

**A INFLUÊNCIA DO ESTIRENO NA COMPOSIÇÃO MONOMÉRICA DE DISPERSÕES  
AQUOSAS DE COPOLÍMEROS ACRÍLICOS UTILIZADOS EM TINTAS PARA  
CONSTRUÇÃO CIVIL, E SUA RELAÇÃO QUANTO AO ATENDIMENTO À ABNT NBR  
15078/15079.**

**AREAS, Alex Aparecido da Silva; SOUZA, Marcos Rogério de Souza.**

[alex\\_areas@ig.com.br](mailto:alex_areas@ig.com.br)

Centro de Pós Graduação Oswaldo Cruz.

**Resumo:** *A partir de duas dispersões aquosas de copolímeros acrílicos, com relações monoméricas diferentes (com teores de monômero estireno distintos), e de uma estrutura de formulação de tinta látex econômica, utilizada como parâmetro, submetem-se os produtos resultantes aos ensaios da ABNT NBR 15078, onde se pôde constatar a influência positiva da Tg (Temperatura de Transição Vítrea) do monômero de estireno, com o aumento da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva na versão com o maior teor, resultando no enquadramento da tinta econômica à norma.*

**Palavras-chave:** *Estireno, Temperatura, Transição, Vítrea, Tg, NBR 15078.*

**Abstract:** *From two aqueous dispersions of acrylic copolymers with different monomer relationships (with different contents of styrene monomer), and a structure of economic latex paint formulation used as a parameter, submit to testing the resulting products a ABNT NBR 15078 Brazilian norm, where we have seen the positive influence of Tg (Glass Transition Temperature) of styrene monomer, with increased abrasion resistance without abrasive past in a higher percentage styrene levels version, resulting in economic framework of the standard ink.*

**Keywords:** *Styrene, Temperature, Transition, Glass, Tg, NBR 15078.*

## **1 INTRODUÇÃO**

A ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas publicou, em 30 de junho de 2004, a primeira norma para tinta látex do país, a NBR 15079 – Especificação dos requisitos mínimos – Tinta látex econômica nas cores claras. A partir desta data, todas as tintas látex comercializadas no Brasil, de qualquer nível de qualidade, deveriam atender pelo menos aos requisitos mínimos exigidos pela ABNT. É importante destacar que a tinta látex econômica corresponderia ao menor

nível de qualidade dessa categoria. (ABRAFATI, 2012). Frente a este novo panorama, a produção e comercialização de produtos em consonância com as normas técnicas passaram a ser previstas pelo Código de Defesa do Consumidor, artigo 39. (ABRAFATI 2012). Essa publicação teve desdobramentos em todo o território nacional, tornando-se um verdadeiro divisor de águas para o setor, levando os produtores de tintas, mas, sobretudo os de médio e pequeno porte, a adaptações em seus produtos, que trariam o aumento da qualidade técnica, em detrimento de suas margens de lucro.

Neste mesmo intervalo, procedimentos e testes adotados por empresas líderes de mercado em todo o país foram confrontados e discutidos em fóruns técnicos intermediados pela ABRAFATI onde a resultante tornar-se-ia mais tarde, parâmetro para o controle desses requisitos mínimos, dentre eles, o de determinação da resistência a abrasão úmida sem pasta abrasiva ABNT NBR 15078, elemento norteador para o enquadramento de tintas econômicas. Esse ensaio mede o número de ciclos necessários para a remoção da tinta (aplicada em um corpo de prova) em no mínimo 80% da área percorrida pela escova, seu resultado expressa a relação direta entre a eficiência da adesão da tinta ao substrato (parede), e sua resistência quando submetida a uma ação de escovamento para a limpeza da superfície. A referência mínima para enquadramento na categoria econômica foi estipulada em 100 ciclos.

Essa realidade, não atingiria tão somente os produtores de tintas, mas também os produtores de insumos como, por exemplo, os de polímeros, que tiveram de adequar seus produtos para que conferissem maior resistência às tintas.

