

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Transporte e Morfologia de Esquemas de Tintas Epóxi Poliamina  
Equivalentes à Base de Solvente e Água”

Carla Shizumi Horikawa

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química como requisito parcial à  
obtenção do título de MESTRE  
EM QUÍMICA, área de  
concentração FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Professor Carlos Ventura D'Alkaine  
Agência Financiadora: CNPq

SÃO CARLOS, 27 DE JULHO DE 2003

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

H811tm

Horikawa, Carla Shizumi.

Transporte e morfologia de esquemas de tintas epóxi poliamina equivalentes à base de solvente e água / Carla Shizumi Horikawa. -- São Carlos : UFSCar, 2006.  
108 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Físico-química. 2. Morfologia. 3. Tintas. 4. Epóxi-poliamina. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares pelo apoio na realização deste trabalho.

Ao professor Carlos Ventura D'Alkaine, pelo compartilhamento de sua sabedoria, através de ensinamentos e discussões.

Ao LACTEC – UFPR pela análise de raio –x realizada.

A todos do grupo de eletroquímica e polímero – GEP/UFSCar, que ajudaram nas discussões e momentos difíceis do trabalho.

Aos técnicos que auxiliaram nas montagens dos equipamentos: Cláudio, Ademir e Adilson.

Ao CNPq pelo financiamento do projeto.

## Lista de Abreviaturas

VOC – conteúdo de voláteis orgânicos

PVC – concentração em volume de pigmentos

UV – ultra – violeta

J – Fluxo

D – coeficiente de difusão

$\frac{\partial C}{\partial t}$  - velocidade de mudança da concentração do penetrante com o tempo

$\frac{\partial C}{\partial x}$  - gradiente de concentração

$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$  - divergente

$C_i$  – concentração na fase i

$L_i$  – espessura do filme i

$p_i$  – pressão de vapor na fase i

$P_i$  – coeficiente de permeação da amostra i

S – coeficiente de solubilidade da amostra i

$T_g$  – temperatura de transição vítrea

$[C^+_i]$  - concentração de cátions na fase i

$[A^-_i]$  - concentração de ânions na fase i

$[R^-_i]$  - concentração de íons impermeáveis à membrana na fase i

$Z_R$  – carga positiva ou negativa do íon impermeável à membrana

$\eta_i$  - potencial eletroquímico na fase i

$\mu_{iC}$  - potencial químico de cátions na fase i

$\mu_{iA}$  - potencial químico de ânions na fase i

F – constante de Faraday

$\phi_i$  - potencial interno

$a_{iC}$  - atividade do cátion na fase i

$a_{iA}$  - atividade do ânion na fase i

$\varepsilon_d$  - potencial de Donnan

R – constante dos gases

T – temperatura

$C_R$  – concentração dos íons impermeáveis á membrana

$S_i$  – espécies  $i$   
 $f_i$  – coeficiente de atividade das espécies  $S_i$   
UF – uréia formaldeído  
DGEBA – diglicidil éter de bisfenol A  
PA – *primer* à base de água  
PS – *primer* à base de solvente  
IA – intermediário à base de água  
IS – intermediário à base de solvente  
AA – acabamento à base de água  
AS – acabamento à base de solvente  
EA – esquema completo à base de água  
ES – esquema completo à base de solvente  
A – resina epóxi  
B agente de cura  
C – produto da mistura da resina epóxi (A) com o agente de cura (B)  
TGA – análise termogravimétrica  
DSC – calorimetria exploratória de varredura  
 $C_i$  – concentração de oxigênio da amostra  $i$  corrigido  
 $C_{exp}(i)$  – concentração experimental de oxigênio da amostra  $i$   
 $C_{sat}(i)$  – concentração de saturação da amostra  $i$   
 $\Delta m$  – variação de massa  
V – razão de aquecimento  
 $M_i$  – massa inicial das amostras  
 $\tau_i$  - tempo para se estabelecer o fluxo estacionário do penetrante através da amostra  $i$   
 $\rho$  - resistividade

## Lista de Tabelas

TABELA 4.1 -	Densidades dos componentes A, B e o produto C do <i>primer</i> a base de solvente .....	46
TABELA 4.2 -	Densidades dos componentes A, B e o produto C do primer a base de água.	46
TABELA 4.3 -	Densidades dos componentes A, B e o produto C do intermediário a base de solvente. ....	46
TABELA 4.4 -	Densidades dos componentes A, B e o produto C do acabamento a base de água. ....	46
TABELA 4.5 -	Densidades dos componentes A, B e o produto C do acabamento a base de solvente. ....	47
TABELA 5.1 -	Dados sobre as distintas formas de água absorvidas nos distintos tipos de tintas. ....	67
TABELA 5.2 -	Dados de permeação de água nos distintos tipos de tinta. ....	68
TABELA 5.3 -	Dados de permeação de oxigênio nos distintos tipos de tintas. ....	71
TABELA 5.4 -	Dados sobre as distintas formas de água absorvidas nos distintos tipos de tintas. ....	78
TABELA 5.5 -	Dados de permeação de água nos distintos tipos de tintas. ....	79
TABELA 5.6 -	Dados de permeação de oxigênio nos distintos tipos de tintas. ....	81
TABELA 5.7 -	Dados sobre as distintas formas de água absorvidas nos distintos tipos de tintas. ....	87
TABELA 5.8-	Dados de permeação de água nos distintos tipos de tintas. ....	88
TABELA 5.9 -	Dados de permeação de oxigênio nos distintos tipos de tintas. ....	90
TABELA 5.10 -	Dados de permeação de água nos distintos tipos de tintas. ....	92
TABELA 5.11 -	Dados de permeação de oxigênio nos distintos tipos de tintas. ....	93
TABELA 5.12 -	Dados de permeação de água nos distintos tipos de tintas. ....	94
TABELA 5.13 -	Dados de permeação de oxigênio nos distintos tipos de tintas. ....	96

