

A INFLUÊNCIA DE DIFERENTES TIPOS DE TENSOATIVOS UMECTANTES NAS PROPRIEDADES DE TINTAS DECORATIVAS BASE ÁGUA

RODRIGUES, Mariana Ribeiro; OLIVEIRA, Marcos Fernandes de
marianaribeiro27@live.com; marcosfernandes3000@gmail.com

Centro de Pós-Graduação e Pesquisa Oswaldo Cruz

Resumo: *As tintas decorativas base água são os revestimentos mais escolhidos atualmente para substratos residenciais e possuem como matérias-primas indispensáveis para sua produção, os aditivos, que podem viabilizar a produção, modificar a reologia, e dar atributos mais específicos aos produtos finais. O presente estudo se propõe a discutir sobre os tensoativos umectantes, que são aditivos responsáveis por facilitar a etapa de dispersão do processo produtivo, como também de regular a tensão superficial do líquido para promover um bom alastramento e a formação de um líquido sem crateras, com um bom nivelamento. Existem diversas moléculas de umectantes no mercado e algumas delas serão aqui discutidas, bem como seus impactos nas propriedades de sistemas aquosos.*

Palavras-chave: *decorativa, base água, tensoativos, umectantes, tinta*

Abstract: *Water-based decorative paints are currently the most chosen coatings for residential substrates and have additives as essential raw materials for their production, which can enable production, modify rheology, and give more specific attributes to the final products. This study aims to discuss the wetting surfactants, which are additives responsible for facilitating the dispersion stage of the production process, as well as regulating the surface tension of the liquid to promote good spreading and the formation of a liquid without craters, with a good leveling. There are several wetting agent molecules on the market and some of them will be discussed here, as well as their impact on the properties of aqueous systems.*

Keywords: *Decorative, waterborne, surfactants, wetting agent, coating*

1 INTRODUÇÃO

Tintas base água são misturas de compostos químicos formadas por uma dispersão de cargas e pigmentos em uma emulsão de base polimérica, normalmente encontrada na forma líquida. Após aplicada sobre um substrato, a tinta passa por um processo de secagem, formando uma película sólida que tem como função colorir, cobrir, embelezar e proteger (FAZENDA, 2009).

Em um contexto geral, existem tintas para diversas finalidades, como aplicação imobiliária, automóveis, eletrodomésticos, indústria moveleira e outros. Apesar das diferentes aplicações, todas elas possuem uma composição química básica semelhante que consiste em resinas, pigmentos, aditivos e solventes. As tintas imobiliárias são aquelas destinadas à pintura de residências e construções. Para paredes, muros e tetos são mais utilizadas tintas de base água, ou seja, as que utilizam água como solvente. Quando se pretende utilizar tintas para pintura de janelas ou portões, são mais utilizadas as tintas imobiliárias com solventes orgânicos, que trazem maior eficiência para essas superfícies (MURAKAMI et al, 2005).

As tintas imobiliárias ou decorativas, como também são conhecidas e que serão utilizadas como base de pesquisa para este trabalho são do tipo aquosa, ou seja, são produzidas com uma resina sintética que possui afinidade com a água. A utilização da água como solvente, na indústria imobiliária, iniciou-se em 1865 nos Estados Unidos. As desvantagens desse tipo de solvente, quando comparado com os solventes orgânicos, são basicamente o tempo de produção e a menor diversidade de resinas compatíveis com esse tipo de formulação. Já as principais vantagens da utilização da água como solvente consiste no fato de não gerar um produto inflamável, apresentar menor toxicidade, reduzir os poluentes no ar e produzir uma tinta de fácil aplicação (FAZENDA, 2009).

Os aditivos são indispensáveis para a produção de qualquer tinta, elas possibilitam a produção e são responsáveis por muitos atributos do produto final, como por exemplo a viscosidade. Na classificação de aditivos temos os tensoativos (dispersantes e umectantes), antiespumantes, biocidas, fungicidas, antioxidantes, espessantes etc. e são utilizados de acordo com os atributos do produto que está em formulação. Neste trabalho, discutiremos especificamente sobre as moléculas utilizadas como umectantes nas formulações de tintas decorativas base água.