Tintas econômicas, por possuírem uma concentração volumétrica de pigmentos alta, onde os teores de copolímero se encontram na composição em percentuais mais baixos, necessitam de copolímeros com maior dureza, para que confirmem maior resistência mecânica na película seca. Em resumo, são formulações onde um volume de sólidos polimérico muito pequeno deve fazer uma diferença muito grande.

## **2 OBJETIVOS**

O presente trabalho tem como objetivo, comprovar que tintas para construção civil podem ter suas características de resistência à abrasão úmida melhoradas pelo aumento do percentual de estireno na relação monomérica dos copolímeros que são utilizados como componente base nessas formulações. O componente base é um produto macromolecular. Atua como agente aglutinante (“Binder”) dos demais constituintes da formulação (MANO/MENDES, 2004).

## **3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### 3.1 Temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura mínima de formação de filme (TMFF).

À temperatura ambiente, alguns polímeros são quebradiços, enquanto outros apresentam aspecto parecido com o da borracha. Chama-se temperatura de transição vítrea (Tg), aquela temperatura na qual o polímero passa do estado vítreo ou quebradiço para o estado físico similar ao da borracha. A composição do polímero ou copolímero influi diretamente em duas importantes características relacionadas com a coalescência (formação do filme): temperatura de transição vítrea (Tg) e a temperatura mínima de formação de filme (TMFF). Esta é a temperatura mínima na qual o polímero ou copolímero emulsionado forma um filme contínuo quando coalesce. Estas duas características podem ser modificadas, dentro de certos limites, através do uso de aditivos específicos. Em temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea as cadeias permanecem praticamente imóveis e por isso é muito mais difícil a formação de um filme contínuo (FAZENDA, 1995).

O valor de Tg de um homopolímero de Poliestireno é de 100°C enquanto que o de Poliacrilato de Butila é de -54°C. Então é de se imaginar que variações de percentuais entre esses monômeros na composição de copolímeros nos levarão a materiais com durezas obviamente bem diferentes. O Tg de um polímero resultante de uma mistura monomérica qualquer pode ser calculado a partir da equação de Fox:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g1}} + \frac{X_2}{T_{g2}} + \dots + \frac{X_n}{T_{gn}} \quad \text{onde:}$$

Tg: temperatura de transição vítrea do copolímero.

Tg<sub>1</sub>, Tg<sub>2</sub>, Tg<sub>n</sub>: temperaturas de transição vítrea dos homopolímeros 1,2, ... n em Kelvin.

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, ... X<sub>n</sub>: Frações molares dos monômeros 1,2, ... n no copolímero.

Essas diferenças de Tg entre os homopolímeros de Estireno em relação aos do Acrilato de Butila justificam a sua escolha para aumentar a dureza do copolímero, e por conseqüência, da tinta produzida com ele. “Segundo Canevarolo (2006), O volume dos grupos laterais (anéis aromáticos) existentes na macromolécula, provenientes da polimerização do estireno, resultam em polímeros e copolímeros com maior temperatura de transição vítrea (Tg). A presença de um grupo lateral volumoso tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a cadeia adquira mobilidade, isto é, aumentando o Tg do polímero proporcionalmente ao seu volume. Por outro lado, a dificuldade de empacotamento gerada por este grupo volumoso dificulta a cristalização (reduzindo os valores da fração cristalina) podendo até impedi-la completamente. Isto fica claro quando é feita uma comparação do comportamento de três polímeros comuns: PE, PVC e PS”.

