

<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1506>

Síntese de Látices com Baixa Concentração de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs): Efeito das Técnicas de Redução dos COVs nas Propriedades dos Látexes e das Tintas

Maurício Pinheiro de Oliveira

Instituto de Ciência e Tecnologia – ICT, Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, São José dos Campos, SP

Caroline Reggiani da Silva

Laboratório de Aplicações Técnicas, BASF S.A., Guaratinguetá, SP

Resumo: A redução dos compostos orgânicos voláteis (COVs) nos látices produzidos via polimerização em emulsão é uma opção viável, mas em algumas situações pode comprometer a qualidade do látex. Diferentes técnicas de redução da concentração dos monômeros e dos COVs foram estudadas com o objetivo de entender o efeito destas técnicas e da concentração dos COVs nas propriedades de aplicação dos látices e das tintas. Os látices de estireno com acrilato de 2-etil hexila funcionalizados com ácido acrílico e acrilamida foram produzidos via polimerização em emulsão, seguido por remoção química, física e a combinação de ambas as técnicas de redução dos monômeros e dos COVs. Os parâmetros relacionados à técnica de redução dos COVs, ao tipo de iniciador, ao agente de redução e à introdução de nitrogênio saturado com vapor de água foram estudados e correlacionados com as propriedades de aplicação das tintas. A combinação da técnica química com a técnica física foi mais eficiente na redução dos monômeros e dos COVs nos látices. As técnicas utilizadas na redução dos COVs tiveram influência negativa nas propriedades de aplicação dos látices. A resistência à abrasão dos filmes de tinta foi dependente da técnica empregada e da concentração dos COVs.

Palavras-chave: *Polimerização em emulsão, pós-polimerização, compostos orgânicos voláteis (COVs), resistência à abrasão, tinta decorativa.*

Synthesis of Latexes with Low Concentration of Volatile Organic Compounds (VOCs): Effect of Reduction Techniques of VOCs on the Properties of Latexes and Paints

Abstract: The reduction of volatile organic compounds (VOCs) in the latexes produced by emulsion polymerization is a viable option, but it may compromise the performance of the latex in some situations. Different techniques for reduction of residual monomers and VOCs concentrations were studied for understanding the effect of these techniques and VOCs concentrations on the application properties of latexes and paints. Styrene/2-ethylhexyl acrylate latexes functionalized with acrylic acid and acrylamide were produced by emulsion polymerization, followed by removal of residues and other VOCs with a chemical or physical technique, or with the combination of both. The effect of various parameters related to reduction techniques of VOCs, type of initiator, reducing agent and nitrogen stripping with steam were studied and correlated with the properties of latexes and paints. The combination of chemical and physical techniques was more effective for reducing the monomers and VOCs to latexes. The techniques employed for reduction of VOCs had a negative effect on the end-use properties of latex and paints. The abrasion resistance of the paint film was dependent on the technique employed and on VOCs concentration.

Keywords: *Emulsion polymerization, post polymerization, volatile organic compounds (VOCs), abrasion resistance, decorative paint.*

Introdução

O aumento da demanda por produtos mais competitivos, a preocupação com a qualidade de vida dos trabalhadores e as questões ambientais estão exigindo dos fabricantes de polímeros e tintas ações mais efetivas para acompanhar o crescimento e as expectativas do mercado nacional e internacional. Por esta razão, muitos fabricantes de polímeros e tintas estão buscando soluções mais efetivas para diminuir a concentração de substâncias poluentes liberadas na atmosfera, os chamados COVs^[1,2].

Diversas substâncias são classificadas como COVs e podem ter efeitos de curto e longo prazo na saúde dos seres humanos e dos animais, tais como, irritação dos olhos, reações alérgicas, dores de cabeça, problemas respiratórios, efeitos neurotóxicos, dentre outros^[3]. De acordo com a Diretiva 2004/42/CE da União Europeia, são classificados como COVs todos os compostos orgânicos com ponto de ebulição menor ou igual a 250°C^[4]. Por outro lado, a Agência de Proteção

Autor para correspondência: *Maurício P. Oliveira, Instituto de Ciência e Tecnologia – ICT, Universidade Federal de São Paulo – UNIFESP, Rua Talim, 330, CEP 12231-280, São José dos Campos, SP, Brasil, e-mail: mauricio.pinheiro@unifesp.br*

Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), classifica os COVs como qualquer composto de carbono, exceto monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido carbônico, carbonatos e carbonato de amônio, que participam de reações fotoquímicas na atmosfera^[5]. Já o Green Seal 11 acrescenta à definição da US EPA a temperatura de ebulição, ou seja, todos os compostos com ponto de ebulição menor ou igual a 280°C^[6].

Nas tintas base água para o setor imobiliário, são empregados diversos compostos, como por exemplo, copolímeros em dispersão aquosa, pigmentos, solventes, coalescentes, aditivos e biocidas com a finalidade de conferir propriedades específicas de aplicação, estocagem e desempenho final da tinta. Dentre estes compostos, o látex obtido via polimerização em emulsão é um dos componentes mais importantes na formulação das tintas, sendo responsável pela formação do filme, fixação das cargas e dos pigmentos, além de resistir a expansões e contrações do substrato, sem sofrer trincas ou destacamentos^[7]. Os solventes, coalescentes e alcalinizantes podem ser substituídos das formulações de tintas para reduzir o odor, porém monômeros e outros COVs inevitavelmente permanecem nas partículas de polímero e no meio reacional, os quais são liberados gradativamente durante o processo de fabricação, aplicação e secagem do látex e da tinta^[2,8].

