúveis dispersos no veículo, os segundos são

compostos que permanecem dissolvidos nele. Opcionalmente, as tintas podem conter outros elementos, tais como os solventes, cargas e aditivos. Os solventes são usados para diminuir a viscosidade do material e facilitar a aplicação da tinta. As cargas são materiais que conferem características específicas à tinta, como, por exemplo, nanopartículas magnéticas que tornam aviões invisíveis a radares. Finalmente, os aditivos são compostos usados para auxiliar desde o processo de armazenamento até a formação do filme. Por exemplo, podem ser citados os biocidas, que auxiliam na preservação da tinta durante a sua estocagem, ou catalisadores que reduzem o tempo de formação do filme.¹

Os primeiros relatos do uso de tintas remontam a períodos anteriores há 30.000 anos, geralmente associadas a pinturas em paredes rochosas realizadas por sociedades nômades primitivas, as quais são chamadas de pinturas rupestres.² Até hoje não se sabe exatamente o objetivo dessas pinturas, sendo muito provavelmente uma simples expressão artística. Posteriormente, o homem passou a usar as tintas com a finalidade de proteção de superfícies. Existem diversas evidências que as civilizações antigas, como a dos fenícios, que começaram a proteger as suas embarcações feitas de madeira com tintas, aumentando a sua durabilidade e melhorando o seu desempenho. Com o passar do tempo, a tinta cada vez mais é usada como proteção de superfícies, do que, propriamente, como forma de expressão artística. Atualmente a indústria de tintas está praticamente voltada para a proteção e embelezamento de superfícies, sendo marginal a fatia de mercado destinada à arte.

Ao longo da história da humanidade, diferentes constituintes foram usados para a produção de tintas,

acompanhando o desenvolvimento cultural, científico e tecnológico da sociedade que as empregava. Uma história interessante é a evolução das tintas usadas pelo homem para se expressar artisticamente, conhecidas como **Tintas Expressivas**. Do uso de materiais disponíveis na natureza até sofisticados polímeros oriundos da petroquímica, diversas formulações foram utilizadas para a preparação de tintas.³ A seguir, é feito um relato histórico do desenvolvimento tecnológico na formulação de tintas voltadas para as artes.

2. A tinta na pré-história: as pinturas rupestres

Em praticamente todos os lugares onde ocorreram ocupações humanas pré-históricas é possível encontrar pinturas rupestres. Nem sempre essas pinturas encontraram condições que permitiram a sua conservação até os tempos atuais. No entanto, são vastas as ocorrências dessas pinturas que permaneceram preservadas até a atualidade. Nas mais antigas são representados animais e hábitos corriqueiros, tais como cenas de caça, de pesca, de guerra e de sexo. Em pinturas mais recentes, posteriores a 10 mil anos atrás, as pinturas começam a conter desenhos geométricos e de maior complexidade. No Brasil é possível encontrar arte rupestre de norte a sul do país, sendo as pinturas rupestres mais antigas encontradas no Parque Nacional da Serra da Capivara,⁴ que foram tombadas pela UNESCO como patrimônio histórico da humanidade, as quais são datadas em até 11.000 anos,⁴ como a mostrada na Figura 2.