A proposta deste trabalho baseou-se em duas dispersões aquosas estireno acrílicas, produzidas em âmbito experimental, com relações de estireno/acrilato de butila distintos. A primeira, contou com 22% de estireno e 23,8% de acrilato de butila, que se sabe não atende as exigências da norma, a outra, contou com 26% de estireno e 21% de acrilato de butila. Utilizou-se a equação de Fox para calcular o Tg teórico dos dois copolímeros com as devidas frações molares e temperaturas Kelvin:

**Tabela 1** Valores utilizados para o cálculo do Tg Fox (Teórico).

<b>22% estireno</b>				
Monômeros	acrilamida	ácido acrílico	estireno	acrilato butila
Fração Molar	0,03212	0,02168	0,45622	0,48998
Tg (K)	438	379	373	219
<b>Tg teórico</b>		<b>278,39K ou 5,39°C</b>		

<b>26% estireno</b>				
Monômeros	acrilamida	ácido acrílico	estireno	acrilato butila
Fração Molar	0,02034	0,02144	0,52877	0,42495
Tg (K)	438	379	373	219
<b>Tg teórico</b>		<b>287,22K ou 14,22°C</b>		

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva. ABNT NBR 15078.

#### *Equipamentos:*

- Máquina para lavabilidade conforme modelo BYK-Gardner PAG-8100 (anexo 2).

Nota 1: A máquina de lavabilidade deve ser nivelada antes do uso e operada a  $(37 \pm 1)$  cpm. Antes de cada teste, conferir se a correia do motor e o cabo que prende a escova estão em ordem.

- Escova de pêlo de porco (AG 8111 BYK Gardner) e suporte para escova com calço de borracha de dimensões aproximadas de (90mm x 40mm x 3mm) com massa total de 454 g +/- 5g (se necessário utilizar contrapeso);

Nota 2: As cerdas devem estar niveladas antes do uso para permitir um desgaste uniforme sobre a superfície da tinta.

Nota 3: O nivelamento das cerdas da escova é feito com o movimento da mesma sobre uma lixa de óxido de alumínio número 100/120 ou sobre uma tela de esmeril colocada na extensão da placa de vidro na máquina de lavabilidade. Usar sempre lixa ou tela de esmeril nova.

Nota 4: O número total de ciclos necessários para nivelar as cerdas da escova pode variar de 1 000 a 5 000.

Nota 5: Substituir a escova quando as cerdas estiverem com altura inferior a 16 mm.

- Extensor de barra com abertura de 175  $\mu\text{m}$  (largura 170 – 180 mm).

### ***Materiais:***

- Placa de vidro ou de policarbonato de dimensões aproximadas de 432 mm x 165 mm x 5 mm
- Lâmina de PVC preta (Leneta) de dimensões aproximadas de 435 mm x 170 mm.
- Fita adesiva tipo crepe.
- Pipeta de 5 mL.
- Pano macio e absorvente.
- Espátula de aço inoxidável.
- Álcool para limpeza

### ***Reagentes***

- Água deionizada ou destilada
- Solução a 1% de nonilfenol etoxilado com 9 a 10 moles de óxido de eteno em água deionizada ou destilada.

### ***Preparação dos Corpos de prova***

- Limpar a superfície da placa de vidro ou da placa de policarbonato e ambos os lados da lâmina de PVC, com o pano embebido em álcool, a fim de eliminar qualquer impureza. Colocar a lâmina de PVC sobre a placa de vidro, prendendo um dos lados com fita adesiva.
- Homogeneizar a tinta e estendê-la sobre a lâmina de PVC, utilizando o extensor no sentido longitudinal da placa com tempo de extensão de 3 s a 5 s. Secar por (07) sete dias em ambiente com troca de ar à temperatura de  $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $(60 \pm 5) \%$  sobre uma superfície nivelada.

### ***Procedimento do teste***

- Deixar a escova imersa em água destilada por um período mínimo de 8 h antes do início do teste;