Algumas técnicas e estratégias podem ser empregadas na redução dos monômeros que não foram polimerizados e dos COVs nos polímeros produzidos via polimerização em emulsão^[9,10]. Dentre estas técnicas, é possível classificar em duas principais categorias. A primeira envolve a utilização de agentes químicos (iniciador térmico ou agente oxidante e redutores) adicionados no final da polimerização^[11-14]. Porém, esta técnica não elimina os COVs não monoméricos, além de formar novos COVs (acetona, terc-butanol e formaldeído) oriundos de reações secundárias^[8,12]. A segunda envolve a utilização de processo físico (temperatura, agitação, colunas de separação, vácuo, gás de arraste) para reduzir a concentração dos monômeros e dos outros COVs nos látexes^[11,12,15,16].

A escolha da técnica de remoção dos COVs está relacionada com a sua eficiência, o custo envolvido na operação, a disponibilidade de equipamentos e seu efeito nas propriedades do látex e da tinta^[9]. O processo físico, com introdução de vapor de água ou dióxido de carbono com pressão reduzida no reator ou em colunas de separação é muito utilizado na indústria para remover monômeros e os outros COVs^[9,12]. A vantagem desta técnica está na remoção dos monômeros que não foram polimerizados e dos COVs formados durante a polimerização. No entanto, há um aumento no tempo de processo, maior consumo de energia, necessidade de equipamentos específicos e em algumas situações pode afetar a estabilidade mecânica do látex, formar espumas e alterar as propriedades de aplicação do produto final^[9,11,15].

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência das diferentes técnicas de remoção dos monômeros e dos COVs nas propriedades de aplicação dos látexes e das tintas. Os látexes foram obtidos via copolimerização em emulsão do estireno com o acrilato de 2-etil hexila

e caracterizados em relação à concentração residual dos monômeros e dos COVs, concentração de coágulos, diâmetro médio de partícula, viscosidade, temperatura mínima de formação do filme (TMFF) e absorção a água dos filmes. As tintas foram formuladas e avaliadas em relação à concentração dos COVs, estabilidade de estocagem, viscosidade e resistência à abrasão. Os resultados obtidos neste estudo serão utilizados para o desenvolvimento de produtos mais competitivos e com menor impacto nas propriedades de aplicação das tintas.

Experimental

Reagentes

Os monômeros estireno (STy), acrilato de 2-etil hexila (2-EHA), ácido acrílico (AA) e acrilamida (AC, 50% v/v) foram obtidos junto a BASF e utilizados sem purificação prévia. O surfatante aniônico (alquil difenil óxido disulfonato de sódio, Rhodacal® DSB, Rhodia Solvay) foi utilizado na concentração de 45% e o surfatante não-iônico (álcool graxo com 30 moles de óxido de etileno, Disponil® AFX 3065, BASF) foi utilizado na concentração de 60%. Como iniciador de polimerização foi utilizado o persulfato de sódio (NaPS, Merck) e como iniciador de pós-polimerização foi utilizado o hidroperóxido de tércio butila (TBHP, Acros Organics) a 70% em conjunto com o formaldeído sulfoxilato de sódio (SFS, Acros Organics) e o ácido tartárico (TA, Veronese). Para ajuste do pH foi utilizado o 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP-95®, Dow). Na preparação das tintas, o dispersante (Polysal® BA, BASF), o umectante (Hydropalat® 216, BASF), o antiespumante (Foam Star A-10, BASF), o carbonato de cálcio precipitado (Microex®, Lamil), o dióxido de titânio rutilo (R-960, DuPont), os espessantes (Latekoll® BA875 e BA978, BASF), o coalescente 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol diisobutirato (Optifilm™ Enhancer 300, Eastman) e o biocida (Acticide® ST, Thor) foram utilizados com grau de pureza comercial. Em todas as polimerizações e na preparação das tintas foi utilizada água deionizada.

Polimerizações

As polimerizações foram conduzidas em processo semi-contínuo, com a temperatura interna do reator em 80°C por 5 horas. Foi utilizado um reator piloto de aço inox de 10,0 L, equipado com agitador mecânico, bombas dosadoras e um sistema de introdução de nitrogênio gasoso saturado com vapor de água e pressão reduzida. O reator foi carregado com água deionizada (1980,0g) e aquecido para 80°C. A pré-emulsão foi preparada em um misturador com a introdução dos componentes: água deionizada (2300,0g), surfatante aniônico (40,0g), surfatante não-iônico (40,0g), STy (2600,0g), 2-EHA (2100,0g), AA (100,0g) e AC (100,0g). A pré-emulsão foi mantida sob agitação de 100 rpm e dosada no reator com vazão de 1,820 Kg h⁻¹ por 4 horas. O iniciador de polimerização (NaPS, 5% m/v) foi dosado com vazão de 93,3 g h⁻¹ por 4,5 horas. Antes de iniciar a remoção dos COVs, 300g do AMP-95® e 5,0g do antiespumante foram adicionados para ajuste do pH e controle da espuma.