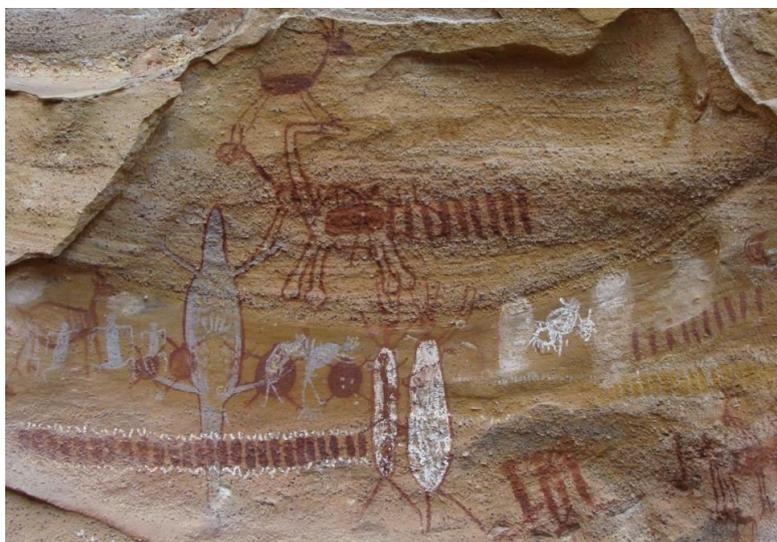


Figura 2. Pintura rupestre encontrada no Parque Nacional da Serra da Capivara

É difícil de precisar com exatidão a formulação das tintas utilizadas. Acredita-se que os nossos antepassados usassem como pigmentos partículas inorgânicas minerais finamente moídas. Por exemplo, para a coloração vermelha era usada a hematita (Fe_2O_3), para a coloração amarelo a Goethita [$\text{FeO}(\text{OH})$], para a coloração branca a caulinita [$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$] e para a coloração preta a Pírolusita (MnO_2).^{5,6} Para conseguir cores intermediárias, muitas vezes eram usadas misturas desses minerais, como a hematita e o caulim para atingir a cor cinza. Foram também encontradas pinturas que utilizavam pigmentos orgânicos para a coloração preta, tais como carvão vegetal ou mineral. É importante ressaltar que os pesquisadores não descartam o uso de corantes. No entanto, estes materiais, que serão discutidos mais adiante, se decompõem rapidamente, e não teriam chegado preservados até os dias atuais.¹ Já em relação ao veículo, não há um consenso sobre qual o material utilizado. Acredita-se que possam ter sido utilizadas seivas ou resinas de árvores ou arbustos; ceras, óleos ou gorduras de animais ou vegetais; gemas e/ou clara de ovos; ou até mesmo sangue, fezes ou urina de animais. No entanto, a natureza orgânica destes materiais não permitiu que chegassem aos nossos dias com integridade suficiente para uma determinação precisa de sua composição.²

3. A tinta e o surgimento da civilização: a contribuição dos egípcios e chineses

Somente após o estabelecimento de centros urbanos e o desenvolvimento das culturas antigas foi que as tintas sofreram novas modificações. Dentre as civilizações da antiguidade que mais contribuíram para o desenvolvimento das tintas podemos destacar a cultura Egípcia e a Chinesa, as quais desenvolveram de forma independente técnicas bastante similares. Tanto no Egito quanto na China, as tintas foram amplamente utilizadas para a realização de pinturas decorativas em templos, palácios ou tumbas, como a

ilustrada na Figura 3. Estes povos foram os primeiros a descobrir que os minerais podem mudar sua coloração ao serem calcinados, desenvolvendo assim os primeiros pigmentos sintéticos. Por exemplo, estes dois povos desenvolveram pigmentos sintéticos de cor azul. O Azul do Egito ($\text{CaCuSi}_2\text{O}_6$) foi obtido pela calcinação de uma mistura de sílica, óxidos de cobre e sais de cálcio. Já os chineses desenvolveram o Azul de Han ($\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$) a partir da calcinação de uma mistura de sílica, óxidos de cobre e sais de bário.⁸ Outros pigmentos encontrados foram a hematita para o vermelho, uma mistura de hematita e calcita (CaCO_3) para a cor rosa, o ouropigmento (As_2S_3) no caso do amarelo e carvão como pigmento preto. A cor laranja foi preparada misturando-se hematita com ouropigmento ou, então, usando massicote e litargírio (PbO ortorrômbico e tetragonal, respectivamente).⁹

Ambos os povos utilizavam como veículo a goma arábica ou a gema ou a clara de ovo. A goma arábica é uma resina obtida de árvores das espécies das acácias. É uma mistura de polissacarídeos (polímero da sacarose com outros açúcares) e glicoproteínas. A clara do ovo é constituída praticamente por água e proteínas conhecidas como albuminas, enquanto que a gema de ovo é constituída por proteínas (15 %), gorduras (35 %), água e diversos nutrientes em pequenas quantidades. A mistura de pigmentos com goma arábica é conhecida como **aquarela**, ou como **guache** dependendo das proporções entre veículo, solvente e pigmento. Já no caso do uso de clara ou da gema de ovo, a tinta é conhecida como **têmpera**.³

