



AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE SURFACTANTES COPOLIMERIZÁVEIS USADOS NA POLIMERIZAÇÃO DE UMA DISPERSÃO ACRÍLICA NA EXTRAÇÃO DE SOLÚVEIS DE TINTAS IMOBILIÁRIAS

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF COPOLYMERIZABLE SURFACTANTS USED IN THE POLYMERIZATION OF AN ACRYLIC DISPERSION IN THE EXTRACTION OF SOLUBLES FROM REAL ESTATE PAINTS

Danieli Franciscato Paggi Vieira, i
Clodoaldo Lazareti, ii

Data de submissão: (dia/mês/ano) Data de aprovação: (dia/mês/ano)

RESUMO

A extração de solúveis é um problema comumente encontrado em tintas arquitetônicas (também conhecida como tinta imobiliária ou tinta para parede) à base de água, principalmente em cores acentuadas. A extração de solúveis pode ser definida como o manchamento do filme de tinta pela ação da água, que extrai componentes solúveis e causa gradientes de cor, tonalidade e brilho no caminho percorrido pela água. A dispersão polimérica (conhecida no meio técnico como emulsão) é o principal componente das tintas imobiliárias base água, responsável por algumas propriedades do filme seco como a sensibilidade à água. O uso de surfactantes copolimerizáveis na preparação da emulsão pode contribuir positivamente para diminuir este defeito. O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo de caso para avaliar a influência de diferentes surfactantes utilizados em dispersões acrílicas na resistência à extração das tintas que utilizam estas dispersões. Para este estudo utilizaram-se tintas foscas de PVC médio, na cor azul intenso. Dentre os principais resultados encontrados nas dispersões, destacam-se a sensibilidade à água e a extração de solúveis das tintas, conforme a norma ASTM D7190 - 10(2015). Cabe ressaltar ainda que o uso de dispersões poliméricas contendo surfactantes copolimerizáveis não diminuiu a extração de solúveis nas tintas testadas. Conclui-se que o trabalho atendeu o objetivo proposto e mostrou que, apesar da dispersão ser um fator importante, para que a tinta tenha resistência à água, existem muitos outros componentes hidrofílicos na formulação da tinta que podem ainda colaborar para o manchamento.

Palavras chave: Dispersões poliméricas. Tintas decorativas. Extração de solúveis.

ABSTRACT

Soluble leaching (also known as surfactant leaching) is a common issue in water based decorative paints (architectural, wall paints), especially in heavily tinted colors. Soluble leaching can be defined as staining in the paint film caused by water, which extracts soluble components and causes color gradients, shade and gloss in the water path. The polymer dispersion (known in the technical media as emulsion) is the main component of water

based decorative paints, responsible for some dry film properties such as water sensitivity. The use of copolymerizable surfactants in emulsion preparation can positively contribute to decrease this effect. The objective of this work was to analyze the influence of different surfactant used in acrylic dispersions in resistance to soluble leaching in paints. For this study, medium PVC paints, tinted in intense blue, were used. The main results found in dispersions, are water sensitivity and soluble leaching in paints, according to ASTM D7190 – 10 (2015). It is worth mentioning that the use of polymer dispersion with copolymerizable surfactants does not decrease the leaching of the paints tested. One can conclude that the work presented has achieved the objective proposed and showed that, despite of the dispersion being an important factor, in order to the paint have water resistance, there are other hydrophilic components in paint formulation which can collaborate to staining.

Key accounts: Polymeric dispersions. Decorative paints. Soluble leaching.

1 INTRODUÇÃO

O trabalho teve como tema a avaliação de tintas imobiliárias, tendo como objeto de estudo, as dispersões poliméricas acrílicas para tintas.

Entre os principais motivos que justificaram a viabilidade do estudo realizado foram o amplo conhecimento do processo pelos produtores de tintas, a facilidade na obtenção de matérias primas, a facilidade de aplicação na indústria de tintas, a diminuição da frequência de pintura, a possibilidade de melhorar a estética, o desempenho do produto e o interesse em entender um fenômeno de manchamento observado em tintas de diversos fornecedores do mercado.