- Retirar a escova da água e agitá-la com vigor para eliminar o excesso. Colocar a escova no suporte certificando-se de que o calço de borracha esteja posicionado entre o bloco da escova e o suporte e que a escova esteja sempre na mesma posição. Marcar a escova e o suporte antes do ensaio;
- Fixar a lâmina de PVC (corpo-de-prova) sobre a placa de policarbonato e colocar o conjunto na bandeja fixando-o com os grampos. Umedecer a lâmina de PVC com 5 mL de água potável no percurso da escova com o auxílio da pipeta;
- Posicionar o suporte com a escova no meio da bandeja e conectar os cabos guia;
- Posicionar o reservatório com a solução detergente, de forma que as gotas da solução caiam na parte central da lâmina de PVC;
- Regular a velocidade de gotejamento para 30 gotas por minuto;
- Zerar o marcador e acionar o equipamento. Efetuar a leitura do ponto final quando ocorrer o desgaste de no mínimo 80% da área percorrida pela escova (30 cm de extensão), de acordo com o (anexo 3). A identificação da extensão de 30 cm deve ser realizada com o auxílio de uma régua. É importante destacar que o desgaste na película de tinta não acontece de forma uniforme. Portanto, na utilização da régua não deve fixar 30 cm na cartela e sim deslocar a régua de acordo com o local do desgaste, como ilustrado no (anexo 4). Executar o ensaio em triplicata.

### ***Resultados/ Cálculos***

- O resultado será expresso em número de ciclos necessários para a remoção da película de tinta conforme (anexo 3).

Nota 6: um ciclo corresponde a uma ida e volta da escova.

- Calcular a média dos resultados obtidos, desconsiderar o ensaio cujo resultado seja diferente de 25% da média. Neste caso, considerar a média dos outros dois resultados.
- No caso de ainda um dos dois resultados ainda ser diferente da nova média, num valor superior a 25% desconsiderar este ensaio e realizar outro. (ABNT NBR 15078).

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Como complemento, realizamos testes de DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC - do inglês "Differential Scanning Calorimetry"). Os resultados de Tg práticos diferiram do teórico indicando 20,6°C para a versão com 22% de estireno e 32,8°C para a versão com 26% (figuras 1 e 2). Realizou-se também testes de determinação das temperaturas mínimas de formação de filme (TMFF) desses dois copolímeros. Eles apresentaram respectivamente 10°C para a versão com 22% e 16°C para a versão com 26%. Na estrutura da formulação do segundo copolímero, foi necessária a adição de 1,8 % de um agente coalescente para o ajuste da TMFF. Teores maiores de estireno não foram levados adiante, pois não confeririam características de formação de filme adequadas, e requereriam altos níveis de aditivação que extrapolariam os limites de custos do produto.

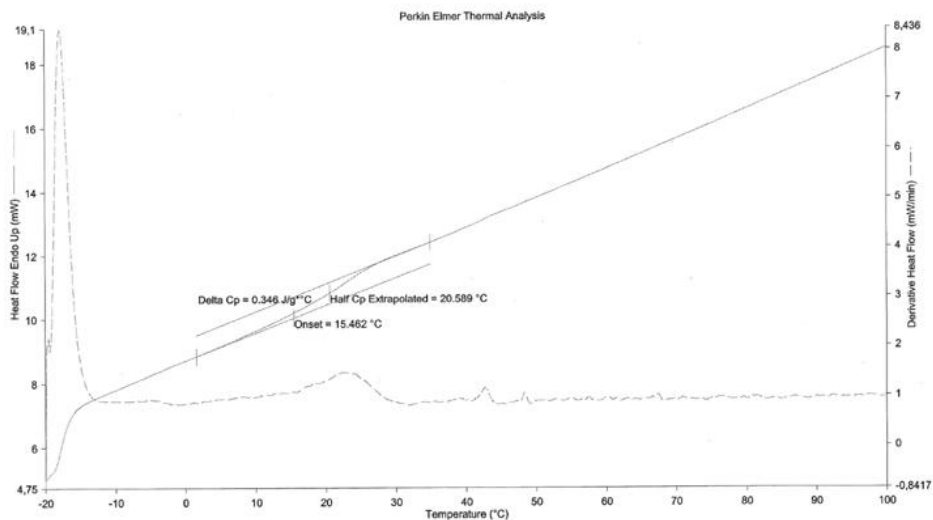


Fig. 1: Gráfico da análise de DSC do copolímero com 22% de estireno.