Redução dos monômeros e dos COVs

As estratégias adotadas para reduzir a concentração dos monômeros e dos COVs no final das polymerizações foram: *i*) iniciador térmico; *ii*) iniciador de óxido-redução; *iii*) combinação entre a técnica química de óxido-redução com a técnica física (introdução de N₂ saturado com vapor de água e vácuo) e *iv*) apenas a técnica física. O látex SA1 foi obtido sem remoção dos COVs, ou seja, após 4,5 horas de polymerização, foi adicionado no reator 215,0g de água deionizada, resfriado para 25°C e descarregado. Para o látex SA2, a solução de NaPS (5% m/v) foi dosada continuamente no reator por 2 horas, compensando a água do processo físico (35,0g). Para os látexes SA3 e SA4, as soluções de SFS e TA (5,0% m/v) foram dosadas continuamente no reator por um período de 2 horas e a solução de TBHP (5,0% m/v) foi adicionada em duas etapas: 50% no início e o restante após 1 hora. Para os látexes SA5 e SA6 as soluções de SFS e TA foram dosadas em 1 hora e o TBHP (5,0% m/v) foi adicionado em duas etapas: 50% no início do processo e o restante após 30 minutos. Em seguida, foi introduzido N₂ saturado com vapor de água na parte inferior do reator e pressão reduzida (50kPa) na parte superior por 1 hora^[12,15]. Para o látex SA7 foi utilizada somente a técnica física, com introdução de N₂ saturado com vapor de água e vácuo por 2 horas. Todas as estratégias foram conduzidas com a temperatura interna do reator a 80°C e agitação de 300 rpm. A Tabela 1 mostra as variáveis e as estratégias utilizadas na remoção dos monômeros e dos COVs nos látexes.

Composição e formulação das tintas

As tintas (TSA1 – TSA7) foram preparadas em duas etapas conforme descrito por Oliveira et al.^[17]. Na primeira etapa, a dispersão base de pigmento foi preparada com introdução de água deionizada (216,0g), nitrito de sódio (0,70g), Polysal® BA (1,0g), umectante (1,0g), antiespumante (1,0g), carbonato de cálcio precipitado (98,50g), dióxido de titânio (65,0g), espessante (5,0g), AMP-95® (0,50g), coalescente (9,5g) e biocida (1,5g) em um dispersor de alta velocidade (Cowles, Netzsch), por 30 minutos a 700 rpm. Na segunda etapa, 100,0g do látex (44% de sólidos) foi adicionado sobre 399,7g da dispersão base de pigmento e homogeneizados por 15 minutos. Para ajuste da viscosidade das tintas, foi adicionado 0,30g de espessante associativo (Latekoll® BA 978). Após 24 horas,

as tintas foram aplicadas sobre um filme de poli(cloreto de vinila) da marca Leneta®. A concentração volumétrica de pigmento (PVC) nas tintas foi de 60% e o percentual de látex foi de 20%.

Caracterizações

Teor de sólidos e concentração de coágulos

O teor de sólidos e a concentração de coágulos nos látexes foram determinados em triplicata via análise gravimétrica. Para determinar o teor de sólidos, as amostras foram pesadas em suportes de alumínio (1,0 g) e secas em estufa com circulação de ar a 140°C por 30 min. Para determinar a concentração de coágulos, os látexes foram pesados (100g), diluídos em 500 mL de água deionizada, filtrados em peneira de aço (200 mesh), secos em estufa a 140°C por 1 hora.

Diâmetro médio das partículas e TMFF

O diâmetro médio das partículas e a distribuição dos tamanhos de partículas foram determinados pela técnica de espalhamento de luz (Malvern, Zetasizer 1000). A TMFF dos polímeros foi determinada em placa estabilizada sob diferentes valores de temperatura (0-40°C), 70% de umidade relativa do ar (UR) e espessura do filme de 75µm. Foi utilizado um equipamento da marca Rhopoint Instr., Bar 90.

Concentração residual dos monômeros e dos COVs

A concentração residual dos monômeros e dos COVs nos látexes foi determinada por cromatografia gasosa (Agilent Tech. 6820) acoplado com “headspace” (Agilent Tech. 7694A)^[11,15,18] e por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, Agilent Tech., 1100), equipado com coluna de 250 × 3mm (Prontosil 120-5 C18). Para as análises de cromatografia gasosa, foi utilizada uma coluna de poli(dimetilsiloxano) nas dimensões de 60m × 0,32mm × 5µm. A temperatura do injetor foi de 200°C com taxa de aquecimento de 5,0°C min⁻¹. Foi utilizado gás hélio com vazão de 1,2mL min⁻¹, hidrogênio e ar sintético com vazões de 50 e 500 mL min⁻¹, respectivamente. As amostras foram coletadas do reator em frascos de vidro com septo, resfriadas em banho de gelo e injetadas no cromatógrafo gasoso e no HPLC (20µL) em triplicata com auxílio de uma micro-seringa. Foi utilizada uma solução de metanol (17% v/v) em água

Tabela 1. Formulações e condições experimentais empregadas na redução dos monômeros e dos outros COVs.

Látex	Técnica Química				Técnica Física		
	NaPS (g)	TBHP (g)	SFS (g)	TA (g)	N ₂ (g h ⁻¹)	H ₂ O (g)	Vácuo (kPa)
SA1	-	-	-	-	-	-	-
SA2	180,0	-	-	-	-	-	-
SA3	-	70,0*	90,0	-	-	35,0	-
SA4	-	70,0*	-	114,0	-	35,0	-
SA5#	-	70,0**	90,0	-	1,0	35,0	50,0
SA6#	-	70,0**	-	114,0	1,0	35,0	50,0
SA7#	-	-	-	-	0,5	90,0	50,0

*Adição de 50% no início e 50% após 1 hora; **Adição de 50% no início e 50% após 30 minutos; #Introdução de N₂ gasoso com vapor de água.

(83% v/v) e ácido fosfórico para ajuste do pH (2,5) como fase móvel. Foi adotada a metodologia com evaporação total^[18] e temperatura de ebulição inferior a 250°C para determinar a concentração dos COVs^[4,12]. A concentração dos COVs nas tintas foi determinada por cromatografia gasosa, empregando o método descrito na norma ISO 11890-2, método 2^[19].

Viscosidade dos látexes e das tintas

A viscosidade dos látexes foi determinada com auxílio de um viscosímetro rotacional digital (Brookfield, DV-E), com fuso n°4 e rotação de 20 rpm a 23°C. A viscosidade das tintas foi determinada em um viscosímetro Krebs-Stormer a 25°C antes e após os testes de estabilidade em temperatura controlada de (23±2)°C e (60±2)°C em câmara com circulação de ar por 7 dias.