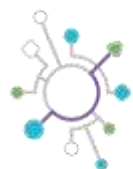
A dispersão polimérica é o principal componente das tintas imobiliárias base água, sendo esta responsável pela formação de filme e pelas propriedades do filme seco como resistência à água, resistência mecânica e química, comportamento mecânico, adesão e tempo de secagem. Desta forma, para entender a resistência à água e à extração de solúveis de uma tinta, é necessário estudar o polímero. Extração de solúveis é um problema de manchamento da superfície da tinta pela água, a qual extrai compostos solúveis e dá origem a diferenças de cor, tonalidade e brilho no caminho percorrido pela água.

A pesquisa em questão é relevante, pois o problema de extração de solúveis é muito comum em tintas imobiliárias e representa uma grande porcentagem de reclamações dos consumidores. O uso de diferentes surfactantes na preparação da emulsão pode contribuir positivamente para diminuir este defeito.

Para a execução do trabalho problematizou-se: qual a influência dos surfactantes utilizados na síntese da dispersão polimérica na resistência à extração de solúveis da tinta? Como solução do problema adotou-se como hipótese analisar variações de dispersões poliméricas, contendo ou não surfactantes copolimerizáveis (capazes de se ligarem covalentemente à cadeia do polímero). Acredita-se que o fato dos surfactantes estarem ligados covalentemente ao polímero, evita sua migração para superfície e assim diminui a extração de solúveis da tinta.

1.2 Objetivo

Estudar a influência de diferentes surfactantes em dispersões acrílicas e avaliar o efeito na resistência a extração das tintas que utilizam estas dispersões.



2 REVISÃO DE LITERATURA

Polímeros são macromoléculas (moléculas de alta massa molar) constituídas de unidades repetitivas denominadas monômeros, unidas entre si por ligações covalentes (FAZENDA, 2009).

2.2 Polímeros de emulsão

Quando se trata de polímeros obtidos por emulsão define-se que Polimerização em emulsão é o processo no qual são obtidas as dispersões poliméricas utilizadas em tintas e vernizes base água (WANG, 1994). A definição IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry – União Internacional de Química Pura e Aplicada) para este processo é: polimerização no qual o(s) monômero(s), iniciador, meio de dispersão e possivelmente estabilizador colóide constituem inicialmente um sistema não-homogêneo resultando em partículas de dimensões coloidais contendo o polímero formado.

A polimerização em emulsão envolve a reação de radicais livres com moléculas de monômero relativamente hidrofóbicas dentro de partículas submicron de polímero dispersas em uma fase contínua aquosa (CHERN, 2008). Já os colóides são misturas heterogêneas de pelo menos duas fases diferentes, sendo uma delas a fase dispersa, composta por finas partículas insolúveis com tamanho entre 1 e 100 nm e outra fase, chamada meio de dispersão (PRISMA, 20010).

2.3 Surfactantes

De forma geral o papel dos surfactantes como “requeridos para estabilizar o Sistema coloidal; caso contrário, as partículas de látex nucleadas durante os estágios iniciais da polimerização podem apresentar coagulação significativa a fim de reduzir sua energia livre interfacial” (FAZENDA, 2009).

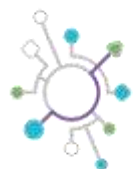
Demais funções dos surfactantes na polimerização em emulsão, segundo Prisma (2010), são:

- Estabilizar gotas de monômero em forma de emulsão;
- Solubilizar monômeros dentro das micelas de surfactantes;
- Estabilizar as partículas de látex formadas assim como partículas em crescimento durante a polimerização;
- Solubilizar o polímero;
- Servir como sítio para nucleação de partículas e,
- Agir como agentes de transferência de cadeia ou retardadores.

Lovell e El-Hasser (1997) ainda citam que os surfactantes são quem determinam a dimensão e a distribuição do tamanho das partículas formadas durante a polimerização. Já a estabilidade proporcionada pelos surfactantes é mantida durante o armazenamento e transporte do produto final (OLIVEIRA e MEI, 2009).

Pode-se observar o grau de importância destas substâncias (surfactantes) no processo de polimerização em emulsão e na escolha delas pode influenciar tanto na realização do processo em si (por exemplo estabilidade do processo, formação de resíduos) como o polímero final (por exemplo: tamanho de partícula).