Os tensoativos diminuem a tensão superficial do meio, facilitando assim a incorporação das cargas e pigmentos no veículo. Os dispersantes facilitam a dispersão das cargas e pigmentos. Eles são adsorvidos na superfície dos mesmos e ajudam a mantê-los afastados por repulsão eletrostática ou impedimento estérico após o processo de dispersão. O mau balanceamento de um tensoativo pode causar separação e incompatibilidade dos componentes da formulação (BYK, 2021)

Existem ainda duas tendências no mercado de tintas arquitetônicas que aumentam a necessidade de ter tensoativos umectantes de alta eficiência nas formulações. Uma é o aumento de vendas de produto com alta cobertura, e neste caso mais umectantes são necessários para “molhar” as cargas minerais e pigmentos que conferem cobertura. Outra tendência é o aumento no consumo de tintas de pigmentação variada, onde os umectantes podem melhorar a

compatibilidade dos colorantes do sistema tintométrico com as bases de tintas. Contudo, entender qual a melhor molécula de umectante para cada tipo de fórmula é muito importante.

Objetivo geral: O objetivo deste trabalho é revisar as propriedades de diferentes tipos de umectantes em tintas decorativas base água.

Objetivo específico: Discutir sobre a influência de cada molécula de umectantes em diferentes etapas de uma tinta, desde a sua fabricação até após a cura do filme.

2 METODOLOGIA

Serão avaliados neste trabalho, livros tradicionais de tintas como por exemplo, “Tintas Ciência e Tecnologias da ABRAFATI (2009)” e o livro “Additives for Waterborne Coatings” da European Coatings Tech Files (2009). Além disso, artigos científicos contendo experimentos com diferentes tensoativos umectantes ainda materiais técnicos de recentes *webinars* de fornecedores (EVONIK, 2020) serão utilizados com o objetivo de complementar a pesquisa e discussão.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

Surfactantes (agentes de superfície ativa) são frequentemente referidos também como tensoativos. São compostos orgânicos que, quando adicionados a um líquido, modificam drasticamente as propriedades da camada superficial (propriedades interfaciais) que separam as duas fases em contato. As principais propriedades que caracterizam os surfactantes são: tensão superficial e interfacial; adsorção; formação de micelas em solução; molhamento de sólidos; dispersão e agregação de sólidos; formação de espumas e emulsões. Podem ser ainda definidos como substâncias que, quando dissolvidas em água ou em soluções aquosas, modificam (usualmente reduzem) a tensão superficial e, de maneira análoga, a tensão interfacial de dois líquidos (ADAMSON, 1990).

A adição de pequenas quantidades de tensoativos a diferentes tipos de formulações causa mudanças no comportamento físico-químico dos produtos, permitindo a obtenção de propriedades como, entre outras, maior molhabilidade, melhor dispersão de partículas e maior poder de limpeza (NETO, et al 2009).

Os surfactantes são compostos que possuem uma parte hidrofílica e outra lipofílica, a parte hidrofílica da molécula pode ser uma carbonila, um sulfato, um sulfonato, um álcool ou álcool-éter. A parte lipofílica da molécula, pode ser uma longa cadeia de hidrocarbonetos como as de ácido graxos ou um hidrocarboneto de petróleo, podendo ser linear, ramificada ou cíclica, ou ainda um hidrocarboneto aromático contendo um radical alquila ao lado de cada cadeia (FAZENDA, 2009).

Os surfactantes podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, anfóteros e não iônicos. Os surfactantes mais conhecidos e utilizados em tintas são os aniônicos e os não-iônicos. Os tensoativos aniônicos levam uma carga negativa e migram em direção ao polo positivo, ainda que em solução, os surfactantes não iônicos dependam principalmente de um grupo hidróxi e éter ligados para produzir ação hidrofílica (FAZENDA, 2009).

A seleção do surfactante pode envolver um considerável tempo em laboratório. O método mais bem-sucedido para encurtar este tempo foi o sugerido por Griffin, chama HLB (balanço hidrofílico lipofílico) proporcionando uma escada de zero a vinte, onde zero é um surfactante hidrófobo e vinte um surfactante hidrófilo. O valor de HLB é a medida da solubilidade em água e óleo e a estabilidade de emulsões, principalmente para surfactantes não iônicos. O valor de HLB de uma mistura de surfactantes ou emulsificantes pode ser calculado de maneira aditiva para cada um dos componentes.