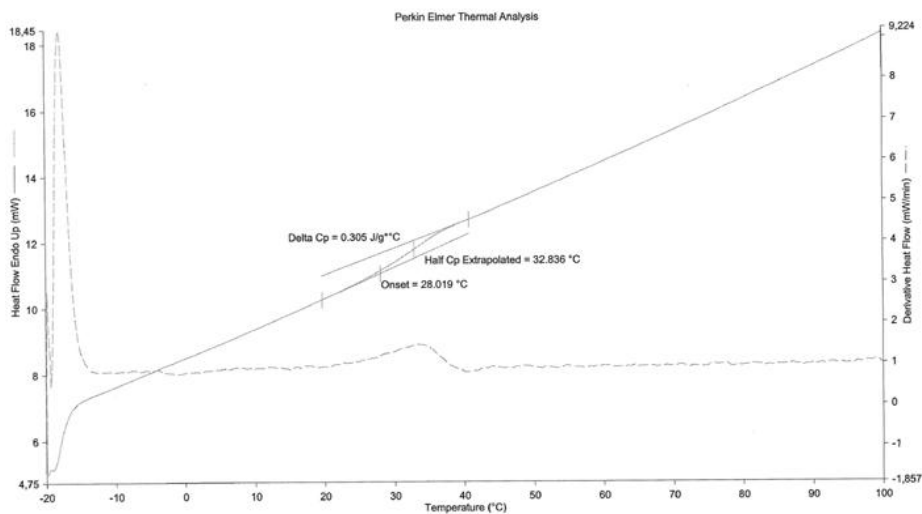


Fig. 2: Gráfico da análise de DSC do copolímero com 26% de estireno.

Os dois copolímeros foram submetidos à caracterização por infravermelho e posteriormente foram utilizados como componente base na concentração de 7% em uma composição de tinta econômica (anexo 1) que possui estrutura em acordo com a norma. Como citado, ela deveria resistir no mínimo 100 ciclos de lavabilidade.

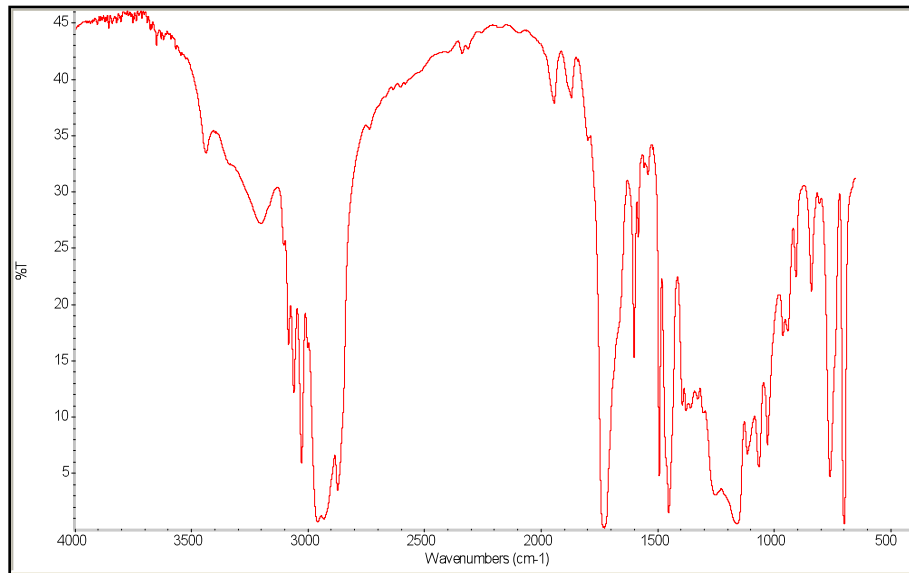


Fig. 3: Espectrograma a partir de filme seco do copolímero com 22% de estireno.