Outro exemplo do desenvolvimento tecnológico ocorrido nas culturas egípcia e chinesa foi a obtenção do que hoje chamamos tinta **nanquim**. Esta tinta foi desenvolvida inicialmente através da dispersão de partículas de carbono em água. Hoje em dia o nanquim é preparado com nanopartículas de carbono esféricas, conhecidas como negro de fumo, que serão discutidas mais a frente. Para se evitar a agregação das partículas de carbono e estabilizar a suspensão era utilizada a goma arábica.³



Figura 3. Pintura em templo no Vale dos Reis, Egito

4. Os afrescos Greco-romanos e Bizantinos

Os gregos e romanos herdaram as tradições de produção de tintas dos egípcios. No entanto, a técnica de misturar pigmento com proteínas, principalmente derivadas de ovos, atingiu o seu maior desenvolvimento técnico com estes povos. Esta tinta permitiu a estes povos desenvolverem técnicas artísticas inovadoras, como a noção de perspectiva que até então não existia. Infelizmente, o clima úmido do mediterrâneo favoreceu a proliferação de micro-organismos, que acabaram por impedir que essas obras de arte fossem conservadas e chegassem até os dias atuais.

Outra técnica muito usada neste período foi o **afresco**. Diferentemente da têmpera, esta técnica não utiliza um veículo orgânico, o que permitiu que imponentes obras de decoração de murais chegassem até os dias atuais, como os afrescos do palácio de Knossos na Ilha de Creta, Grécia. A diferença entre a têmpera e o afresco, é que o segundo utiliza como veículo uma espécie de argamassa de constituição inorgânica para dispersar os pigmentos. A principal tecnologia usada para a obtenção de argamassa foi misturar cal (CaO obtido pela calcinação de CaCO_3), areia (principalmente SiO_2) e água. Então, com esta argamassa ainda fresca eram misturados os pigmentos, essencialmente os mesmos usados pelos egípcios, e o produto aplicado diretamente sobre paredes, colunas, estátuas, etc. A evaporação da água gerava uma camada dura que guardava a coloração,

muitas das quais chegaram a atualidade em bom estado de conservação.³

Além disso, esses povos também desenvolveram técnicas de uso de corantes, principalmente para tingir tecidos. Por exemplo, os romanos se tornaram exímios extratores de corantes de cor púrpura provenientes de moluscos do mediterrâneo. Deve-se destacar que esta técnica havia sido exaustivamente usada pelos fenícios, entretanto foram os romanos que aprimoraram tanto a técnica de criação em cativeiro dos moluscos como a extração e preparação do corante. Este processo é realizado pela coleta de uma secreção branca de moluscos como o *Murex brandaris* e o *Purpura haemostoma*. Após secagem ao sol, a cor púrpura aparecia, sendo o corante conhecido como púrpura Imperial.¹⁰ A tecnologia de produção do Púrpura Imperial foi guardada em segredo durante centenas de anos, tendo o Imperador Romano Nero decretado pena de morte para pessoas que a utilizavam sem a devida autorização. Com a queda de Constantinopla, hoje Istambul, a capital da Turquia, o segredo desta técnica foi perdido, intrigando historiadores durante séculos, sendo redescoberto, somente em 1998, pelo cientista inglês John Edmonds.¹¹ Outro exemplo de emprego pelos Romanos de corante foi a utilização do Anil do Índigo, importado da Índia por comerciantes árabes. Basicamente, era obtido de plantas do gênero *Indigofera*. O extrato possuía o composto químico indoxil, que ao ser oxidado pelo oxigênio provocava a dimerização desta molécula com a formação do índigo. Este pigmento foi um dos principais produtos das grandes navegações, passando a ser obtido de forma sintética somente em 1903. O desenvolvimento

do processo industrial de síntese do índigo pelos químicos da companhia Farbwerke Hoechst¹² é considerado por muitos historiadores como o primeiro projeto de *big-science*. Quimicamente o Índigo e o Púrpura Imperial são muito semelhantes, diferenciando-se apenas pela presença de um átomo de bromo na estrutura do último, conforme ilustrado na Figura 4.