A faixa é de 1 a 20 e substâncias com baixo valor de HLB, geralmente são bons emulsificantes de água em óleo, enquanto surfactantes hidrofóbicos com alto valores de HLB são efetivos como emulsificantes de óleo em água (SCHULZ, 2009).

As diversas propriedades que podem ser assumidas pelos surfactantes, em função do seu valor de HLB, podem ser vistas na Tabela 1, a seguir.

Tabela 1: Função do tensoativo com relação ao HLB. Fonte: Schulz (2009).

Função	HLB
Antiespumantes	1,5 – 3,0
Emuls. água em óleo	3,0 – 8,0
Umectantes	7,0 – 9,0
Emuls. Óleo em água	8,0 – 18,0
Detergentes	13,0 – 15,0
Co-solventes	12,0 – 18,0

Embora os surfactantes sejam empregados em teores de somente 0,1 a 0,3% do peso total de uma tinta, eles são parte indispensável de uma formulação. São responsáveis pelo auxílio na dispersão e umectação do pigmento, ajuste da cor, emulsificação, nivelamento, adesão, lavabilidade e estabilidade (FAZENDA, 2009).

Por conta das restrições de VOC, existe um aumento no uso de água como solvente para tintas. Entretanto, existem grandes diferenças entre a água e os solventes convencionais. A água tem um momento dipolo e é uma molécula comparavelmente menor e com força de atração muito forte entre as moléculas. O que resulta em uma tensão superficial bastante alta (SCHULZ, 2009).

A tensão superficial é um fenômeno de interface entre um líquido e um gás. A tensão superficial é a tensão interfacial de um sólido ou um líquido contra um gás, que geralmente é o ar.

A molhabilidade do substrato depende da tensão superficial do líquido molhante $\sigma_{líquido}$, da energia de superfície do substrato $\sigma_{substrato}$, e da tensão interfacial $\sigma_{substrato/líquido}$ entre o líquido e o sólido. Quanto maior for ângulo de contato, pior será a molhabilidade. Na Figura 1 são ilustradas as três condições básicas de umectação, em função do ângulo de contato formado entre o líquido e o substrato. Contudo, substratos com alta energia de superfície são facilmente

molhados e líquidos com baixa tensão superficial apresentam bom comportamento de molhabilidade (SCHULZ, 2009).

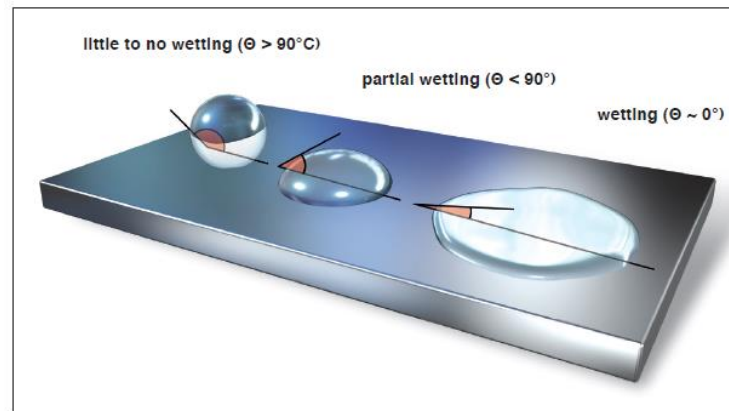


Figura 1: Três diferentes condições de molhabilidade e com seus respectivos ângulos de contato. Fonte: BASF (2021a).

Os tensoativos umectantes muitas vezes são classificados como aditivos de processo, por facilitarem a fase de moagem e dispersão, como consequência da redução da tensão superficial. Porém, eles são muito importantes também no momento da formação do filme de tintas base água, isso porque a água é um solvente de tensão superficial relativamente alta e para ter uma formação de filme homogênea, é necessário que a tensão superficial do líquido seja menor do que a energia livre do substrato. Os umectantes mais utilizados no segmento de tintas decorativas eram os nonilfenóis etoxilados e suas variações. Essa molécula é um tensoativo não iônico, com sua parte hidrofóbica proveniente do nonilfenol e a parte hidrofílica do óxido de etileno. Com a variação de estequiometria dessa reação, é possível produzir tensoativos com diferentes balanços hidrofílico lipofílico. Por apresentar baixa biodegradabilidade, riscos à saúde e ser proveniente de fontes não renováveis, a necessidade de substituição por tensoativos mais “verdes” é uma questão atual para os produtores de tintas decorativas base água.