Absorção a água dos filmes poliméricos

Os filmes foram obtidos via evaporação da água a 25°C e (50±5)% de UR por 7 dias. Os testes de absorção a água foram conduzidos em uma cuba de vidro com água deionizada estabilizada a (25±2)°C. Os filmes foram pesados, imersos em água por 2 horas e pesados novamente. Foram preparados 20 corpos de prova de (2,0 × 2,0 × 0,1)cm.

Resistência à abrasão dos filmes de tinta

A resistência à abrasão dos filmes de tinta foi determinada de acordo com a metodologia descrita na norma NBR 14940^[20]. As tintas com espessura de (175±5) µm foram mantidas em ambiente climatizado a (23±2)°C e (60±5)% de UR por 7 dias. Os testes foram conduzidos em um equipamento da marca BYK-Gardner PAG 8100, com escova e pasta abrasiva^[20]. Os resultados foram expressos pela média dos 4 corpos de prova analisados.

Resultados

A Tabela 2 mostra as propriedades físico-químicas dos látexes obtidos com as diferentes técnicas de redução dos COVs. Foi observado um decréscimo do pH e da viscosidade dos látexes produzidos com as técnicas química, física e a combinação de ambas, evidenciando o efeito das técnicas de redução dos COVs nas propriedades dos látexes. O látex SA1 apresentou o maior valor de viscosidade, enquanto que os látexes SA5, SA6 e SA7 apresentaram os valores mais baixos. Foi verificado

ainda, um aumento do teor de sólidos, do diâmetro médio das partículas, da TMFF e da concentração de coágulos para os látexes obtidos com a combinação das técnicas química e física (látexes SA5 e SA6) e com a técnica física (látex SA7).

Correlacionando os valores da TMFF e da concentração de coágulos com a concentração dos COVs (Figuras 1a e b) é possível afirmar que a remoção dos COVs afetou as propriedades dos látexes, principalmente quando a técnica física foi combinada com a técnica química. O aumento do diâmetro de partícula dos látexes SA5, SA6 e SA7 foi afetado pela concentração de coágulos e pela técnica empregada na remoção dos COVs (Figura 1d). Estes resultados podem ser justificados pela introdução de N₂ saturado com vapor de água^[21,22] e um possível arraste do neutralizante, surfactante e polímeros de baixa massa molar pelo vácuo^[22-24], resultando no decréscimo do pH e na desestabilização dos látexes. Para os látexes carboxilados, a viscosidade é dependente do pH, da densidade de carga na superfície das partículas e da concentração de coágulos^[17]. De acordo com Wilkinson et al.^[22] o processo físico é eficiente na remoção dos monômeros e dos COVs, mas alta velocidade de agitação e temperatura podem desestabilizar o látex. Everett et al.^[24] observaram a presença de polímeros de baixa massa molar no condensado obtido com a técnica física (vapor de água e vácuo) para diferentes tipos de látexes. É importante ressaltar que no início da introdução do N₂ saturado e vácuo, foi observada a formação de espuma no látex, indicando um possível arraste de surfatante e alcalinizante pelo vácuo.

A Tabela 3 mostra a concentração residual dos monômeros e dos COVs nos látexes obtidos com as diferentes técnicas de redução dos COVs. Independente da partição dos monômeros em água e do agente redutor utilizado (SFS e TA), a técnica química combinada com a técnica física (introdução de N₂ e vácuo) foi mais eficiente na remoção dos monômeros e dos COVs nos látexes SA5 e SA6 em comparação com as outras técnicas. A concentração dos COVs nos látexes SA5 e SA6 foi de 1510 e 1970 ppm, respectivamente, enquanto que para o látex SA1 a concentração foi de 10545 ppm (Tabela 3). É importante ressaltar que a concentração dos COVs nos látexes SA-5 e SA6 foi inferior à obtida nos látexes comercializados para fabricação de tintas.

Para o látex SA7 produzido apenas com a técnica física, a redução dos monômeros não foi significativa, principalmente para os monômeros com maior

Tabela 2. Propriedades físico-químicas dos látexes obtidos com as diferentes técnicas de redução da concentração dos monômeros e dos outros COVs.

Análises	Látexes						
	SA1	SA2	SA3	SA4	SA5	SA6	SA7
Teor de sólidos (%)	49,20	48,80	48,90	48,80	49,60	49,50	49,70
pH	8,30	8,10	8,00	7,90	7,10	7,00	7,10
Viscosidade a 23°C (mPa.s)	3250,0	2750,0	2400,0	2300,0	1950,0	1850,0	2050,0
Diâmetro de partícula (nm)	118,0	120,0	119,0	121,0	140,0	145,0	138,0
Polidispersão	0,018	0,020	0,015	0,013	0,050	0,060	0,020
Concentração de coágulos (ppm)	100,0	190,0	160,0	170,0	430,0	550,0	380,0
TMFF (°C)	18,00	19,00	19,00	19,00	22,00	22,00	23,00