## Lista de Figuras

FIGURA 2.1 -	Formação da tinta à base de água. ....	12
FIGURA 2.2 -	Processo de entrecruzamento das tintas à base de água. ....	13
FIGURA 2.3 -	Esquema representativo do transporte de agentes agressivos através do filme de tinta. ....	15
FIGURA 2.4 -	Curva de Cinética de sorção tipicamente Fickiana. ....	17
FIGURA 2.5	Curva de Cinética de Sorção tipo Dois Estágios. ....	18
FIGURA 2.6	Curva de Cinética de Sorção tipo Sigmoidal. ....	19
FIGURA 2.7	Curva de cinética de sorção tipo Caso II. ....	20
FIGURA 2.8 -	Correlação do coeficiente de difusão $D_0$ para o benzeno com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). PBD = cis polibutadieno; NR = borracha natural; PEA = poli (etacrilato); PMA = poli (metacrilato); PVA = poli (vinilálcool); EP = copolímero etileno propileno; PPA = poli propilacrilato; PPr = polipropileno; PBMA = poli butilmetacrilato; PIB = poli isobuteno. ....	23
FIGURA 2.9 -	Ilustração de um trocador de cátions. $O^-$ = grupos iônicos fortemente ligados, $\bullet^+$ = cátions solvatados que podem ser trocados, $\sim$ = rede. ...	28
FIGURA 2.10 -	Composições de fases com membrana semipermeável. Estabelecimento do Potencial de Donnan. ....	28
FIGURA 2.11 -	Distribuição de concentração com íons negativos ligados na fase 1 (trocador de cátion). ....	32
FIGURA 2.12 -	Distribuição de concentração com concentração de íons fortemente ligados; fase (1) trocador polimérico; fase (2) solução. ....	33
FIGURA 2.13 -	Ilustração do mecanismo do processo de corrosão. ....	33
FIGURA 3.1 -	Formação da resina amina pela reação do formaldeído com (a) uréia e (b) melamina. ....	36
FIGURA 3.2 -	Formação da resina epóxi pela reação da epicloridrina com o bisfenol A. ....	37
FIGURA 3.3 -	Reação típica entre uma resina epóxi e a amina. ....	38
FIGURA 4.1 -	Curva típica de fluxo de calor <i>versus</i> temperatura nos filmes de tintas à base de água ou à base de solvente. ....	49
FIGURA 4.2 –	Curva típica de perda de massa obtida após aquecimento até 500°C com taxa de aquecimento de 5°C/min. ....	50

FIGURA 4.3 -	Esquema representativo do Copo de Payne. ....	52
FIGURA 4.4 -	Sistema de permeação de água (copo de Payne úmido). ....	52
FIGURA 4.5 -	Curva típica obtida nos experimentos de fluxo de água nos filmes de tintas à base de água e à base de solvente. ....	53
FIGURA 4.6 -	Sistema de resistência à migração iônica. ....	55
FIGURA 4.7 -	Representação típica dos resultados dos filmes de PS e PA com espessura de $107 \pm 5 \mu\text{m}$ do potencial <i>versus</i> a corrente para obtenção de resistência. ....	56
FIGURA 4.8 -	Sistema esquemático de medida de oxigênio. Todo o sistema está mergulhado em um recipiente com Hg que não aparece no desenho. ....	57
FIGURA 4.9 -	Curva típica obtida nos experimentos de variação de concentração de oxigênio contra o tempo para filme de tintas à base de água. ....	58
FIGURA 5.1 -	Curvas das perdas de massas das amostras de <i>primers</i> equilibradas em relação à absorção de água por imersão. Razão de aquecimento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , atmosfera : $\text{N}_2$ , fluxo: $90 \text{ mL}/\text{min}$ . ....	63
FIGURA 5.2 -	(a) Curva de perda de massa para o PA após absorção de água por 7 dias mergulhadas; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à $27^\circ\text{C}$ . ....	65
FIGURA 5.3 -	(a) Curva de perda de massa para o PS após absorção de água por 7 dias; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à $27^\circ\text{C}$ . ....	66
FIGURA 5.4 -	Curvas de fluxos de água em copo de Payne úmido nas amostras dos <i>primers</i> à base de água e à base de solvente. ....	68
FIGURA 5.5 -	Segunda curva de fluxos de calor nas amostras dos <i>primers</i> à base de água e à base de solvente para a determinação de suas respectivas $T_g$ 's. Razão de aquecimento: $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ; amostra: $\text{N}_2$ ; fluxo: $90 \text{ mL}/\text{min}$ . ....	70
FIGURA 5.6 -	Curvas de fluxos de oxigênio em água destilada nas amostras dos <i>primers</i> à base de água e à base de solvente previamente condicionados em água saturada de oxigênio. ....	71
FIGURA 5.7 -	Dados dos resultados de resistividade em relação à variação de concentração da solução externa de KCl nas amostras dos <i>primers</i> à base de água e à base de solvente típica de uma das áreas.. ....	72
FIGURA 5.8 -	Curvas das perdas de massas das amostras de intermediários equilibradas em relação à absorção de água por imersão. Razão de	