Os surfactantes podem ser aniônicos e catiônicos. Os aniônicos, de acordo com Odian (2004), os mais utilizados na polimerização em emulsão. São constituídos por ácidos graxos como estearato, laurato e palmitato, assim como sulfonatos, sulfatos e sulfossuccinatos (ODIAN,



2004). São responsáveis por promover repulsão eletrostática entre as partículas ao criar ao redor da partícula, uma camada eletricamente carregada (OLIVEIRA, 2009).

Já os surfactantes catiônicos não são usualmente empregados na polimerização em emulsão por alguns motivos: alto custo comparado aos não-iônicos, ação emulsificante ineficiente, efeitos adversos na decomposição do iniciador e falta de compatibilidade com surfactantes aniônicos. (ODIAN, 2004). São exemplos de surfactantes catiônicos: sais de longas cadeias de aminas, polimaninas e seus sais, sais de amônio quarternários, cadeias de aminas polioxietilenadas, entre outros (OLIVEIRA e MEI, 2009).

2.4 Surfactantes copolimerizáveis

Os surfactantes copolimerizáveis são surfactantes que são covalentemente ligados às cadeias poliméricas sendo que para produção de dispersões poliméricas, é necessário o uso de surfactantes, porém estas moléculas, graças a sua cadeia hidrofílica, são solúveis em água e se movimentam através do filme, formando domínios. Oliveira e Mei (2009) ainda enaltece que efeitos indesejados como transporte de água através dos filmes são oriundos de canais hidrofílicos visto que os surfactantes permaneceram na superfície do filme. Existe uma tendência de migração das moléculas do surfactante para a interface “filme-ar”.

Os surfactantes copolimerizáveis ou reativos, aparecem como uma solução para problemas relacionados à sensibilidade à água, como extração de solúveis. Pelo fato de estarem ligados covalentemente à cadeia polimérica, não migram para superfície (OLIVEIRA e MEI, 2009).

2.5 Tintas

Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido que, ao sofrer um processo de cura quando estendida em uma película fina, forma um filme opaco e aderente ao substrato. Esse filme tem a finalidade de proteger e embelezar as superfícies (FAZENDA, 2009).

Entretanto, a definição não abrange as tintas em pó, pois é definida como composição líquida. Uma definição mais sucinta e geral é apresentada descrita como “uma tinta pode ser transcrita como um filme ou camada ou película capaz de dar proteção, promover sinalização, capacidade de iluminar, ou, ainda, de embelezar o substrato em que a mesma é aplicada. Formalmente então, é um composto polimérico é formado por vários elementos ou substratos tais como resina, pigmentos, cargas, solvente e aditivos (NASCIMENTO, 2013).

2.6 Dispersões poliméricas

A dispersão polimérica é o principal componente das tintas imobiliárias base água. É responsável pela formação de filme e pelas propriedades do filme seco como resistência à água, mecânica e química, entre outros (CHERN, 2008).

Desta forma, para entender a resistência à água e à extração de solúveis de uma tinta, é necessário estudar o polímero. Silvano, (2019) ressalta que a extração de solúveis é um problema de manchamento da superfície da tinta pela água, a qual extrai compostos solúveis e dá origem a diferenças de cor, tonalidade e brilho no caminho percorrido pela água. Os surfactantes, compostos hidrofílicos, podem contribuir para este problema. Surfactantes copolimerizáveis, por ficarem presos à cadeia poliméricas, evitam a migração para superfície da tinta, tornando-a menos sensível ao manchamento.

3 METODOLOGIA

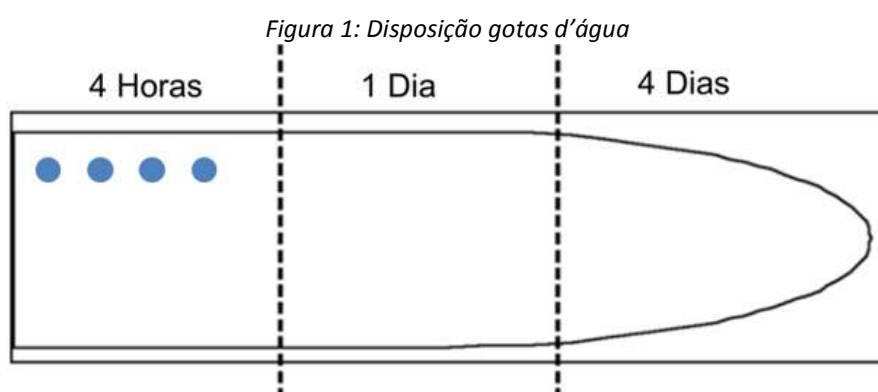
As emulsões deste trabalho utilizaram 4% em massa de surfactantes sobre total de monômeros (em ativos), sendo 33% de surfactante aniônico e 67% de surfactante não-iônico etoxilado.