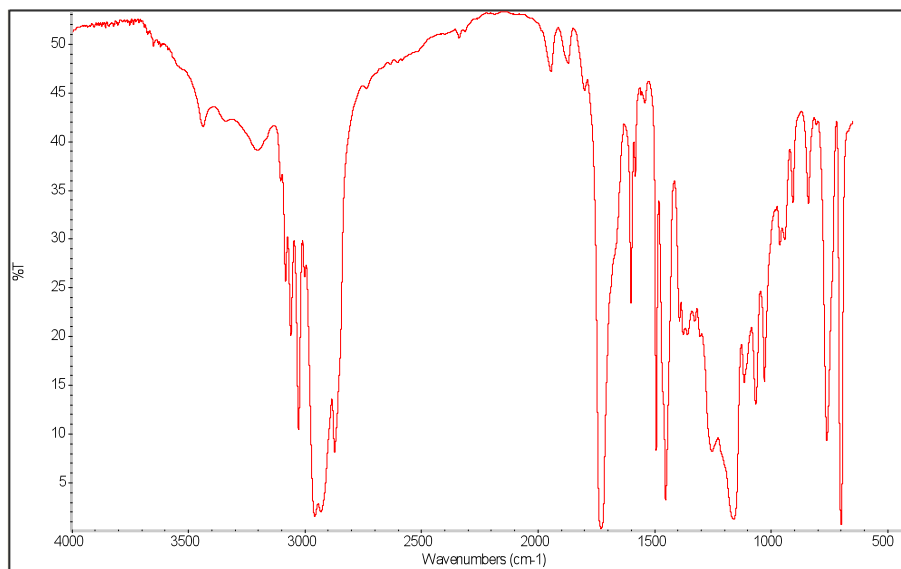


Fig. 4: Espectrograma a partir de filme seco do copolímero com 26% de estireno.

Os resultados de resistência à abrasão úmida com o copolímero com 26% de estireno foram expressivamente melhores em relação ao copolímero com 22%. Cabe um adendo de que a norma permite uma variância de até 25% nos resultados das replicatas em um mesmo teste, o que se entende ser uma faixa muito larga e questionável. Em si, o teste tem pré-requisitos que se não observados com o critério necessário, impactam direta e negativamente no resultado final. Dentre



eles, pode-se citar a concentração da solução do tensoativo, a velocidade de gotejamento da solução do tensoativo durante o teste, as condições prévias da escova, o nivelamento da máquina, a manutenção preventiva da máquina, a calibração do extensor de filmes usado para estender a tinta na lâmina de PVC, as condições da superfície onde se estende o filme da tinta na lâmina de PVC, e principalmente as condições de temperatura e umidade relativa do ar na sala, durante os sete dias de secagem. Outro ponto de relevância é o fator humano ou operacional, no que tange a interpretação do desgaste na película da tinta.

Reproduziu-se as tintas (anexo 1) com ambos os copolímeros, três vezes cada uma, gerando seis ensaios realizados aos pares ao longo de três semanas. A média da variação percentual de todas as replicatas ao final dos testes foi de 9,5%, e a maior variação encontrada foi de 17%. Os resultados médios finais dos três ensaios foram de 97 ciclos para a versão com 22% de estireno, versus 192 ciclos para a versão com 26%, confirmando todas as nossas expectativas.

**Tabela 2** Resultados de Resistência à abrasão úmida (NBR 15078) primeiro ensaio.

<b>22% estireno</b>		
Valor encontrado - Ciclos	Valor referência mínima - Ciclos	
89		
91		
93	100	Variação Replicata %
<b>Média 91</b>		<b>4</b>
<b>26% estireno</b>		
Valor encontrado - Ciclos	Valor referência mínima - Ciclos	
182		
186		
195	100	Variação Replicata %
<b>Média 188</b>		<b>7</b>

**Tabela 3** Resultados de Resistência à abrasão úmida (NBR 15078) segundo ensaio.

<b>22% estireno</b>		
Valor encontrado - Ciclos	Valor referência mínima - Ciclos	
88	100	
99		Variação