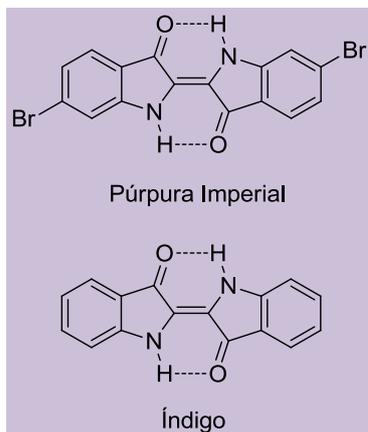


Figura 4. Estruturas químicas dos corantes Púrpura Imperial e Índigo

Após a queda de Roma, houve uma estagnação no desenvolvimento de tecnologias para a produção de tintas. Durante toda a Idade Média a têmpera e o afresco dominaram a arte, com maior destaque para as pinturas desenvolvidas no império bizantino, como o painel da Catedral Bizantina de Santa Sofia (**Figura 5**).



Figura 5. Painel da catedral bizantina de Santa Sofia

5. O Renascimento e o desenvolvimento da tinta a óleo

Esta estagnação que se seguiu a queda do Império Romano perdurou até o início do Renascimento. A primeira inovação na área de tintas surge com os primeiros relatos da utilização de óleos vegetais na produção de vernizes e tintas, os quais substituíam as proteínas como veículo. Esta descoberta é geralmente atribuída aos irmãos Hubert (1366-1426) e a Jan Van Eyck (1390-1441), os quais difundiram a técnica. Porém, não há consenso sobre esta descoberta.¹³ Para a formulação da chamada **Tinta a Óleo**, fazia-se a dispersão dos pigmentos em óleo vegetal e se usava como solvente um extrato de pinheiros conhecida como terebentina. Deve-se destacar que a tinta a óleo conviveu muito tempo com têmpera, porém suas qualidades superiores fizeram com que se estabelecesse como o principal veículo para a produção de tintas no Renascimento europeu, como na obra de Leonardo da Vinci, reproduzida na **Figura 6**. Este novo material proporcionou uma excelente estabilidade química frente à umidade e demais intempéries, e melhorou a qualidade das pinturas obtidas.



Figura 6. A Monalisa de Leonardo da Vinci

Os manuscritos originais sugeriam o uso do óleo da semente do linho (*Linum usitatissimum*), hoje conhecida como linhaça, ou de cânhamo (*Cannabis ruderalis*). O processo consistia no aquecimento do óleo por vários dias na presença de $ZnSO_4$ em contato com o ar. Durante este processo, o óleo tornava-se pastoso, sendo diluído em terebentina e, então, misturados os pigmentos.

O processo químico envolvido é bastante complexo. Os óleos vegetais são constituídos em sua maioria de ésteres de ácidos graxos de cadeia longa com glicerina, onde os ácidos graxos podem conter

quantidades variadas de ligações duplas.¹⁴ Com o aquecimento ao ar ocorre um processo de polimerização oxidativa do óleo. Neste processo, as ligações duplas presentes nas cadeias dos triacilglicerídeos polimerizam em contato com o oxigênio atmosférico.^{15,16} Hoje se sabe que a necessidade de uso de sulfato de zinco era, na realidade, devido à presença de manganês como impureza, a qual agia como catalisador.³

O mecanismo de polimerização é bastante complexo, mas se sabe que envolve uma etapa de formação e decomposição de hidroperóxidos e outra envolvendo a formação das ligações inter cruzadas, em que ocorre a polimerização propriamente dita.¹⁷

Inicialmente há um período de indução em que se consomem os antioxidantes naturais presentes no óleo. A etapa de formação e decomposição de hidroperóxidos inicia-se com a abstração de hidrogênios radiculares presentes nos carbonos sp^3 entre ligações duplas. A maior quantidade de ligações duplas na cadeia carbônica possibilita uma concentração maior de radicais, além de estabilizar melhor o radical devido à presença do efeito de ressonância. O radical reage com oxigênio presente no ar, iniciando assim a etapa de oxidação em que há a formação de hidroperóxidos.^{18,19} As reações da primeira etapa podem ser observadas na **Figura 7**.