Os alquilfenóis são substâncias formadas por um grupamento fenólico ligado a uma cadeia carbônica e são utilizados principalmente na produção dos alquilfenóis etoxilados (APEs). Neste contexto, os APEs são moléculas pertencentes à classe dos surfactantes não iônicos e estão presentes em formulações de diversos produtos como detergentes e praguicidas. Dentro da classe dos APEs, o nonilfenol etoxilado é o mais comum. O nonilfenol ($C_{15}H_{24}O$) é um produto de origem intermediária do ciclo de refinamento do petróleo, geralmente formado pela alquilação do fenol com uma mistura de isômeros do nonano em presença de catalisador ácido (SILVA, et al 2007).

Existem muitas moléculas disponíveis no mercado com o objetivo de substituir o nonilfenol etoxilado, cada uma dela com suas particularidades e diferenças de eficiência na diminuição da tensão superficial dinâmica e estática. Dentre elas, as mais comuns são: o dioctil sulfossuccinatos, o álcool graxo etoxilado, o poliéter siloxano, acetilenodíols e os tensoativos fluorados.

Da família dos sulfossuccinatos, o dioctil sulfossuccinatos de sódio (também conhecido como DOSS) é um umectante aniônico altamente dinâmico que tem um poder de umectação de cargas/pigmento e substrato muito bom. Este aditivo é melhor que os não iônicos convencionais, e com boa relação de custo e efetividade, porém tem como ponto negativo a formação e

estabilização da espuma no sistema. A Figura 2 disposta abaixo, mostra a fórmula geral do Dioctil Sulfossuccinato de sódio (BASF, 2021b).

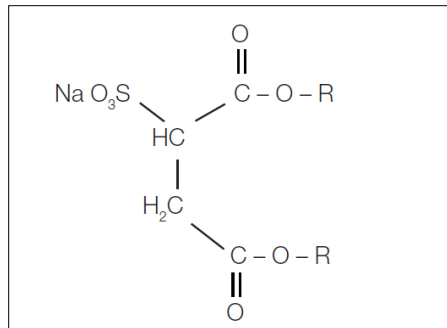


Figura 2 Fórmula geral de um Dioctil Sulfossuccinato de sódio. Fonte: BASF (2021b).

Álcoois graxos etoxilados são não iônicos, produzidos pela reação do óxido de etileno, óxido de propileno ou óxido de propileno com um álcool graxo de cadeia longa. Essa molécula apresenta alta eficiência na dispersão e ainda possuem baixa formação de espuma, e alta biodegradabilidade (SCHULZ, 2009).

SCHULZ (2009) e EVONIK (2020) descrevem que os poliéteres siloxanos são uma pequena cadeia de siloxano com um poliéter modificado. A cadeia de siloxano linear é hidrofóbica e o poliéter modificado é a parte polar da molécula, essa molécula possui uma tensão superficial muito baixa, de 22 mN/m. Esse tipo de umectante proporciona mais ou menos tendência de estabilização de espuma, dependendo do poliéter da molécula. Os umectantes de substrato de poliéter siloxano possuem mais de sete unidades de siloxanos, e são especialmente eficazes para redução de tensão superficial estática, trazendo resultados em molhabilidade de substrato, atomização em aplicação por spray, tendência de cratera e fluxo para tintas base água.

SCHULZ (2009) descreve os acetilenodiols, dentre os conhecidos como os melhores aditivos de umectação de substrato. Por conta do seu baixo peso molecular é muito efetivo na redução de tensão superficial dinâmica. Também é caracterizado por sua boa compatibilidade e boa estabilidade das emulsões e apresenta média redução de tensão superficial estática.