	103		Replicata %
Média	<b>97</b>		<b>17</b>
<b>26% estireno</b>			
	Valor encontrado - Ciclos	Valor referência mínima - Ciclos	
	184		
	189		
	206	100	Varição Replicata %
Média	<b>193</b>		<b>12</b>

**Tabela 4** Resultados de Resistência à abrasão úmida (NBR 15078) terceiro ensaio.

<b>22% estireno</b>			
	Valor encontrado - Ciclos	Valor referência mínima - Ciclos	
	106		
	101		
	102	100	Varição Replicata %
Média	<b>103</b>		<b>5</b>
<b>26% estireno</b>			
	Valor encontrado - Ciclos	Valor referência mínima - Ciclos	
	208		
	185		
	196	100	Varição Replicata %
Média	<b>196</b>		<b>12</b>

**Tabela 5** Resultados de Resistência à abrasão úmida (NBR 15078).  
Média final dos três ensaios.

<b>22% estireno</b>	
Valor encontrado - Ciclos	Valor referência mínima - Ciclos

	91		
	97		
	103	100	Varição Replicata %
Média	97		<b>13</b>
<b>26% estireno</b>			
	Valor encontrado - Ciclos	Valor referência mínima - Ciclos	
	188		
	193		
	196	100	Varição Replicata %
Média	192		<b>4</b>

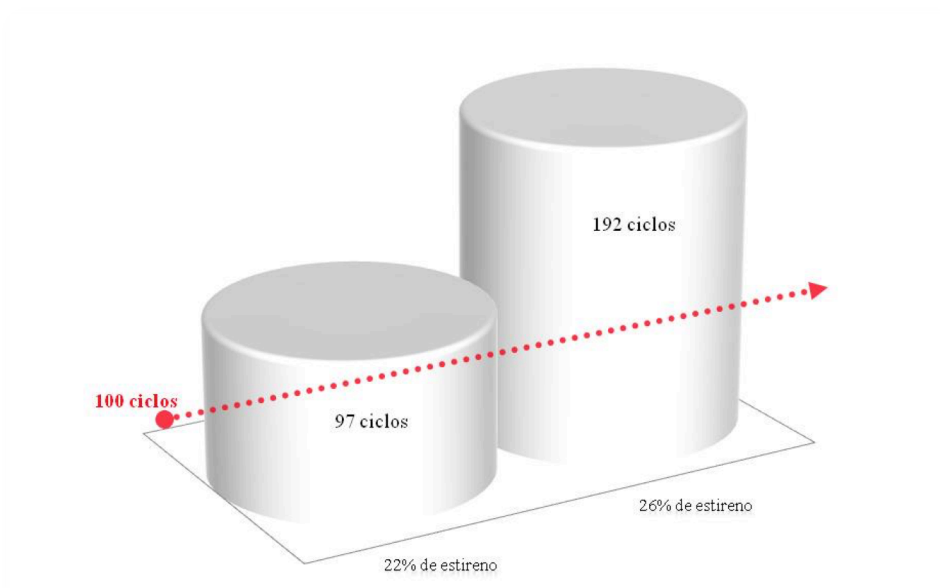


Fig. 5: Média final dos resultados de resistência a abrasão úmida (NBR 15078).

## 6 CONCLUSÕES

Obviamente, que o principal critério de avaliação deste trabalho, remeteria ao atendimento à NBR 15078, o que se conseguiu, no entanto, a plenitude do sucesso, abrangeria vários outros aspectos. Este novo copolímero deveria oferecer um resultado de resistência à abrasão úmida melhor

adequado para formulações de tintas da categoria econômica, mas, sobretudo, deveria também manter ou até aperfeiçoar propriedades em outros tipos de utilização.

Copolímeros estireno acrílicos destinados para a indústria de tintas para construção civil, de longe, não são especialidades químicas, e as indústrias quase em sua totalidade, preferem trabalhar com um único tipo de copolímero em todas as suas linhas de produtos. Um aumento da resistência à abrasão não poderia vir em detrimento, nem restrição dessa amplitude de utilização.