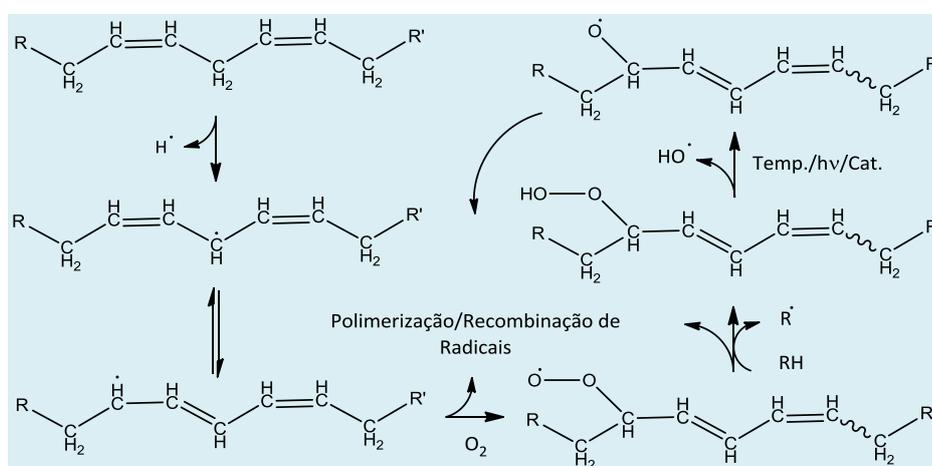


Figura 7. Esquema das etapas de formação dos hidroperóxidos

A reação de abstração do hidrogênio bisalílico ocorre devido a baixa energia de dissociação da ligação C-H, que encontra-se próxima a $313 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, energia muito mais baixa do que a necessária para a abstração de H de outras ligações C-H sp^3 . As formações dos peróxidos ocorrem preferencialmente nos carbonos das adjacentes, o ataque é preferencial nestas posições devido à formação de duas ligações duplas conjugadas, que tendem a reduzir a energia do sistema.

Os hidroperóxidos podem sofrer decomposição seguindo dois caminhos diferentes. O primeiro

caminhos está relacionado com a decomposição homolítica, gerando a possibilidade de formação de diversos grupos funcionais, como aldeídos, éteres, cetonas, alcoóis e peróxidos (C-O-O-C). Entretanto, os peróxidos se decompõem rapidamente formando novos radicais. O segundo mecanismo está relacionado com a oxidação induzida da cadeia, formando ácidos graxos como resultado da clivagem da cadeia carbônica.²⁰ Esta reação ocorre geralmente a baixas temperaturas. Ambos os mecanismos de decomposição dos hidroperóxidos podem ser observados na **Figura 8**.

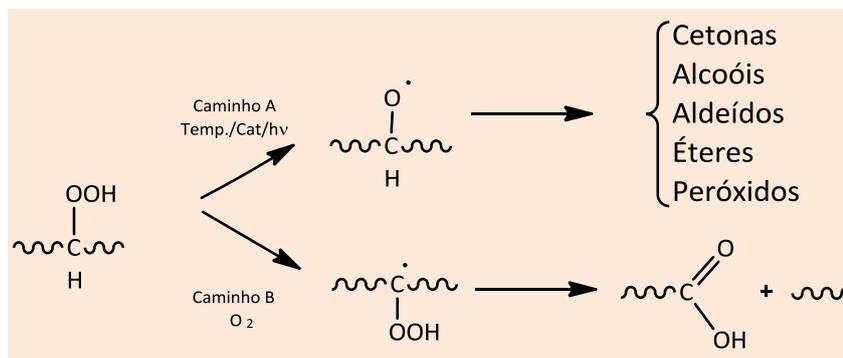


Figura 8. Caminhos de decomposição dos hidroperóxidos

A reação de polimerização propriamente dita ou terminação é a etapa final do processo, na qual ocorre um aumento da cadeia e, conseqüentemente, do peso molecular através da formação de uma rede tridimensional. Nessa etapa ocorre a recombinação dos radicais complexos formados em toda a etapa de oxidação. Esse processo é o responsável pelo endurecimento da resina (ver Figura 9). Catalisadores também podem ser aplicados para aumentar a velocidade nessa etapa do processo.^{14,18}

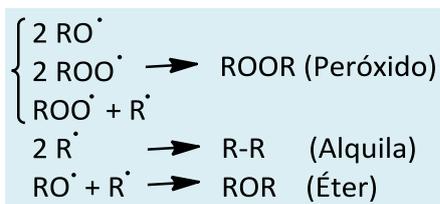


Figura 9. Etapa de polimerização propriamente dita, formação de peróxidos, alquila e grupos éter