O surfactante aniônico foi o mesmo para as quatro dispersões poliméricas. Os surfactantes não-iônicos utilizados foram:

- **Dispersão "A"** – 10 mols de EO ¹
- **Dispersão "B"** - 11 mols de EO (contra-tipo copolimerizável)
- **Dispersão "C"** - 33 mols de EO
- **Dispersão "D"** - 26 mols de EO (contra-tipo copolimerizável)

Os filmes poliméricos foram submetidos a um teste de imersão em água. As dispersões foram utilizadas na preparação de tintas de PVC médio, fosca de cor intenso azul, dando origem a tintas de mesmo nome.

A Figura 1 mostra a disposição das gotas de água durante o teste e como se dá a divisão da cartela e esquema de teste:



Fonte: os autores (2022) adaptado de ASTM D7190 - 10(2015)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As dispersões poliméricas preparadas foram testadas antes de se iniciar os testes de sensibilidade à água e extração de solúveis, a fim de verificar se elas teriam características similares entre si, o que permitiria a comparação entre elas. Outro ponto importante é que essas dispersões tivessem características próximas das emulsões encontradas no mercado.

O Erro! Fonte de referência não encontrada. apresenta os resultados das dispersões preparadas.



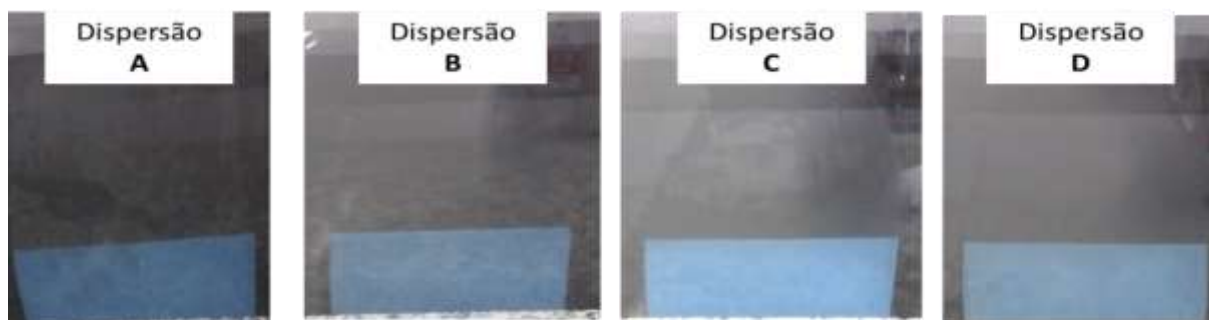
Quadro 1: Disposição gotas d'água

	Dispersão "A"	Dispersão "B"	Dispersão "C"	Dispersão "D"
% sólidos	52,00	52,60	51,78	51,54
pH	8,72	8,30	8,07	8,20
Viscosidade (UK)	55,00	61,00	55,00	54,00
Densidade (g/cm ³)	1,04	1,04	1,04	1,03
DMP (nm)	147,70	115,50	151,30	126,30
PDI	0,01	0,02	0,01	0,05

Fonte: os autores (2022)

A Figura 2 apresenta o comparativo dos filmes poliméricos logo após o teste de imersão em água imediato.