Felizmente, essa alteração da relação monomérica combinadamente com novos parâmetros de processo adotados, levou-nos a um produto muito versátil, que propiciou ainda, excelentes resultados em outras utilizações como: complementos (massa acrílica, massa corrida e seladores), tintas standard com acabamento fosco e tintas premium com acabamento fosco, acetinado e semi-brilho. As principais características positivas que poderiam ser citadas seriam a excelente compatibilidade com dispersões de pigmentos, e com modificadores de reologia do tipo HASE (acrílicos), HEUR (uretânicos), e também HEURASE, (acrílico-uretânicos), além de excelentes características de brilho e de sensibilidade a água da película seca.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**ABNT NBR 15078** - Tintas para construção civil - Especificação dos requisitos mínimos de desempenho de tintas para edificações não industriais - tinta látex nas cores claras, 3ª edição, 2011.

**ABNT NBR 15079** - Determinação da resistência à abrasão úmida sem pasta abrasiva, 3ª edição, 2011.

**ABRAFATI**- [w.w.w.tintadequalidade.com.br](http://w.w.w.tintadequalidade.com.br).

BERNAL,C./COUTO, A.B./BREVIGLIERI, S.T./CAVALHEIRO, E.T.G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais, **Revista Química Nova**, Vol. 25, 2002, pags. 849-855.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros – **Um texto básico para tecnólogos e Engenheiros**. 2ª ed. rev. ampl. São Paulo: Artliber, 2002, pag.165.

CONMETRO apud ABRAFATI.

FAZENDA, J.M.R. **Tintas e Vernizes: Ciência e Tecnologia / Coordenação**. 2ª ed. São Paulo: ABRAFATI, 1995, pags. 465, 466, 482, 483, 484 e 486.

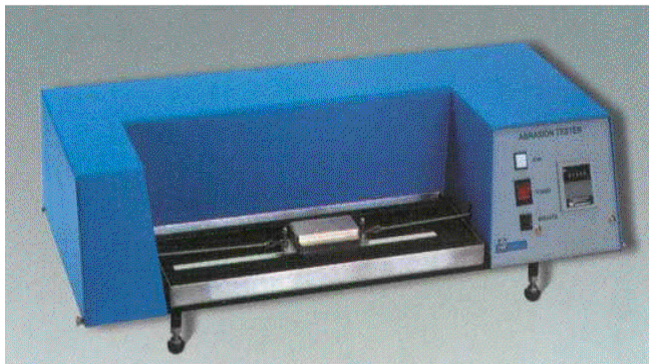
MANO, E. B./MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2ª ed. rev. e ampl. – São Paulo: Edgard Blucher, 2004, pag. 132.

## 8 ANEXOS

Anexo 1 - Fórmula de Tinta acrílica Fosca Econômica (em acordo com a NBR 15078).

<i>Dispersão:</i>	<i>%</i>
Água.....	37,00
Nitrito de Sódio.....	0,05
Dispersante .....	0,50
Propileno glicol.....	0,70
Antiespumante.....	0,25
Dióxido de Titânio.....	3,00
Caulim.....	28,00
Carbonato ppt.....	7,00
<b>Total Dispersão:</b>	<b>76,50</b>
<i>Diluição:</i>	<i>%</i>
Água.....	11,05
Antiespumante.....	0,25
<b>Copolímero estireno acrílico em teste.....</b>	<b>7,00</b>
Hidróxido de Amônio.....	0,80
Biocida .....	0,50
Aguarrás.....	2,50
Espessante Acrílico .....	1,40
<b>Total Fórmula:</b>	<b>100,00</b>

Anexo 2 - Máquina de lavabilidade conforme modelo Byk-Gardner PAG-8100.



Anexo 3 - Placa de PVC após o ensaio ilustrando desgaste de no mínimo 80% da área.



Anexo 4 - Placa de PVC após o ensaio, ilustrando o auxílio de uma régua para a determinação do desgaste de 80% da área.