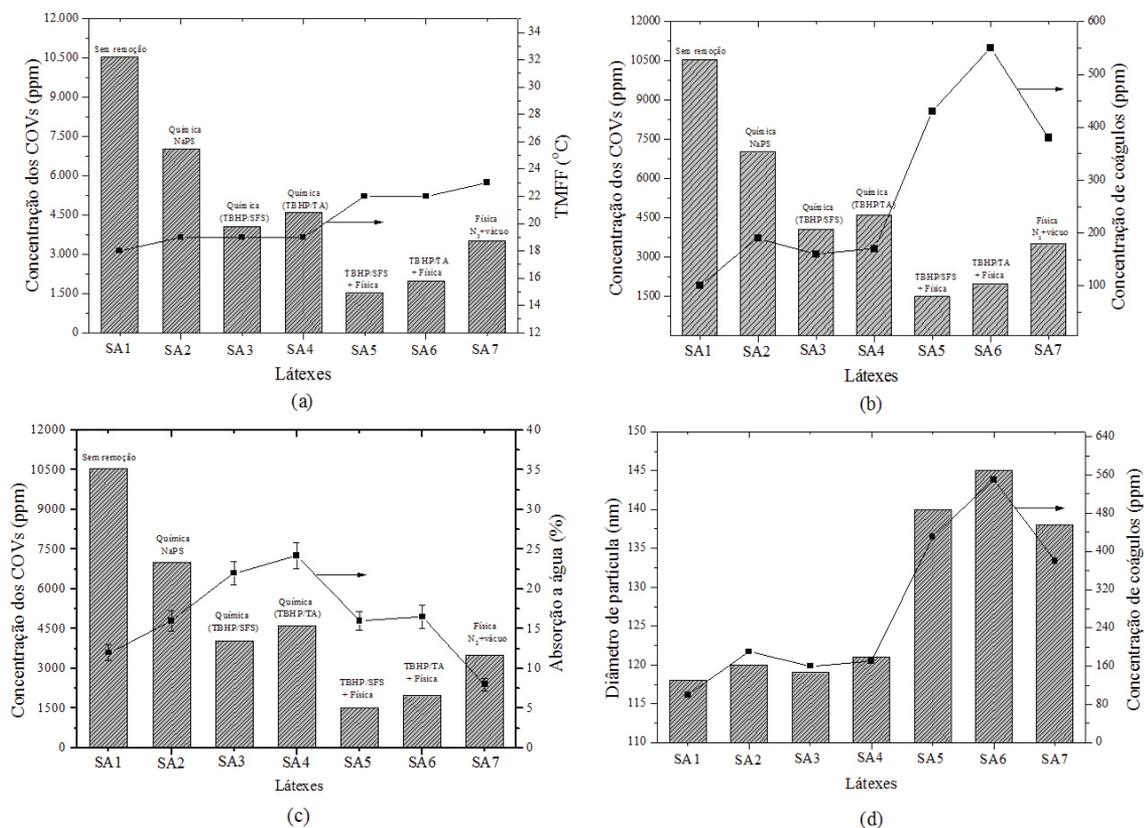


Figura 1. Correlação entre a concentração dos COVs x temperatura mínima de formação de filme (a), concentração de coágulos (b) e absorção a água (c); diâmetro médio de partícula x concentração e coágulos (d).

Tabela 3. Concentração residual dos monômeros e dos outros COVs nos látexes produzidos com as técnicas química, física e a combinação de ambas (técnica química e física).

Monômeros e COVs (ppm)	Látexes						
	SA1	SA2	SA3	SA4	SA5	SA6	SA7
STy	2000,0	981,0	120,0	165,0	5,0	8,0	423,0
2-EHA	2120,0	1090,0	160,0	213,0	32,0	28,0	542,0
AA	267,0	191,0	30,0	63,0	0,0	0,0	108,0
AC	485,0	152,0	10,0	32,0	0,0	0,0	422,0
<i>t</i> -butanol	0,0	0,0	117,0	120,0	0,0	0,0	0,0
Acetona	0,0	0,0	35,0	36,0	0,0	0,0	0,0
Etil benzol	133,0	136,0	131,0	140,0	33,0	17,0	18,0
2-Etil hexanol	1835,0	1658,0	1387,0	1494,0	550,0	697,0	412,0
Outros COVs	3705,0	2806,0	2065,0	2347,0	890,0	1220,0	1175,0
COVs _{Total}	10545,0	7014,0	4055,0	4610,0	1510,0	1970,0	3500,0

solubilidade em água (AA e AC) (Tabela 3). No entanto, a concentração total dos COVs no látex SA7 foi menor em comparação com a concentração dos COVs nos látexes SA3 e SA4. Estes resultados podem ser justificados pela formação de novos compostos (*t*-butanol, acetona, outros), que não foram removidos por não utilizar o processo físico. A eficiência da técnica química combinada com a técnica física (introdução N₂) também foi observada por Kechagia et al.^[12]. A utilização de N₂ saturado com vapor de água e vácuo envolve a transferência de massa dos monômeros e dos COVs nas partículas de polímero, na fase aquosa e nas bolhas de N₂ formadas. A eficiência

desta técnica depende basicamente da solubilidade dos COVs nas diferentes fases, da difusão destes compostos nas partículas de polímero e das condições de processo (temperatura e vazão de N₂)^[12,16]. De acordo com Salazar et al.^[15] a eficiência da técnica física não depende apenas da concentração inicial dos monômeros e dos COVs, mas sim do tempo e das condições de processo utilizadas. É importante ressaltar que o látex SA7 foi produzido com 2 horas de remoção física. Nesta condição, foi observado um aumento da concentração de coágulos e do diâmetro de partícula (Tabela 3 e Figura 1d).

Dentre os agentes de redução utilizados, o SFS apresentou melhor desempenho em comparação com o TA, com menor concentração de coágulos e de COVs (Figura 1b). A eficiência da técnica química de óxido redução está relacionada não apenas com a taxa de formação dos radicais, mas com a polaridade dos radicais formados na fase aquosa, com a mobilidade dos radicais para entrar nas partículas de polímero, com o método de adição e a estabilidade do agente redutor^[13]. Os radicais oriundos da decomposição do TBHP na presença do SFS são mais eficientes devido a sua maior afinidade e facilidade para entrar nas partículas de polímero^[13]. Kechagia et al.^[12] mostraram que a redução do monômero de acrilato de *n*-butila foi superior a 98% com 1 hora de adição do TBHP/ácido ascórbico na relação de 2:1.