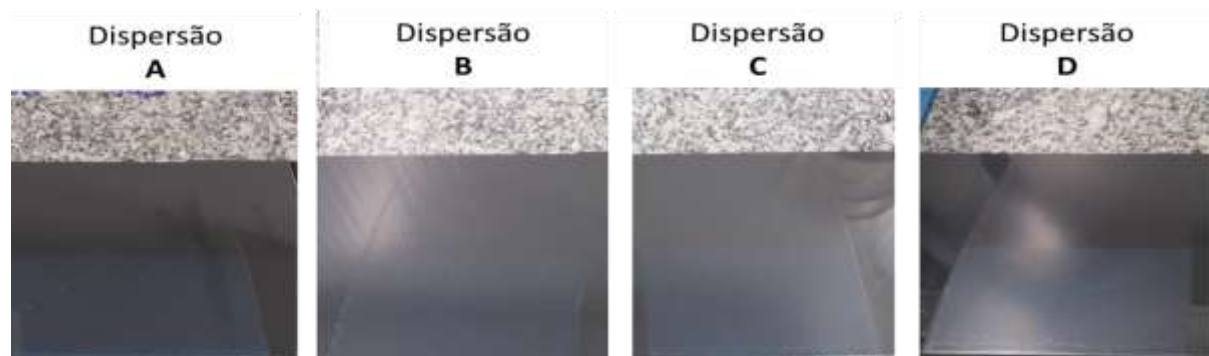
Figura 2: Teste de imersão imediato



Fonte: os autores (2022)

A Figura 3 apresenta o resultado do teste de imersão em água após 30 min:

Figura 3: Teste de imersão após 30min

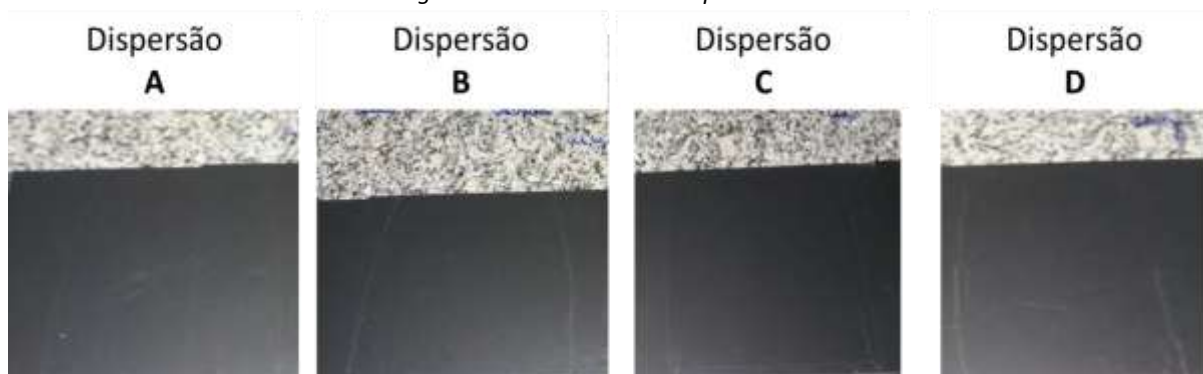


Fonte: os autores (2022)



A Figura 4 apresenta o teste de imersão em água após 2 horas:

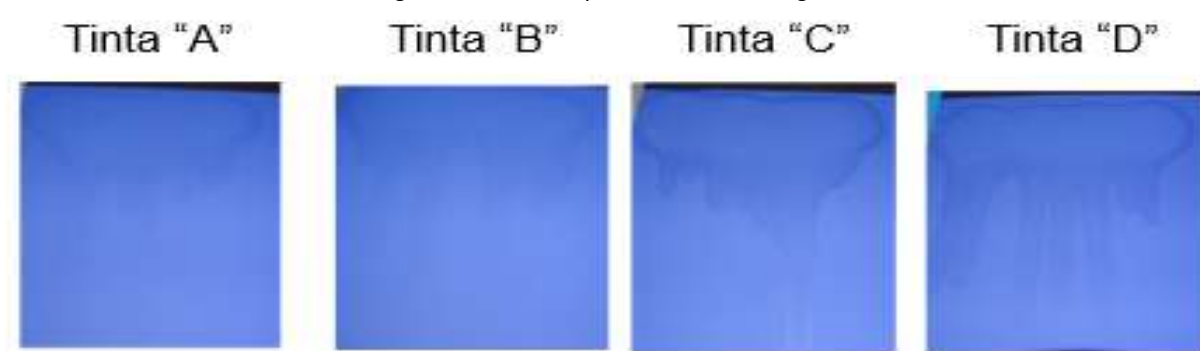
Figura 4: Teste de imersão após 2 horas



Fonte: os autores (2022)