Para que a formação da película ocorra no tempo desejado geralmente são utilizados catalisadores nos óleos, os quais são geralmente compostos de metais de transição como o cobalto e o manganês, e podem ser considerados como aditivos. Em muitos casos, utilizam-se catalisadores ativos na primeira etapa e ativos na segunda etapa da polimerização.^{14,21}

O solvente usado desde os primórdios para a tinta óleo é terebentina, que é uma mistura de hidrocarbonetos obtida pela destilação de resinas de pinheiros. Os hidrocarbonetos são essencialmente uma mistura de terpenos (oligômeros do isopreno) com composição variável de acordo com a espécie de pinheiro, sendo o principal componente o pineno. Estes terpenos podem evaporar ou simplesmente participarem do processo de polimerização oxidativa, sendo incorporados total ou parcialmente no polímero formado.

6. O Século XX e a revolução das resinas sintéticas da indústria petroquímica

A revolução industrial ocorrida no Século XIX trouxe consigo um gradual abandono do uso de derivados da biomassa em todas as áreas, havendo uma substituição por insumos fósseis de carbono (carvão mineral, petróleo e gás natural). Baseadas no florescimento das áreas de química, física e engenharias, novos materiais com propriedades superiores as já existentes começaram a ser sintetizados e produzidos utilizando carbono fóssil. Com a virada para o Século XX a indústria do petróleo e a petroquímica se difundiram rapidamente. Derivados do petróleo começam a ser desenvolvidos com características únicas e preços baixos, e como consequência começam rapidamente a substituir os derivados de biomassa. Obviamente, o setor de tintas não ficou imune a este processo, havendo uma invasão no mercado de tintas expressivas que utilizam como veículos novas resinas sintéticas e como solventes compostos derivados de petróleo.

O início do uso de produtos sintéticos na área de tintas tem como marco inicial a síntese de um corante, em 1856, por William Henry Perkin, que é apontado como o grande incentivador de novas pesquisas por demonstrar a possibilidade de fabricação de novos materiais. Este pesquisador, tentando produzir a quinina a partir da oxidação da alitoluidina ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}$) conseguiu obter um corante de cor púrpura, conhecido por púrpura de anilina, o qual passou rapidamente a ser produzido em larga escala. A partir dessa descoberta novas pesquisas passaram a ser desenvolvidas para a substituição dos pigmentos a base de metais pesados de alta toxicidade, tais como o Vermelho de Chumbo (Pb_3O_4), Cinábrio (HgS), Amarelo de Nápoles [$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$] e o Branco de Prata ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$). Deve-se salientar que a presença desses metais pesados nos pigmentos fazia com que profissionais relacionados com a pintura

apresentassem elevada incidência de doenças crônicas. Por exemplo, em 1920 foi possível viabilizar a produção industrial do Branco de Titânio (TiO_2), que por sua baixa toxicidade e sua reflexão da luz superior, conseguiu substituir o Branco de Prata. Outro exemplo é a cor preta, que até então era obtida do carvão, passou a ser produzida sinteticamente a partir de 1870 através da combustão parcial de compostos orgânicos como o acetileno (C_2H_2) e o metano (CH_4). Assim surgiu o Negro de Fumo, que é constituído por nanoesferas de estruturas coloidais de carbono, sendo comercializados cerca de 50 tipos diferentes de negro de fumo classificados a partir do diâmetro das partículas (variações entre 5 e 500 nm).²² Hoje em dia, uma base de dados da *Society of Dyers and Colourists*, que começou a ser organizada em 1925, tem catalogado mais de 78 mil compostos químicos diferentes, com aplicações como pigmentos ou corantes.

Já no caso dos veículos das tintas, a grande transformação começou em 1907 quando Baekeland desenvolveu uma grande variedade de resinas fenólicas. Estas resinas, quando comparadas com materiais derivados da biomassa, apresentavam maior resistência frente à água e à álcalis, redução do tempo de secagem e uma dureza superior, o que

levou a sua rápida difusão no mercado. Os anos posteriores geraram novas opções de veículos com propriedades não pensadas até o início do século XX, que começaram a ser usados em formulações de tintas com características específicas. Assim, surgiram as tintas usando como veículo resinas epóxi, acrílicas, alquídicas, vinílicas, celulósicas, poliuretanas, poliésteres, poliamidas, silicones, perfluorados, etc.¹ No entanto, a maioria dessas tintas se restringe ao mercado de revestimentos de superfícies, principalmente no ramo de tintas imobiliárias e tintas veiculares.