	aquecimento: 5°C/min, atmosfera : N <sub>2</sub> , fluxo: 90 mL/min. ....	74
FIGURA 5.9 -	(a) Curva de perda de massa para o IA após absorção de água por 7 dias; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à 27°C. ....	76
FIGURA 5.10 -	(a) Curva de perda de massa para o IS após absorção de água por 7 dias; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à 27°C. ....	77
FIGURA 5.11 -	Curvas de fluxos de água em copo de Payne úmido nas amostras dos intermediários à base de água e à base de solvente. ....	79
FIGURA 5.12 -	Segunda curva de fluxos de calor nas amostras dos intermediários à base de água e à base de solvente para a determinação de suas respectivas Tg's. Razão de aquecimento: 5°C/min; amostra: N <sub>2</sub> ; fluxo: 90 mL/min. ....	80
FIGURA 5.13 -	Curvas de fluxos de oxigênio nas amostras dos intermediários à base de água e à base de solvente após condicionamento em água saturada de oxigênio. ....	81
FIGURA 5.14 -	Curvas das perdas de massas das amostras de acabamentos equilibradas em relação à absorção de água por imersão. Razão de aquecimento: 5°C/min, atmosfera : N <sub>2</sub> , fluxo: 90 mL/min. ....	83
FIGURA 5.15 -	(a) Curva de perda de massa para o AA após absorção de água por 7 dias; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à 27°C. ....	85
FIGURA 5.16 -	(a) Curva de perda de massa para o AS após absorção de água por 7 dias imersos; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à 27°C. ....	86
FIGURA 5.17 -	Curvas de fluxos de água em copo de Payne úmido nas amostras dos acabamentos à base de água e à base de solvente. ....	87
FIGURA 5.18 -	Segunda curva de fluxos de calor nas amostras dos acabamentos à base de água e à base de solvente para a determinação de suas respectivas Tg's. Razão de aquecimento: 5°C/min; amostra: N <sub>2</sub> ; fluxo: 90 mL/min. ....	89
FIGURA 5.19 -	Curvas de fluxos de oxigênio em água destilada nas amostras dos acabamentos à base de água e à base de solvente, previamente condicionados em água saturada de oxigênio. ....	90

FIGURA 5.20 -	Curvas de fluxos de água em copo de Payne úmido nas amostras dos esquemas completo à base de água e à base de solvente. ....	91
FIGURA 5.21 -	Fluxos de oxigênio dos esquemas completo à base de água e solvente. ....	92
FIGURA 5.22 -	Fluxos de água do <i>primer</i> , intermediário, acabamento e esquema completo à base de água. ....	94
FIGURA 5.23 -	Fluxos de água do <i>primer</i> , intermediário, acabamento e esquema completo à base de solvente. ....	96
FIGURA 5.24 -	Fluxos de oxigênio do <i>primer</i> , intermediário, acabamento e esquema completo à base de solvente. ....	97
FIGURA 5.25 -	Fluxos de oxigênio do <i>primer</i> , intermediário, acabamento e esquema completo à base de água. (□) PA; (●) IA; (◆) AA; (Δ) EA. ....	98
FIGURA 5.26 -	Ilustração dos fluxos e dos coeficientes de permeação nos esquemas de tintas. ....	100

## SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO, OBJETIVO .....	1
1.1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO .....	1
CAPÍTULO 2 – ASPECTOS GERAIS DAS TINTAS ANTICORROSIVAS .....	3
2.1 – INTRODUÇÃO .....	3
2.1.2 – TINTAS COM ALTO TEOR DE SÓLIDOS .....	6
2.1.3 – TINTAS COM CURA POR RADIAÇÃO .....	7
2.1.4 – REVESTIMENTO POR BOBINA .....	8
2.1.5 – TINTAS À BASE DE ÁGUA .....	9
2.2 – CONCEITOS PARA A COMPREENSÃO DOS MECANISMOS ANTICORROSIVOS EM TINTAS .....	13
2.2.1 – ADSORÇÃO DE PENETRANTES EM TINTAS ANTICORROSIVAS .....	13
2.2.2 – TRANSPORTE EM TINTAS ANTICORROSIVAS .....	16
2.2.2.1 – INTRODUÇÃO .....	16
2.2.2.2 – TIPOS DE SORÇÃO .....	16
2.2.2.3 – FUNDAMENTOS DO FENÔMENO DE TRANSPORTE .....	21
2.2.2.4 FATORES QUE CONTRIBUEM PARA O PROCESSO DE TRANSPORTE .....	22
2.3 – POTENCIAL DONNAN E POTENCIAL DE MEMBRANA .....	26
2.4 – RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA .....	33
CAPÍTULO 3 – ESTADO DA ARTE DE TINTAS EPÓXI-POLIAMINA .....	35
3.1 – RESINA AMINA .....	35
3.2 - RESINA EPÓXI .....	36
3.2.1 - RESINA EPÓXI À BASE DE SOLVENTE .....	36
3.2.2 - RESINA EPÓXI À BASE DE ÁGUA .....	40
3.2.2.1 - AGENTES DE CURA DA RESINA EPÓXI TIPO I À BASE DE ÁGUA .....	41
3.2.2.1.1 – POLIAMIDA .....	41
3.2.2.1.2 - ADUTO DE EPÓXI POLIAMINA .....	42
3.2.2.2 - AGENTES DE CURA DA RESINA EPÓXI TIPO II À BASE DE ÁGUA .....	43
3.3 – OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO .....	44