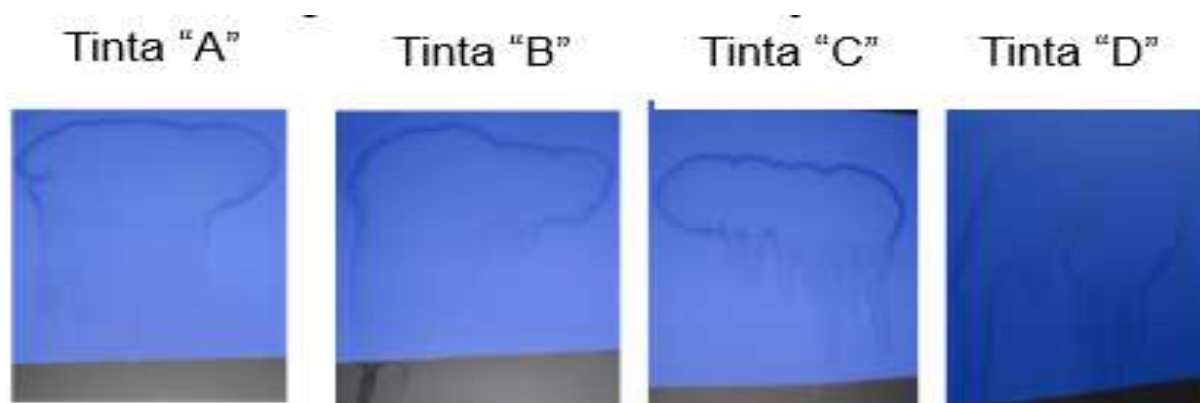
As Figuras 5 a 7 mostram as cartelas das Tintas A, B, C e D após os testes previstos na ASTM D7190 – 10 (2015).

Figura 5: Cartelas após 4 horas de secagem



Fonte: os autores (2022)

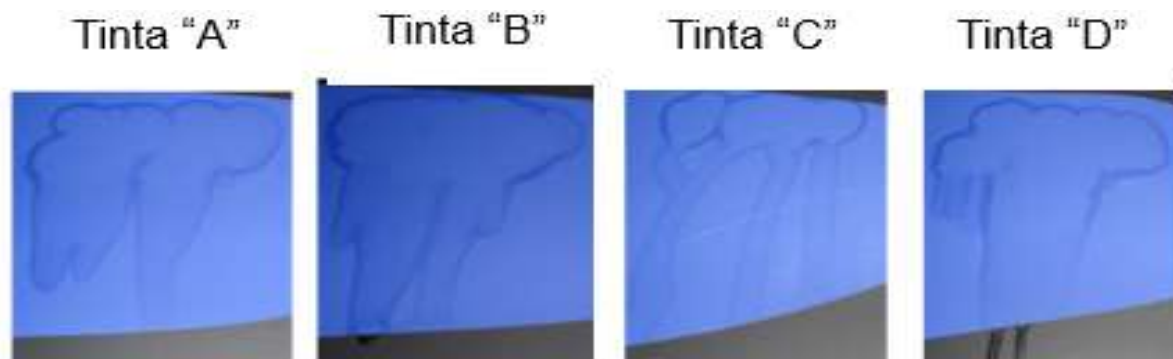
Figura 6: Cartelas após 1 dia de secagem



Fonte: os autores (2022)



Figura 7: Cartelas após 4 dias de secagem



Fonte: os autores (2022)

Observa-se na Figura 2 que a substituição do surfactante etoxilado por um surfactante copolimerizável não apresentou influência na sensibilidade dos filmes poliméricos.

O teste de extração de solúveis (Figuras 3 a 5) mostraram que houve manchamento nos três períodos de teste. O teste de quatro horas, apesar de mais crítico, apresentou manchas mais suaves. O uso de dispersões com surfactantes copolimerizáveis não melhoraram as manchas. Houve manchamento nos três períodos de teste sendo que o manchamento foi mais evidente nas fotografias tiradas logo após o teste.

As manchas são melhor visualizadas com as cartelas a 45º, neste ângulo notou-se melhor a diferença de brilho e cor.

O teste de quatro horas, apesar de mais crítico, apresentou manchas mais suaves sendo que os testes de um e quatro dias tiveram manchas similares.

O uso de dispersões com surfactantes copolimerizáveis de menor etoxilação não melhoraram as manchas em relação à tinta que utilizou uma dispersão sem surfactantes copolimerizáveis.