A baixa eficiência da técnica química empregada no látex SA2 pode ser explicada pela polaridade dos radicais oriundos da decomposição do NaPS em comparação com o TBHP. Os radicais do tipo SO_4^{*} são mais hidrofílicos e pouco eficientes para entrar nas partículas de polímero. Estes radicais tendem a propagar na fase aquosa até atingir um tamanho suficiente para se tornar hidrofóbico e entrar nas partículas de polímero^[10,13]. Conforme mostrado na Tabela 3 (látex SA1), a somatória da concentração residual dos monômeros foi relativamente alta (≈ 4770 ppm), podendo ter ocorrido preferencialmente terminação bi-molecular na fase aquosa antes do radical propagar e entrar nas partículas de polímero. Hirota et al.^[11] verificaram uma menor eficiência da técnica química de óxido redução (TBHP, NaPS e metabissulfito de sódio) quando comparada com a utilização do NaPS combinado com o aumento da temperatura. De acordo com os autores, o método de adição do TBHP pode ter contribuído para a baixa eficiência da técnica química de óxido redução.

A Figura 1c mostra os resultados de absorção a água dos filmes poliméricos correlacionados com a concentração dos COVs. Os resultados mostram um comportamento mais hidrofílico dos filmes quando a técnica química de óxido redução foi empregada. Os filmes obtidos com os látexes SA3 e SA4 apresentaram os valores mais altos de absorção a água, enquanto que o filme obtido com o látex SA7 apresentou o menor valor, evidenciando o efeito da técnica de redução dos COVs na resistência a água dos filmes. Estes resultados podem ser atribuídos à formação de compostos oriundos dos agentes de redução (SFS e TA) que permanecem no filme polimérico e contribuem para o aumento da absorção a água. Outra hipótese é a polimerização na fase aquosa dos monômeros hidrossolúveis (AA e AC) com a introdução do SFS e TA, aumentando assim à presença de domínios hidrofílicos e uma maior absorção a água do filme^[17]. É importante ressaltar que as concentrações de AA e AC foram reduzidas consideravelmente com a utilização da técnica química combinada com a técnica física (Tabela 3), evidenciando a importância da combinação das técnicas química e física para produção de látexes com baixa concentração de COVs.

A Figura 2a mostra a concentração total dos COVs nas tintas formuladas com os diferentes látexes. Os resultados mostram que a concentração total dos COVs nas tintas foi dependente da concentração dos COVs nos látexes,

ou seja, a menor concentração dos COVs foi obtida para a tinta TSA5 formulada com o látex SA5. A concentração dos COVs na tinta TSA5 foi de 350,0 ppm ($35,0 \text{ g L}^{-1}$), ou seja, 8,4 vezes menor que a concentração dos COVs na tinta TSA1 formulada com o látex SA1 produzido sem remoção dos COVs. Estes resultados mostram que a redução dos monômeros e dos COVs nos látexes é indispensável para fabricação de tintas com baixo odor e baixa concentração de COVs. É importante ressaltar que os monômeros não polimerizados no látex contribuem fortemente para o odor desagradável na tinta.

A Figura 2b mostra os resultados de resistência à abrasão das tintas e a Figura 2c mostra a correlação entre a concentração dos COVs e a resistência à abrasão das tintas formuladas com os látexes produzidos com as técnicas de redução dos monômeros e dos COVs. A resistência à abrasão dos filmes de tinta foi dependente da técnica empregada e da concentração dos COVs nos látexes. A redução dos COVs nos látexes resultou no decréscimo da resistência à abrasão das tintas. As tintas formuladas com os látexes produzidos com a técnica química de óxido redução (SA3 e SA4) e com a combinação das técnicas química e física (SA5 e SA6) apresentaram os valores mais baixos de resistência à abrasão. Já a resistência à abrasão da tinta TSA7 formulada com o látex SA7 foi maior em comparação com a resistência à abrasão das tintas formuladas com os látexes obtidos com a técnica química. Mesmo com uma alta concentração dos COVs, a tinta TSA1 formulada com o látex SA1 apresentou resistência à abrasão superior quando comparada com as outras tintas (Figuras 1b, c). É importante ressaltar que todas as tintas formuladas apresentaram resistência à abrasão superior ao exigido pela Norma NBR 14940^[20].

A resistência à abrasão é definida como a capacidade do filme de tinta resistir ao desgaste abrasivo de uma escova com detergente ou material abrasivo. Esta propriedade está relacionada à qualidade e a quantidade do látex adicionado na formulação da tinta, além dos componentes da tinta. O decréscimo da resistência à abrasão nas tintas pode ser correlacionado com a absorção a água, a TMFF dos filmes poliméricos, a concentração dos COVs nas tintas e com as técnicas empregadas na redução dos monômeros e dos COVs. A redução dos COVs nos látexes pode ter afetado a coalescência das partículas de polímero e a aderência da tinta no substrato, resultando em baixa resistência à abrasão. De acordo com Chang et al.^[23] a redução dos COVs em formulações de tinta pode comprometer as propriedades de aplicação e deixar a tinta imprópria para algumas aplicações. A introdução do NaPS e dos agentes de redução (SFS e TA) pode ter contribuído para o decréscimo da resistência a água e abrasão dos filmes de tinta, devido à presença de compostos oriundos da decomposição do NaPS, SFS e TA. Khan et al.^[25] observaram um decréscimo de 28% na resistência à abrasão das tintas formuladas com látexes produzidos com a técnica de óxido redução em comparação com o látex obtido com o NaPS. Outro fator importante a ser considerado é uma possível remoção de surfactante e polieletrólitos pelo vácuo^[22] (técnica física), os quais auxiliam na dispersão dos pigmentos na tinta e na formação de um filme mais uniforme e com maior resistência a abrasão^[17,26]. De acordo com Oliveira et al.^[17]