CAPÍTULO 4 – MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	45
4.1 - SELEÇÃO DOS MATERIAIS .....	45
4.2 - DENSIDADE DOS COMPONENTES E DAS TINTAS .....	45
4.3 - PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DOS FILMES .....	47
4.4 - CARACTERIZAÇÃO POR RAIOS – X DOS SÓLIDOS DE CADA TIPO DE FILME DE TINTA (PS, IS, AS ou PA, IA, AA) .....	48
4.5 - ANÁLISE TÉRMICA DOS DISTINTOS FILMES .....	48
4.6 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS DISTINTOS FILMES .....	49
4.7 - TRANSPORTE DE ÁGUA .....	51
4.8 - RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA NOS <i>PRIMERS</i> .....	54
4.9 - TRANSPORTE DE OXIGÊNIO .....	56
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	61
5.1 – <i>PRIMER</i> À BASE DE ÁGUA (PA) E À BASE DE SOLVENTE (PS) .....	61
5.1.1 – MORFOLOGIA DOS <i>PRIMERS</i> ATRAVÉS DA ABSORÇÃO DE ÁGUA .....	61
5.1.2 – MORFOLOGIA DOS <i>PRIMERS</i> ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE ÁGUA .....	67
5.1.3 – RETICULAÇÃO DAS MATRIZES DOS <i>PRIMERS</i> MEDIDA ATRAVÉS A $T_g$ .....	69
5.1.4 – MORFOLOGIA DOS <i>PRIMERS</i> ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE OXIGÊNIO ..	70
5.1.5 – MORFOLOGIA DOS <i>PRIMERS</i> ATRAVÉS DA MIGRAÇÃO IÔNICA .....	72
5.1.6 – CONCLUSÕES SOBRE OS <i>PRIMERS</i> PA E PS .....	73
5.2 – INTERMEDIÁRIO À BASE DE ÁGUA (IA) E À BASE DE SOLVENTE (IS) .....	74
5.2.1 - MORFOLOGIA DOS INTERMEDIÁRIOS ATRAVÉS DA ABSORÇÃO DE ÁGUA .	74
5.2.2 - MORFOLOGIA DOS INTERMEDIÁRIOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE ÁGUA .....	78
5.2.3 - RETICULAÇÃO DAS MATRIZES DOS INTERMEDIÁRIOS MEDIDA ATRAVÉS A $T_g$ .....	80
5.2.4 – MORFOLOGIA DOS INTERMEDIÁRIOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE OXIGÊNIO . .....	80
5.2.5 – CONCLUSÕES SOBRE OS INTERMEDIÁRIOS IA E IS .....	82
5.3 – ACABAMENTO À BASE DE ÁGUA (AA) E À BASE DE SOLVENTE (AS) .....	83
5.3.1 - MORFOLOGIA DOS ACABAMENTOS ATRAVÉS DA ABSORÇÃO DE ÁGUA ....	83
5.3.2 - MORFOLOGIA DOS ACABAMENTOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE ÁGUA	87
5.3.3 - RETICULAÇÃO DAS MATRIZES DOS ACABAMENTOS MEDIDA ATRAVÉS A	

Tg .....	88
5.3.4 - MORFOLOGIA DOS ACABAMENTOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE OXIGÊNIO .....	89
5.3.5 - CONCLUSÕES SOBRE OS ACABAMENTOS AA E AS .....	90
5.4 – ESQUEMA COMPLETO À BASE DE ÁGUA E À BASE DE SOLVENTE .....	90
5.4.1 – MORFOLOGIA DOS ESQUEMAS COMPLETOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE ÁGUA. ....	91
5.4.2 - MORFOLOGIA DOS ESQUEMAS COMPLETOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE OXIGÊNIO. ....	92
5.5 – CONCLUSÕES SOBRE OS ESQUEMAS COMPLETOS À BASE DE ÁGUA (EA) E À BASE DE SOLVENTE (ES) .....	93
5.6 – COMPARAÇÃO GERAL ENTRE OS DADOS PARA <i>PRIMER</i> , INTERMEDIÁRIO, ACABAMENTO E ESQUEMA COMPLETO À BASE DE ÁGUA E À BASE DE SOLVENTE .....	93
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES .....	101
CAPÍTULO 7 –SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS .....	103
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	105

## RESUMO

### “TRANSPORTE E MORFOLOGIA DE ESQUEMAS DE TINTAS EPÓXI POLIAMINA EQUIVALENTES À BASE DE SOLVENTE E ÁGUA”

Neste trabalho foram estudadas as propriedades anticorrosivas das tintas epóxi-poliamina à base de solvente comparativamente com seu equivalente aquoso. Primeiramente, o estudo foi realizado nas camadas individuais que constituíam as tintas, ou seja, tinta de base ou *primer*, intermediário e acabamento e, finalmente, no conjunto, que foi denominado por esquema completo para ambos tipos de tintas.

No caso dos *primers* avaliou-se a resistência à migração iônica, onde o primer solvente (PS) apresentou maior resistividade.

O estudo de absorção de água tanto nas camadas individuais como no esquema completo das tintas epóxi – poliamina à base de solvente apresentaram menores valores em relação as tintas à base de água.

No estudo de transporte de água, as camadas individuais e o esquema completo das tintas epóxi – poliamina à base de solvente apresentaram coeficientes de permeação menores do que os das tintas à base de água.

O transporte de oxigênio também foi estudado e, mais uma vez, as camadas individuais apresentaram menores coeficientes de permeação para a tinta epóxi – poliamina à base de solvente. No entanto, em relação aos esquemas completos, o conjunto à base de água apresentou menor coeficiente de permeação em relação àquele à base de solvente, ambos apresentaram coeficientes de permeação menores que os das camadas individuais.

## ABSTRACT

### “TRANSPORT AND MORPHOLOGY OF WATER BASED AND SOLVENT BORNE EPOXY POLYAMINE COATING SCHEMES”

In the present work, anticorrosive properties of solvent borne and water based epoxy polyamine coatings were studied comparatively. First these studies were performed for the individual layers of these coatings, i.e., primer, under coating and topcoat, and, finally, for the set of the layers, which was named complete scheme (for both kinds of epoxy polyamine coatings).

In the case of primers, the ionic migration resistance was evaluated, and the resistivity of solvent borne epoxy polyamine coating primer (PS) was bigger than that of water based epoxy polyamine coating primer.

In water absorption studies, the individual layers and the complete scheme of the solvent borne epoxy polyamine coating had smaller values than those of the water based epoxy polyamine coatings.

In the water transport studies, the individual layers and the complete scheme of the solvent borne epoxy polyamine coating had permeation coefficients smaller than those of the water based epoxy polyamine coating.

The oxygen transport also was studied and, one more time, the individual layers of the solvent borne epoxy polyamine coating had permeation coefficients smaller than those of the water based epoxy polyamine coating. However, for the complete scheme, the water based epoxy polyamine coating permeation coefficient was smaller than the solvent borne epoxy polyamine coating one, both presented permeation values smaller than the individuals layers.