Em relação às tintas expressivas, a grande contribuição da indústria de petroquímica é sem dúvida alguma os polímeros à base de ácidos acrílicos ou seus derivados acrilatos, conhecidas como **Tintas Acrílicas**. A grande vantagem desta classe de tintas é manter as cores originais depois de seca, o que não acontece com a aquarela ou a têmpera. Além disso, ela apresenta uma durabilidade similar à tinta a óleo, com a vantagem de ter uma secagem muito mais rápida do que esta última e de usar água como solvente, sendo de baixa toxicidade.³ Na **Figura 10** aparece a reprodução de uma obra de arte feita com tinta acrílica.



Figura 10. Pintura feita à base de tinta acrílica sobre tela do artista plástico brasileiro Adir Sodré

O ácido acrílico e o ácido metacrílico, assim como seus derivados, podem ser obtidos seguindo diversos protocolos. Industrialmente, a rota preferida é a oxidação do propileno ou outras olefinas. Neste processo, a reação é feita em uma única etapa passando-se uma mistura da olefina (10 %), ar (50 %) e vapor de água (40 %) por um leito fixo de catalisador de cobalto e molibdênio a alta

temperatura (400 a 500 °C). Na Figura 11 é ilustrado o esquema de produção industrial do ácido acrílico, que é feito a partir do propeno, tendo a acroleína como intermediário de reação. Já os acrilatos de metila e etila, assim como os metacrilatos de etila e metila, podem ser obtidos através da esterificação dos respectivos ácidos com metanol e etanol.¹

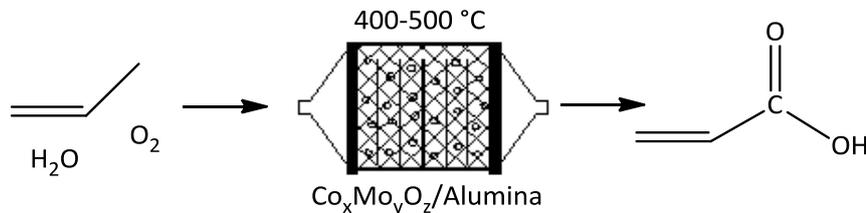


Figura 11. Esquema do processo industrial de produção do ácido acrílico

A partir de ácido acrílico ou metacrílicos, ou de seus ésteres, realiza-se uma polimerização para a obtenção das resinas acrílicas. Esta polimerização é feita a uma temperatura variando entre 90 a 110 °C por via radicalar, usando peróxidos (usualmente peróxido de benzoíla) como iniciadores, e tolueno ou cetonas como solventes. Pode ser utilizado um copolímero de metacrilato de metila com o acrilato de butila, pois o segundo atribui uma boa flexibilidade e evita o trincamento da tinta, fato que pode ocorrer quando se utiliza somente o poli(metacrilato de metila).¹

tintas, e, conseqüentemente, o de tintas expressivas, venha ao encontro dessa tendência.

De fato, já é possível encontrar na literatura relatos de contribuições tanto na academia quanto na indústria visando o desenvolvimento de processos para produção de solventes e veículos de tintas derivados de biomassa. Um exemplo são tintas para impressão feitas a base de uma resina produzida por óleos vegetais virgens²⁴ ou residuais,²⁵ a qual já começam a ser usadas para imprimir jornais e revistas. Outro exemplo promissor está relacionado com projetos de multinacionais para instalação no Brasil de unidades para produção de acetato de etila, importante solvente na indústria de tintas, e outros insumos a partir de álcool de cana de açúcar.²⁶

7. Qual será a tendência para o Século XXI?

Hoje em dia todas as tintas desenvolvidas ao longo da história da humanidade são usadas pelos artistas plásticos de acordo com as suas necessidades de expressão artística. Após muita experimentação e estudos relacionados ao desempenho das infinitas formulações já testadas, fica muito difícil de precisar o que poderá acontecer nas próximas décadas para inovar o mercado de tintas expressivas. No entanto, verifica-se a partir da década de 1990 uma tendência tanto na academia quanto na indústria em se desenvolver processos tecnológicos utilizando recursos renováveis, principalmente oriundos da biomassa. Essa busca por tecnologias que substituam as matérias-primas de origem fóssil está acontecendo em todas as áreas da indústria, de combustíveis a polímeros. Assim, é possível supor que o mercado de

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelas bolsas de pesquisa e à Embrapa pelo apoio financeiro dado a pesquisas em tintas a partir de óleos vegetais.