4 CONCLUSÃO

Nas condições testadas, o uso de dispersões poliméricas contendo surfactantes copolimerizáveis não diminuiu a extração de solúveis nas tintas de PVC médio. Ao se comparar surfactantes de menor e maior etoxilação, observou-se que ambos apresentaram manchas. Cores intensas demandam grandes quantidades de concentrados de pigmentos e isso requer uma maior quantidade de umectantes / dispersantes (surfactantes) na formulação da tinta que, aliados a outras substâncias presentes como espessantes e coalescentes, colaboram para o problema estudado.

Verificou-se que o uso de surfactantes copolimerizáveis em dispersões acrílicas apresentou um efeito positivo na sensibilidade à água do polímero, minimizando o esbranquiçamento do filme.

REFERÊNCIAS

ASTM International - American Society for Testing and Materials. **ASTM D7190 - 10(2015): Standard Practice to Evaluate Leaching of Water-Soluble Materials from Latex Paint Films.** West Conshohocken, 2015.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas: ciência e tecnologia.** 4ª ed. São Paulo: Blucher, 2009. 1124p.

CHERN, C-S. **Principles and Applications of Emulsion Polymerization.** Hoboken: John Wiley and Sons, 2008. 272p.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas: ciência e tecnologia.** 4ª ed. São Paulo: Blucher, 2009. 1124p

WANG, Q; Fu, S; Yu, T. Emulsion Polymerization. **Progress in Polymer Science**, Vol 19, p. 703-753, 1994

LOVELL, P.A.; EL-ASSER, M.S. **Emulsion Polymerization and emulsion polymers.** New York: John Wileys and Sons Ltd, 1997

NASCIMENTO, F.C. **Tratamento de efluentes da produção de tintas industriais, automotivas e de repintura por irradiação com feixe de elétrons.** 123p. Tese de Doutorado (Doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações) – IPEN, São Paulo, 2013.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization.** 4ª ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. 812p.

OLIVEIRA, J. M. de; MEI, L. H. I. **Surfactantes reativos não-iônicos em polimerização em emulsão de látex de acetato de vinila - vinil neodecanoato: influência nas propriedades de barreira à água.** *Polímeros*, São Carlos, v. 19, n. 1, p. 22-30, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282009000100009&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 14.fev.2018.

PRISMA - Centro de Física Teórica e Computacional da Universidade de Lisboa. **O que são colóides.** Disponível em: <<http://cftc.cii.fc.ul.pt/PRISMA/capitulos/capitulo3/modulo6/topico1.php>>. Acesso em: 03.abr.2018

SILVANO, Leticia da Rocha. **Estudo da influência do tipo de água nas características físico-químicas de tintas imobiliárias.** 2018. 9 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2018

AGRADECIMENTOS

Nossa gratidão ao apoio da Escola e Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato para a realização deste estudo.

Sobre os autores:

ⁱ **Daniele Franciscato Paggi Vieira**



Possui graduação em Química (bacharelado) pela UFABC (2011) e é pós-graduada em Materiais Poliméricos pela Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato (2018). Tem experiência na área análises químicas atuando em laboratórios de multinacionais com serviços, assistência técnica, pesquisa e desenvolvimento.

^{ii 2} **CLODOALDO LAZARETI (Orientador)**



Possui graduação em Tecnologia Mecânica ênfase em Produção pela UNESP/FATEC SP (2001) e Tecnologia de Produção com ênfase em Plásticos pela UNESP/FATEC ZL (2006), especialização em Docência no Ensino Superior pela Universidade Nove de Julho (2011) e mestrado em Nanociências e Materiais Avançados pela Universidade Federal do ABC UFABC (2011). Atualmente é professor da Faculdade de Tecnologia SENAI Mario Amato, lecionando as disciplinas Fundamentos de Polímeros, Aditivação e Planejamento da Produção no curso Tecnológico em Polímeros e disciplinas Estrutura e Propriedades dos Polímeros e Análise de Falhas na Pós-graduação em Engenharia de Polímeros. Tem experiência na área de Gestão de Produção, Planejamento e Controle de Produção, acompanhamento técnico de processos de injeção plástica bem como desenvolvimento de processos fabris.