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

### 1.1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVO

A importância industrial das tintas como revestimento deve-se à sua característica protetora contra a corrosão de metais. Acreditava-se que as tintas eram impermeáveis a agentes agressivos tais como a água, o oxigênio, os cloretos, os sulfetos etc, causadores da corrosão. Entretanto estudos experimentais realizados por Mayne [MAYNE 1964, 1970] e citado por D'ALKAINE e BELLUCCI [D'ALKAINE et al., 1988; BELLUCCI et al., 1990] revelou que tal idéia era incorreta ao demonstrar que as tintas eram permeáveis aos agentes agressivos. A partir desses resultados, a pesquisa para um melhor entendimento do mecanismo de proteção foi intensificada. Vários pesquisadores [MILLS et al., 1981; CORTI et al., 1982; BELLUCCI et al., 1990] estudaram diferentes tipos de sistemas e concluíram que as tintas só atuam como uma barreira, diminuindo a velocidade de chegada dos agentes agressivos ao metal, retardando assim o processo de corrosão.

O setor de tintas nos EUA começou a sofrer pressões para produzir materiais de melhor qualidade, com preços mais baixos, com menor consumo de energia, e principalmente, com menor contaminação do meio ambiente [MAC DONALD, 1996; DUBOWIK et al., 1997; WEISS, 1997]. Foram aprovadas leis ambientais que obrigaram as indústrias de tintas a diminuir gradativamente a emissão dos compostos orgânicos voláteis (VOC), o que levou a pesquisa de novas tecnologias que atendessem às novas restrições. Como resultados destas pesquisas, se desenvolveram tintas a base de água, tintas curadas por radiação, tintas em pó e tintas com alto teor de sólidos. No entanto, os conhecimentos sobre estes novos tipos de tintas anticorrosivas não têm sido desenvolvidos na medida do necessário.

Neste sentido, o presente trabalho tem como **objetivo** determinar algumas das propriedades anticorrosivas, dos novos sistemas de tinta epóxi poliamina à base de água como solvente tomando como exemplo um sistema aquoso e comparando o mesmo com o sistema equivalente à base de solvente. Para isto foram selecionadas como propriedades a serem estudadas as resistências ao transporte de água, oxigênio e a resistência à migração iônica, sendo que esta última propriedade foi avaliada somente no caso dos dois *primers* (termo em Inglês,



cujo significado é tinta de base). Estes parâmetros permitiram a avaliação das propriedades anticorrosivas da tinta. Foi realizado o estudo individual de cada componente (*primer*, intermediário e acabamento), simultaneamente ao do esquema de tintas, uma vez que este corresponde à forma de uso cotidianamente empregada.

Serão apresentados no **cap. 2** os aspectos gerais das tintas anticorrosivas e o transporte em tintas anticorrosivas para que sirva como base introdutória aos outros capítulos. No **cap. 3** serão revistos os conhecimentos existentes sobre estado da arte em tintas epóxi curadas com poliamina. As metodologias dos experimentos serão apresentadas no **cap. 4**. As discussões e resultados obtidos serão apresentados no **cap. 5**. No **cap. 6** serão apresentadas as conclusões deste estudo. Finalmente no **cap. 7** e no **cap. 8** encontram-se sugestões para futuros trabalhos e referências bibliográficas, respectivamente.

## CAPÍTULO 2 – ASPECTOS GERAIS DAS TINTAS ANTICORROSIVAS

Neste capítulo serão descritos os conceitos relacionados às tintas e os vários tipos de tintas anticorrosivas desenvolvidas a partir das novas legislações de não agressão ao meio ambiente. Na segunda parte serão descritos os mecanismos para a compreensão do transporte em tintas e alguns fatores que influenciam o mesmo dado que eles constituem nos principais elementos base da compreensão da anticorrosividade das tintas e seus esquemas (série de aplicações: *primer* ou base anticorrosiva, intermediário e acabamento).

### 2.1 - INTRODUÇÃO

As tintas anticorrosivas podem ser líquidas, pastosas ou quase sólidas, sempre com conteúdo de sólidos. Quando aplicadas em finas camadas em superfícies apropriadas no estado em que são fabricadas ou uma prévia diluição ou dispersão com produtos voláteis, torna-se, após um certo tempo um filme sólido, homogêneo, colorido e opaco [ALMEIDA, 2001].

As tintas anticorrosivas são constituídas por múltiplos componentes como resinas, aditivos, pigmentos, sólidos e solventes [FAZENDA, 1995; ALMEIDA, 2001], que cumprem cada um funções específicas, que serão descritas a seguir.

As resinas têm a função de ser o principal agente estruturante do filme. As resinas empregadas nas tintas anticorrosivas podem ser de vários tipos tais como: poliuretana, alquídica, epóxi, acrílica, etc, e conforme ocorre o processo de cura do filme este dá lugar a variações nas propriedades físico-químicas do mesmo como: flexibilidade, dureza, resistência química e adesão [FAZENDA, 1995; WEISS, 1997; ALMEIDA, 2001].

Os pigmentos são sólidos que têm a função de fornecer coloração e/ou outorgar características anticorrosivas ao filme [D'ALKAINÉ et al., 1988; VAN DER WEL et al, 1999].

As cargas são utilizadas para dar volume e conseqüentemente abaixar o custo, diminuindo a quantidade de resina usada sem prejudicar as propriedades de proteção e ao mesmo tempo outorgando maior resistência mecânica.

Os múltiplos aditivos utilizados são de vários tipos cada um com uma função específica. Exemplo: antiespumante, antifungos, nivelante, antipele, etc.

Os solventes utilizados têm a propriedade de ajustar a viscosidade, as características tixotrópicas, para facilitar a aplicação da tinta assegurando as características finais do filme. São usados em especial como diluidores, espessantes e usos equivalentes fundamentalmente reológicos etc.