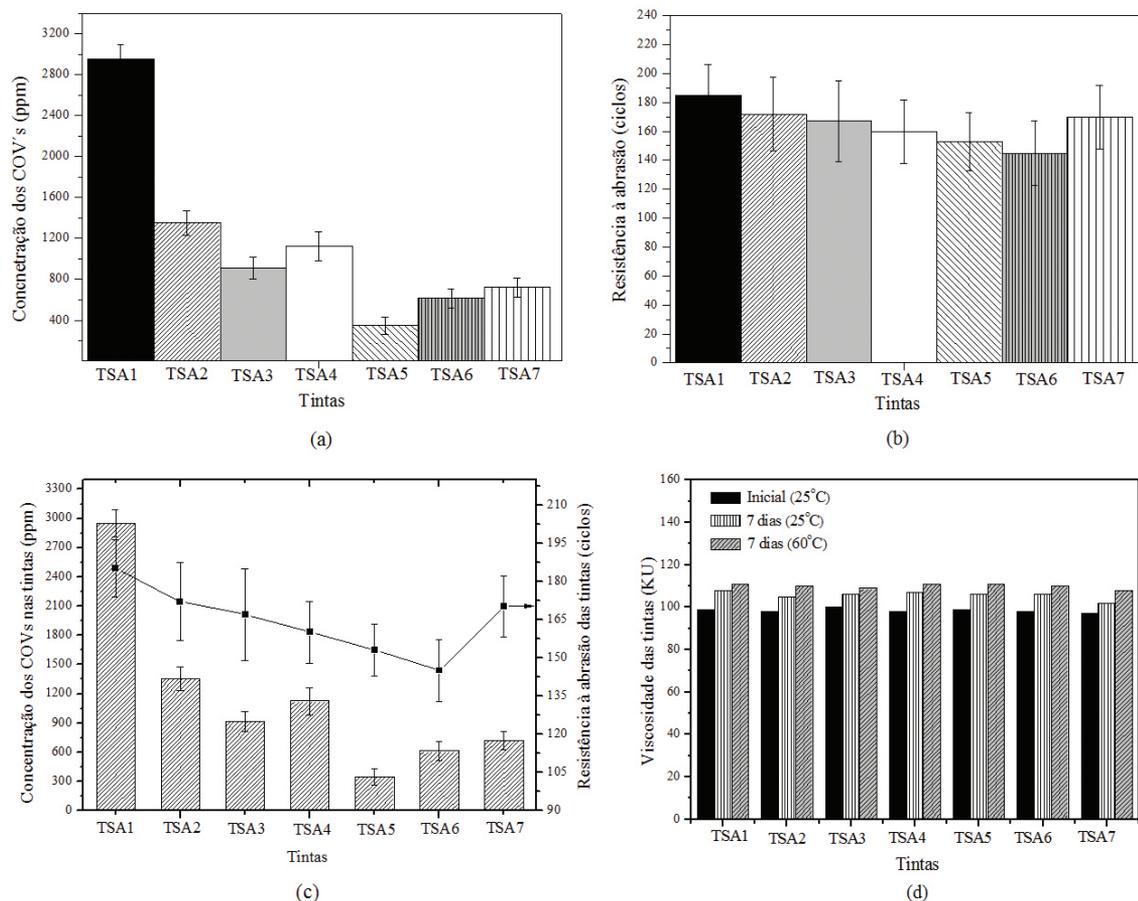


Figura 2. Propriedades de aplicação das tintas formuladas. Concentração dos COVs nas tintas (a); resistência à abrasão das tintas após 7 dias a $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ e $(60\pm 5)\%$ de UR (b); correlação entre a concentração dos COVs nas tintas \times resistência à abrasão (c); viscosidade e estabilidade das tintas sob diferentes condições de estocagem (d).

a remoção de polieletrólitos na fase aquosa resulta na redução da resistência à abrasão dos filmes de tinta.

As técnicas empregadas na redução dos COVs não tiveram influência significativa na viscosidade e na estabilidade das tintas (Figura 2d) quando expostas sob diferentes condições de estocagem. O pequeno aumento da viscosidade observado na Figura 2d pode ser atribuído à interação do espessante associativo utilizado no ajuste da viscosidade das tintas com os componentes da formulação.

Conclusões

A técnica química de óxido-redução combinada com a técnica física foi mais eficiente na redução dos monômeros e dos COVs, demonstrando ser indispensável para produção de látexes com baixo odor e baixa concentração de COVs. As técnicas química (NaPS) e física não combinadas foram pouco eficientes na redução dos monômeros e dos COVs. As propriedades físico-químicas dos látexes (TMFF, diâmetro de partícula, concentração de coágulos) foram afetadas pelas técnicas química, física e a combinação de ambas. A concentração dos COVs no látex SA-5 foi inferior à concentração nos

produtos de mercado para fabricação de tintas de com baixo odor.

As técnicas empregadas na redução dos monômeros e dos COVs tiveram influência negativa nas propriedades de aplicação das tintas. A absorção a água dos filmes poliméricos foi afetada pela técnica empregada na redução dos COVs. A técnica química de óxido-redução afetou significativamente a resistência a água dos filmes poliméricos. A resistência à abrasão dos filmes de tinta foi dependente da técnica empregada e da concentração dos COVs. Os valores mais baixos de resistência à abrasão foram obtidos para as tintas formuladas com os látexes produzidos com as técnicas combinadas (química de óxido-redução e física). O valor mais alto de resistência à abrasão foi obtido para a tinta formulada com o látex sem remoção dos COVs. A concentração dos COVs não teve influência significativa na viscosidade e na estabilidade das tintas quando expostas sob diferentes condições de estocagem. Todas as tintas formuladas apresentaram propriedades de aplicação superiores ao exigido pela Norma NBR 14940.