Referências Bibliográficas

¹ Fazenda, J. M. R.; *Tintas: Ciência e Tecnologia*, São Paulo: Editora Blucher, 4ª Ed., 2009.

² Pessis, A. M.; Guidon, N. *Adoranten* **2009**, *1*, 49. [\[Link\]](#)

³ Hofmann, G. T.; Castro, R. A. C.; Oliveira, D.; *Materiais em Artes - Manual para a manufatura e Rev. Virtual Quim.* |Vol 4| |No. 1| |2-12|

prática. Secretaria de Estado de Cultura do DF, Fundo da Arte e da Cultura: Brasília, 2007.

⁴ Pessis, A. M.; *Imagens da pré-história: Parque Nacional Serra da Capivara*, FUMDHAM/Petrobrás: São Paulo, 2003.

⁵ Guidon, N.; Pessis, A. M.; Parenti, F.; Guérin, C.; Peyre, E.; Santos, G. M. *Athena Rev.* **2002**, 3, 42. [Link]

⁶ Chalmin, E.; Menu, M.; Vignaud, C. *Meas. Sci. Technol.* **2003**, 14, 1590. [CrossRef]

⁷ Gaspar, M.; *A arte rupestre no Brasil*, Jorge Zahar Ed.: Rio de Janeiro, 2003.

⁸ Berke, H. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 15. [CrossRef]

⁹ Riederer, J. *Archaeometry* **1974**, 16, 102. [CrossRef]

¹⁰ McGovern, P. E.; Michel, R. H. *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1514A. [CrossRef]

¹¹ Edmonds, J.; *Historic Dye Series*, 2000No 7, ISBN 0 9534133 65, 41. Disponível em: <<http://www.imperial-purple.com/dyes7.html>>. Acesso em: 5 março 2012.

¹² Bäumlér, E.; *Um Século de Química*, Econ-Verlag, Düsseldorf, R. F. A, Tradução de Guenther Petersen, 1963.

¹³ Cennini, D. C.; *The Craftsman's Handbook: The Italian "Il Libro Dell Arte"*, 1960. [Link]

¹⁴ Gunstone, F.; *Fatty acid & lipid chemistry*, Chapman & Hall: New York, 1996.

¹⁵ Swern, O.; *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*. 1, John Wiley & Sons: New York, 4a. ed., 2005.

¹⁶ Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Meneghetti, M. R.; Wolf, C. R. *Quim. Nova* **2007**, 30, 667. [CrossRef]

¹⁷ Mallegol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J. L. *Prog. Org. Coat.* **2000**, 39, 107. [CrossRef]

¹⁸ Buono, F. J.; Feldman, M. L, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3a. Ed., John Wiley: New York, 1978.

¹⁹ Muizebelt, W. J.; Hubert, J. C.; Venderbosh, R. A. M. *Prog. Org. Coat.* **1994**, 24, 263. [CrossRef]

²⁰ Tuman, S. J.; Chamberlain, D.; Scholsky, K. M.; Soucek, M. D. *Prog. Org. Coat.* **1996**, 28, 251. [CrossRef]

²¹ Middlemiss, R. G.; Olszanski, D. J. *Am. Paint Coating J.* **1993**, 78, 35. [Link]

²² Atkins, J. H. *Carbon* **1965**, 3, 299. [CrossRef]

²³ Solomon, D. H. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1968**, 6, 253. [CrossRef]

²⁴ Erhan, S. Z.; Bagby, M. J. *Am. Oil Chem. Soc.* **1991**, 68, 635. [CrossRef]

²⁵ Panizzi, M. C. C.; Mandarino, J. M. G.; Suarez, P. A. Z.; Mello, V. M.; de Oliveira, G. V.; "Processo de Polimerização Térmica de Óleos e Gorduras". Nº Provisório INPI: 012110000484, Depósito 17/06/2011.

²⁶ Sítio da Brasil@gro. Disponível em: <http://www.brasilagro.com.br/index.php?noticias/vi_sualizar_impressao/12/41713>. Acesso em: 2 março 2012.