O papel da tinta é prevenir a passagem de água, íons agressivos e oxigênio, pois dão lugar às reações de corrosão do substrato metálico [HAAGEN e FUNKE, 1975]. Excluí-se a corrosão através da inibição das reações catódica ou anódica ou ambas. No entanto, nenhuma tinta é completamente impermeável a estes agentes, permitindo em alguma medida a passagem deles através do filme de tinta em quantidades suficientes para se ter sempre um certo nível de corrosão que deve ser diminuído a um mínimo. Isto porque na medida em que a água e o oxigênio alcançam o metal, o processo de corrosão é estabelecido na interface metal/tinta, com uma intensidade que dependerá do tipo de tinta e de sua adesão ao substrato. Como consequência às tintas serão realmente efetivas contra a corrosão somente se elas tiverem as propriedades anticorrosivas de inibir ao máximo a passagem de água, de oxigênio e de íons agressivos, inibindo a saída de íons metálicos produto da corrosão e inibindo o fluxo de íons entre as áreas catódicas e anódicas, permitindo a atuação dos elementos da tinta com características anticorrosivas. Tais tintas terão que ser ativas, impedindo a reação catódica, a reação anódica, ou ambas [HAAGEN e FUNKE, 1975; D'ALKAINE et al., 1988; ALMEIDA, 2001]. O impedimento da reação anódica pode ser alcançado por mecanismos de proteção catódica (tintas ricas em zinco, constituídas de pigmentos de zinco em pó que atuam como anodo de sacrifício) ou pelo mecanismo de passivação anódica tintas pigmentadas com inibidores oxidantes tais como cromatos, molibdatos e outros, que consolidam o filme de passivação sobre o metal base.

Na ausência de pigmentos anticorrosivos ativos (de sacrifício ou inibidores) a tinta poderá prevenir a corrosão pelo impedimento a passagem de corrente entre as áreas anódicas e catódicas (corrente ionicamente transportada na solução interior da tinta), se a resistência elétrica é suficiente para reduzir a passagem de corrente entre estas áreas. Por outro lado, ao se impedir a passagem de íons agressivos se evita o contato destes íons existentes no meio agressivo com a superfície do metal, e a corrosão então diminui. Para este fim, as tintas utilizadas devem ser formuladas com ligantes especiais que asseguram baixa capacidade de

absorção de água e baixa penetração de oxigênio no filme que deverá ser aplicado em espessura adequada.

Cargas em tintas podem além de ocupar volume (aumentar o poder de recobrimento) podem contribuir também para impedir a passagem de penetrantes na tinta principalmente se eles têm uma estrutura lamelar que reduz a possibilidade da existência de caminhos penetrantes diretos na tinta. Cargas e pigmentos com estas características incluem grafite, mica, óxido de ferro, alumínio e outros. Nestes tipos de tintas atuam fundamentalmente como barreira ao transporte de água e íons. A relação entre a concentração em volume de pigmento (PVC) e a resina é neste sentido um fator de grande importância nestes tipos de tintas. O pigmento aumenta o caminho livre médio que um penetrante deve percorrer na tinta o que diminui a permeabilidade dos agentes agressivos, mas deve-se ter o cuidado em relação a molhabilidade destes pigmentos, pois se a mesma for indevida poderá ocorrer à formação de canalículos na interfase sólido/resina da tinta por onde acumulará água e ocorrerá a passagem dos agentes agressivos mais facilmente.

Nas tintas anticorrosivas que possuem pigmentos de sacrifício ou inibidores que são consumidos por dissolução é importante à redução de sua tendência à dissolução no meio agressivo que pode ser feita através do uso de uma outra tinta de acabamento ou intermediária, para logo ser aplicada a de acabamento. O uso de intermediários é feito para aumentar a espessura e reduzir ao máximo o fluxo de penetrantes e a dissolução dos pigmentos anticorrosivos da tinta anticorrosiva de base ou *primers*. As tintas conhecidas como tintas de acabamento, dão a terminação desejada e podem apresentar um aspecto brilhante, fosco, semi-fosco, ou as cores desejada e podem apresentar um aspecto brilhante, fosco, semifosco, ou as cores desejadas.

Enquanto os *primers* melhoram o mecanismo que impede as reações catódica, a anódica ou ambas devem apresentar a característica de que sua resina resista à saponificação alcalina tanto da própria resina como da união química resina-substrato metálico nos lugares catódicos. Por sua vez as tintas intermediárias e de acabamentos devem melhorar a proteção do *primer* pela propriedade de barreira e a de acabamento apresentar a propriedade de resistência às condições do meio externo, incluindo a radiação ultra-violeta (UV) quando esquemas de tintas expostos ao intemperismo com radiação solar. Por esta razão, o acabamento

também deve ser especificado com cuidado para resistir ao meio ambiente (ácido, alcalino, salino e a umidade e à radiação).

No caso de solventes tem sido utilizado tradicionalmente nas tintas solventes orgânicos derivados do petróleo, mas a partir dos anos 70, a preocupação com o meio ambiente levou ao início da mudança de padrões mesmo neste setor industrial. Surgiram assim, novas tecnologias que diminuíram inicialmente a quantidade de solvente, substituindo-o em seguida total ou parcialmente por água ou por produtos sem solventes. Estas mudanças foram lentas e gradativas. Atualmente as indústrias que não se ajustarem a tais mudanças poderão ficar fora do mercado devido às restrições mais severas devido à crescente preocupação ambiental. O consumidor tem como vilã a indústria que não se preocupa com o meio ambiente.

Conseqüentemente, com o desenvolvimento neste setor industrial surgiram novos produtos tais como: tintas com alto teor de sólidos, os sistemas aquosos, tintas curadas por radiação [FAZENDA, 1995; WEISS, 1997; GROSHART, 1997.] e revestimento por bobina [GRAZIANO, 2000]. Analisaremos brevemente estes produtos dando mais importância as tintas à base de água que são o objeto do presente estudo.

### 2.1.2 - TINTAS COM ALTO TEOR DE SÓLIDOS [FAZENDA, 1995; WEISS, 1997; GROSHART, 1997]

O aumento na porcentagem dos sólidos foi uma das primeiras tentativas de diminuir a quantidade de VOC (conteúdo de voláteis orgânicos) nas formulações de tintas. Estas tintas apresentam em torno de 60% de sólido por peso ou 80% de sólido por volume.