Os surfactantes perfluoro são geralmente chamados de fluoro surfactantes. Os compostos orgânicos perfluorados têm todos os átomos de hidrogênio ligados ao carbono substituídos por átomos de flúor. A parte hidrofóbica de um fluoro surfactante é essa cadeia. A parte hidrofílica pode ser uma cadeia etoxilato ou um grupo carboxilato. Os fluoro surfactantes são geralmente caracterizados por alta polaridade, alta estabilidade térmica e química e alta resistência à radiação UV. Eles repelem sujeira, óleo, gordura e água. Os fluoro surfactantes podem ser divididos nos seguintes grupos: sulfonatos alquil fluoro modificados, os ácidos carboxílicos fluoro modificados e os álcoois fluoroteloméricos. Estrutura de um fluoro surfactante modificado com carboxilato, conforme a Fórmula 1:



Onde: Rf = F(CF₂CF₂)₃₋₈

A cadeia de fluorocarbono (-CF₂CF₂-) é a razão para a redução mais forte da tensão superficial em comparação com outras classes químicas. O fluoro carbono causa uma orientação

muito forte na interface, um efeito que pode ser rastreado até a fraca afinidade do fluoro carbono para a água e a fraca interação entre as próprias cadeias de fluoro carbono. Esses aditivos relativamente caros são agentes umectantes poderosos e, portanto, podem ser usados para umedecer superfícies com a menor energia superficial. Embora os fluoro surfactantes melhorem o comportamento de umedecimento, eles podem ser difíceis de repintar porque o filme seco é difícil de molhar. No entanto, os fluoro surfactantes têm compatibilidade limitada e uma forte tendência para promover a espuma (SCHULZ, 2009).

4 DISCUSSÃO

Há críticas frequentes sobre o comportamento da molhabilidade dos revestimentos decorativos base água durante o desenvolvimento e a otimização das formulações. Normalmente, um aditivo que está facilmente disponível no laboratório é adicionado à formulação e testado. Na maioria dos casos, a molhabilidade não é suficientemente melhorada e os efeitos colaterais indesejados aparecem. Cada classe de aditivos tem propriedades típicas, mas nem todas são desejáveis. É muito importante antes de iniciar o procedimento de teste decidir sobre os critérios mais importantes, para que a classe química mais adequada possa ser escolhida. Para esclarecer isso, a Tabela 2 a seguir mostra as propriedades básicas típicas das diferentes classes de tensoativos.

Tabela 2: Propriedades dos diferentes aditivos umectantes. Fonte: Schulz (2009).

ADITIVO	Tensão superficial estática	Tensão superficial dinâmica	Formação de espuma	Preço
Sulfossuccinato	De médio a bom	Bom	Forte	Baixo
Álcool-etoxilado	Médio	Muito bom	Baixo	Médio
Poliéter siloxano	Bom	Médio	Médio	De médio para alto
Fluorosurfactante	Muito bom	Médio	Forte	Alto
Acetilenodiol e derivados	De médio a bom	Muito bom	Baixo	Baixo

A capacidade de diminuir a tensão superficial mesmo sob condições altamente dinâmicas depende da mobilidade dos surfactantes. Os sulfossuccinatos e os álcoois etoxilados podem correr pelos filmes recém formados rapidamente. Já os surfactantes fluorados e os surfactantes de silicone são mais lentos, devido ao seu maior peso molecular e comportamento de agregação diferencial. O poder de redução da tensão superficial dinâmica de uma molécula está ligado com o desempenho do umectante no momento de formação do filme. Desta forma, melhor será o desempenho como umectante de substrato, pois além da mobilidade citada anteriormente, a estrutura química dos sulfossuccinatos, dos álcoois graxos etoxilados e dos acetilenodíols, promovem uma boa interação do líquido com o ar.