Referências Bibliográficas

1. Oliveira, M. P.; Kita, A. & Silva, C. R. - Paint & Pintura, **171**, p.92 (2012).
2. Uemoto, K. L.; Ikematsu, P. & Agopyan, V. - "Impacto ambiental das tintas imobiliárias", in: Construção e Meio Ambiente, cap.3, Sattler, M. & Pereira, F.O.R. (ed.), Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído, Porto Alegre (2006).
3. Jie, Y.; Ismail, N. H. & Isa, Z. M. - J. Formos. Med. Assoc., **110**, p.555 (2011). PMID:21930065. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfma.2011.07.003>
4. EUR-Lex - "Directive 2004/42/CE of the European Parliament and the Council". European Union Publications Office. (2007).
5. United States Environmental Protection Agency - EPA - "An introduction to indoor air quality volatile organic compounds". EPA. Disponível em <<http://www.epa.gov/iaq/voc2.html>>. Acesso em: 28 jul. 2013.
6. Green Seal - "GS-11: Green Seal standard for paints and coatings". Washington, p.1-16 (2010).
7. Richey, B. & Burch, M. - "Applications for decorative and protective coatings", in: Polymer dispersions and their industrial applications, cap.6, Urban, D. & Takamura, K. (ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2002). <http://dx.doi.org/10.1002/3527600582.ch6>
8. Ilundain, P.; Cunha, L.; Salazar, R.; Alvarez, D.; Barandiaran, M.J. & Asua, J.M. - J. Appl. Polym. Sci., **83**, p.923 (2002). <http://dx.doi.org/10.1002/app.10151>
9. Araújo, P. H. H.; Sayer, C.; Poço, J. G. R. & Giudici, R. - Polym. Eng. Sci., **42**, p.1442 (2002). <http://dx.doi.org/10.1002/pen.11043>
10. Barandiaran, M. J. & Asua, J. M. "Removal of Monomers and VOCs from Polymers" in: Handbook of polymer reaction engineering, cap.18, Meyer, T.H. & Keurentjes, J. (ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim (2008).
11. Hirota, W. H.; Reis, M. M.; Sayer, C. & Giudici, R. - Polímeros, **14**, p.51 (2004). <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282004000100014>
12. Kechagia, Z.; Kammona, O.; Pladis, P.; Alexopoulos, A. H. & Kiparissides, C. - Macromol. React. Eng. **5**, p.479 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/mren.201100025>
13. Ilundain, P.; Alvarez, D.; Cunha, L.; Salazar, R.; Barandiaran, M. J. & Asua, J. M. - J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., **40**, p.4245 (2002). <http://dx.doi.org/10.1002/pola.10506>
14. Cunha, L.; Ilundain, P.; Salazar, R.; Alvarez, D.; Barandiaran, M.J. & Asua, J.M. - Polymer, **42**, p.391 (2001).
15. Salazar, R.; Ilundain, P.; Alvarez, D.; Cunha, L.; Barandiaran, M. J. & Asua, J. M. - Ind. Eng. Chem. Res., **44**, p.4042 (2005). <http://dx.doi.org/10.1021/ie050151g>
16. Aerts, M.; Meuldijk, J.; Kemmere, M. & Keurentjes, J. - J. Macromol. Symp., **302**, p.297 (2011). <http://dx.doi.org/10.1002/masy.201000052>
17. Oliveira, M. P.; Silva, C. R. & Guerrini, L. M.- J. Coat. Technol. Res., **8**, p.439 (2011). <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-010-9317-7>
18. Chai, X. S.; Hou, Q. X. & Schork, F. J. - J. Chromatogr. A, **1040**, p.163 (2004). <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2004.04.024>
19. International Organization for Standardization - ISO. - "Paint and varnishes: determination of Volatile Organic Compound (VOC) content. Part 2: Gas-chromatographic method". (2013). (ISO 11890-2).
20. Associação Brasileira de Normas Técnicas - ABNT. - "Tintas para construção civil. Método para avaliação de desempenho de tintas para edificações não industriais. Determinação da resistência à abrasão úmida", ABNT (2003). (NBR 14940).
21. Vanderhoff, J. W. - Chem. Eng. Sci., **48**, p.203 (1993). [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509\(93\)80009-F](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(93)80009-F)
22. Wilkinson, M. C.; Hearn, J. & Steward, P. A. - Adv. Colloid Interf. Sci., **81**, p.77 (1999). [http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00084-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00084-0)
23. Chang, J. C. S.; Fortmann, R.; Roache, N. & Lao, H. C. - Indoor Air, **9**, p.253 (1999). PMID:10649858. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0668.1999.00004.x>
24. Everett, D. H.; Gultepe, M. E. & Wilkinson, M. C. - J. Colloid Interf. Sci., **71**, p.336 (1979). [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(79\)90244-3](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(79)90244-3)
25. Khan, A. K.; Roy, B. C. & Dolui, S. K. - J. Sci., Ind. Res., **65**, p.744 (2006).
26. Wildeson, J.; Smith, A.; Gong, X.; Davis, H. T. & Scriven, L. E. - J. Coat. Tech., **5**, p.32 (2008).

Enviado: Ago. 1, 2013

Reenviado: Fev. 3, 2014

Aceito: Mar. 10, 2014