As resinas utilizadas são de menores pesos moleculares que as usadas nas tradicionais com solventes, para poder ter a devida fluidez. Requerem, portanto, menos solventes para sua aplicação. No entanto, necessitam de aditivos para melhorar a aplicação e/ou o entrecruzamento, formando assim, no processo de formação do filme moléculas maiores (resinas termorrígidas) que dão filmes de razoáveis consistências mecânica.

As resinas utilizadas nas formulações de tintas com alto teor de sólidos incluem poliuretanas, epóxis, acrílicos e polióis éster entrecruzados com melaminas.

Novos avanços tais como: reformulações com solventes aceitáveis ao meio ambiente, diluentes reativos, novas resinas, blendas poliméricas, novos entrecruzadores e agentes controladores de fluxo são esperados para melhorar a utilização destes materiais.

Sua maior vantagem é a menor emissão de VOC e os equipamentos podem ser os mesmos das tintas tradicionais com solvente. As desvantagens apresentadas são: o difícil controle da espessura e pouca adesão, sendo esta melhorada com uma limpeza adequada ou tratamento da superfície prévio melhorados.

Não aprofundaremos este tema por não ser objeto do presente trabalho.

### 2.1.3 – TINTAS COM CURA POR RADIAÇÃO [FAZENDA, 1995; WEISS, 1997; GROSHART, 1997]

Nestas tintas as formulações são constituídas por combinações de monômeros acrílicos, oligômeros e fotoiniciadores além de cargas, pigmentos e aditivos. Estas formulações dão 100% sólidas e durante o processo de cura não emitem solventes para atmosfera [CAMPOS, 2001]

Nas tintas curadas por radiação, a resina e o solvente reagem quimicamente após serem submetidos à ação de energia radiante, que pode ser a luz ultravioleta ou o feixe de elétron. A característica desta tinta é que a resina e o solvente têm a capacidade de reagir entre si frente a uma radiação conveniente por meio de duplas ligações ativas, presentes no polímero e no solvente. A reação se inicia por meio de um foto iniciador, sensível à radiação, que é adicionado à composição da tinta. Este foto iniciador é convertido em radicais livres através da ação da radiação e estes radicais livres iniciam a reação em cadeia de polimerização através das duplas ligações do solvente e da resina, formando intermediários propagadores que dão origem à polimerização e à cura através da formação de ligações cruzadas.

Na cura por radiação ultravioleta é usada menor energia que na de feixe de elétrons. Para isto o revestimento não deve ser muito espesso ou opaco a esta radiação.

As tintas curadas por radiação apresentam algumas vantagens como:

- i) o solvente faz parte da tinta, ou seja, o solvente não evapora. Ele liga-se com a resina e a perda por evaporação é em torno de 5%;
- ii) o processo de aplicação e cura podem ser automatizados;
- iii) a cura é rápida e o recobrimento obtido tem excelentes propriedades e;
- iv) o solvente tem baixa volatilidade o que implica numa viscosidade constante.

Entretanto, também apresentam algumas desvantagens como:

- i) o equipamento de radiação é caro em comparação ao convencional de cura térmica;
- ii) os monômeros utilizados apresentam em geral até agora alta periculosidade;
- iii) a irradiação pode causar problemas, no caso da radiação ultravioleta pode formar-se ozônio e no caso por cura com feixe eletrônico, raios-x;
- iv) os objetos a serem revestidos devem ser planos ou de geometria simples e;
- v) a adesão em superfícies metálicas é fraca.

Não aprofundaremos o tema deste tipo de tinta por não ser objetivo da presente dissertação.

#### 2.1.4 – REVESTIMENTO POR BOBINA [GRAZIANO, 2000]

Este é um método eficiente para aplicação de acabamento em chapas metálicas. Existem duas classificações distintas para o revestimento por bobina: (1) tinta impressa direta, no qual um processo de alimentação de folhas têm sido bastante usado em latas e metais industriais e (2) tinta impressa reversa, comumente chamada de *coil coating*. Ambos processos são usados em aço, alumínio e estanhagem (folha de Flândres).

No processo da tinta impressa direta a folha é alimentada diretamente entre dois rolos, onde uma camada é aplicada no lado superior. O rolo aplicador gira na mesma direção que a folha a ser pintada. A aplicação do filme úmido é determinada pela abertura entre a lâmina e o rolo aplicador. Os rolos aplicadores são geralmente de borracha ou uretano, podendo ser de aços polidos ou cromado.

As tintas impressa direta decorativas podem ser alquídicas e de poliéster, já as industriais são vinílicas, fenólicas, epóxis, acrílicas e resinas oleosas para recipientes metálicos. Devem ter um bom fluxo, boa flexibilidade e adesão.

No revestimento por bobina ou rolo reverso os aplicadores giram em direção oposta ao material a ser pintado. As linhas de produção são normalmente equipadas pra manusear sistemas de uma ou duas pinturas e são capazes de pintar ambos os lados. O controle da espessura da tinta é feito através da abertura em que entra o metal ou pela medição do espaço entre os rolos de aplicação da tinta e pela velocidade de rotação da bobina em relação à velocidade da esteira.

Não aprofundaremos o tema deste tipo de tinta por não ser objetivo da presente dissertação.

### 2.1.5 - TINTAS À BASE DE ÁGUA [FAZENDA, 1995; WEISS, 1997; GROSHART, 1997]

Os sistemas aquosos podem não apresentam somente a água como solvente, mas esta está presente em maior quantidade muitas vezes com um co-solvente.

As tintas que utilizam a água como o maior líquido diluidor tem sido descrito por diferentes termos, incluindo tinta à base da água, tintas a base de resinas solúveis em água, emulsões, látex e, às vezes tintas reduzíveis em água. Como conseqüência, a tinta a base de água geralmente compreende uma ampla categoria de tintas que utiliza a água como o principal componente líquido volátil. Na indústria de tintas, o prefixo base normalmente é dada para o componente da resina na formulação da tinta. Exemplo: base alquídica, base uretana, etc, mas aqui é dado para o solvente água.