Já o poder de redução de tensão superficial estática em geral, resulta em bons umectantes de processos, que auxiliam os dispersantes a melhorar a molhabilidade das cargas e pigmentos para viabilizar ou facilitar o processo de dispersão/moagem. Porém, experimentalmente a molécula citada que foge a esse comportamento é o álcool graxo etoxilado, que apesar de

apresentar resultados mais significativos à tensão superficial dinâmica são altamente eficientes em melhorar a dispersão das matérias-primas sólidas. Os resultados dos umectantes podem ser influenciados por outras matérias-primas presente na formulação. Não ter a quantidade necessária de dispersante por exemplo, pode gerar dispersões com baixa eficiência mesmo com altas dosagens de umectantes no meio. Portanto, cada aditivo deve estar em seu melhor percentual para que o produto apresente bons resultados. A redução de tensão superficial dinâmica e estática são bastante sensíveis à pequenas dosagens dos tensoativos umectantes e uma vez que, adicionado em excesso não reduzem mais esses parâmetros e podem gerar problemas de qualidade no produto final. O excesso de umectante, pode por exemplo deixar o filme mais hidrofílico, gerando manchas na superfície, se a pintura recente entrar em contato com a chuva, e outro problema bastante comum é a formação de espuma no momento da aplicação.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A disponibilidade de diferentes moléculas de umectantes no mercado de matérias-primas é uma grande vantagem para os formuladores de tinta, dessa maneira conhecer a estrutura química e conhecer o poder de redução superficial dinâmica e estática é muito importante para reduzir o tempo de seleção do tensoativo.

Contudo, de acordo com o problema a ser resolvido em um produto e conhecendo o mecanismo de ação dos umectantes, um formulador pode ser mais assertivo no tipo de molécula a ser utilizada. Assim, desta maneira pode-se considerar quais são as mais eficientes para o processo produtivos e quais são os mais eficientes para melhora a formação do filme, levando sempre em consideração a relação de custo/benefício de cada um.

Portanto não existe exclusivamente um tensoativo umectante mais indicado para as formulações de tintas decorativas base água. Cada uma das moléculas disponíveis possui seus pontos positivos e negativos a serem avaliados de acordo com a formulação do produto.

6 REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W. Surface Films on Liquid Substrates. In: **Physical Chemistry of Surfaces**. New York: J. Willey & Sons 5th ed. (Chap 4), p.101-130, 1990.

BASF. Practical Guide to Wetting Agents and Surface Modifiers. **BASF SE Formulation Additives Dispersions & Pigments Division**. 67056 Ludwigshafen, Germany, 2021a.

Disponível em: https://dispersions-resins.basf.com/global/en/performance_and_formulation_additives/products/wetting-agents---surface-modifiers-landing-page.html. Acesso em 05/08/2021.

BASF. Disponil® SUS IC PG 870; Anionic surfactant for use in the chemical-technical industry and emulsion polymerization. **Technical Information**, WF-No. 27451, p.1-3, 2021b.

BYK. Aditivos Umectantes e Dispersantes. **Literatura Técnica**, p.1-31. Disponível em: https://ebooks.byk.com/fileadmin/pdf/BYK_L-WI_1_PT_Online.pdf. Acesso em 05/08/2021.

EVONIK. Química dos Surfactantes - Características e influência do grau de etoxilação. In: **Solucionando seus desafios de umectação com SURFYNOL® 104, Webinar** p.8-14; São Paulo, p.1-33, 2020.

FAZENDA, Jorge. **Tintas ciências e tecnologia**. Associação brasileira dos fabricantes de tintas. 4º edição ampliada. São Paulo: Ed Bluncher, 2009.

MURAKAMI, M.M.; PONZETTO, E.; ROSA, F.; GALAMBECK, F. Controle de propriedades de látex estireno-acrílicos através do tensoativos. **9º Congresso Internacional de Tintas**; anais; p.1-12, 2005.

NETO, E.T.; MALTA, M.M; SANTOS, R.G. Medidas de tensão superficial pelo método de contagem de gotas: descrição do método e experimentos com tensoativos não-iônicos etoxilados. **Química Nova**, v.32, n.1, p.223-227, 2009.

SCHULZ K. Substrate wetting additives. In: HEILEN, W. **Additives for waterborne coatings**. European Coatings Literature. Germany: Vincentz Network, p.79- 99 (Chap 5), 2009.

SILVA, F.V.; RODRIGUES, J.L.; BASTISTA, B.L.; OLIVEIRA, D.P. Alquilfenóis e alquilfenóis etoxilados: uma visão ambiental. **Revista Brasileira de Toxicologia** v.20, n.1 e 2; p.1-12, 2007.