O termo reduzível em água descreve especificamente as tintas à base de água especifica nas quais a viscosidade pode ser facilmente reduzida com a adição de mais água.

A formulação de tinta solúvel em água pode ser classificada em soluções, dispersões coloidais e emulsões [AMARILLA et al.,2001]

As resinas comumente usadas em tintas convencionais à base de solvente são necessariamente modificadas no sentido de um aumento de sua natureza hidrofílica sendo assim incorporadas na formulação das tintas à base de



água. As resinas típicas incluem como já assinaladas as resinas acrílicas, alquídicas, poliésteres, epóxis, poliuretanas e vinílicas.

Os co-solventes podem ser diminuídos até em 30% em volume do líquido total presente na formulação à base de água. Estes são comumente usados para fornecer uma reologia adequada, para a formação do filme, para outorgar molhabilidade da superfície do substrato e facilitar o processo de secagem. Estão disponíveis muitas formulações a base de água que requerem uma quantidade mínima de co-solventes mediante o uso de novos entrecruzadores que dão propriedades de termocurado para baixas temperaturas de cura.

Os surfactantes químicos também são uma área importante para o desenvolvimento de tintas a base de água. Os surfactantes têm como função diminuir muitos problemas tais como: formação de espuma, sensibilidade à água e a falta de tixotropia, assegurando características adequadas de nivelamento ao filme final. Estes problemas estão associados ao uso da água como maior solvente. A adição de componentes com grupos polares como ácido carboxílico, ácido sulfônico e aminas terciárias em surfactantes poliméricos ajudam tanto na solubilidade de materiais na água quanto na dispersabilidade dos polímeros insolúveis em água.

As moléculas de resinas presentes nas primeiras tintas à base de água eram de alto peso molecular e formava filmes do tipo laca, que curavam lentamente e não eram resistentes as passagens de água através do filme, pois tinham problemas de retenção de água.

Nas formulações atuais é muito comum estar presente resinas inicialmente de baixo peso molecular e baixa viscosidade. Estes compostos, parecidos às tintas com alto teor de sólidos, têm mecanismos de reações para entrecruzar com outras moléculas da resina para conseguir os filmes desejados. As moléculas entrecruzadas tridimensionalmente têm excelente resistência química e à água. O tempo de cura para o filme adquirir as propriedades mecânicas necessárias é razoável, podendo-se passar a segunda demão mais rapidamente que o seu correspondente à base de solvente orgânico.

Existem dois tipos e preparação da tinta à base de água, onde pode-se ter apenas a resina ou o agente de cura pigmentados para só depois misturá-los e aplicar.

Se um entrecruzante é necessário este então pode ser adicionado como um segundo componente também solúvel em água ou como um catalisador latente, para ser ativado depois da aplicação com o auxílio de calor (curado por temperatura). A utilização de calor para a secagem e/ou cura da tinta nem sempre é requerida. Utiliza-se este procedimento quando há um catalisador latente ou quando é necessário um controle de umidade e temperatura, pois nas tintas a base de água utilizadas em locais de alta umidade e baixa temperatura o processo de cura é mais lento e poderá comprometer o filme protetor.

Estas tintas são aplicadas com o mesmo equipamento usados nas tintas à base de solvente e secam dando lugar, segundo os fornecedores, as mesmas propriedades que as das versões solventes. Esta afirmação será o principal objetivo de estudo do presente trabalho.

O tempo de armazenagem da tinta reduzível em água pode ser mais curto que as com solvente.

Nas tintas solúvel em água, os polímeros que são solúveis em água devem ser hidrofílicos, ou seja, de fácil interação com a água. Os grupos polares nas resinas dão lugar a estes grupos hidrofílicos e estes podem ser adicionados na produção da resina. Estes grupos facilitam a formação de emulsões e/ou dispersões coloidais.

Emulsões e dispersões coloidais poderiam ser descritas como compostas de gotículas ou micelas, respectivamente de resinas dispersas em água. Estas tintas à base de dispersões coloidais são muito utilizadas como tintas para materiais porosos como: papéis, tecidos ou couros. As emulsões são por sua vez muito usadas na indústria de construção para pintar muros.

As tintas a base de água apresentam algumas vantagens tais como: baixas viscosidades, menores quantidades de VOC, ser menos inflamáveis, apresenta menos odor, excelente brilho e acabamento superficial. Os filmes não apresentam amarelamento e são de fácil limpeza. Entretanto, apresentam algumas desvantagens como: seu armazenamento deve ser controlado em especial a temperatura, para não haver o congelamento da tinta em locais de temperatura baixa. Seu custo de produção é um pouco elevado em relação à tinta com solvente e têm a tendência de reter ar durante aplicação rápida.

No processo de cura nas tintas a base de água deve ser controlada a umidade, pois a mesma afeta a velocidade de evaporação da água e a coalescência

do resto dos componentes. Nas condições normais de umidade, as partículas do polímero fluem todas ao mesmo tempo, alterando o empacotamento do filme devido à evaporação da água anterior a coalescência do resto dos componentes. Embora condições de baixa umidade retardam a formação do filme seco, a propriedade mecânica final depois da secagem completa não é afetada. Em altas umidades, a evaporação do co-solvente antecede a evaporação da água e as partículas de látex começam a endurecer antes de empacotar num filme coerente. Para que isto seja evitado, muitos co-solventes são misturados, cada um tendo diferentes velocidades de evaporação e este é um ponto fundamental que deve ser convenientemente analisado na formulação destas tintas.

O entrecruzante das resinas precursoras em tintas a base de água pode ser conseguido através de reações do entrecruzante convencional (o mesmo utilizado em sistema à base de solvente) ou através do uso de novas gerações de entrecruzantes, empregando grupos funcionais que conferem compatibilidade com a água.

A seguir são mostrados na figura 2.1 os esquemas no processo de formação de filme de tinta à base de água. Primeiramente é misturada a resina à base de água e o agente de cura para ter uma boa coalescência e realizar a polimerização na interface água/solvente orgânico. [TANAKA,2001].

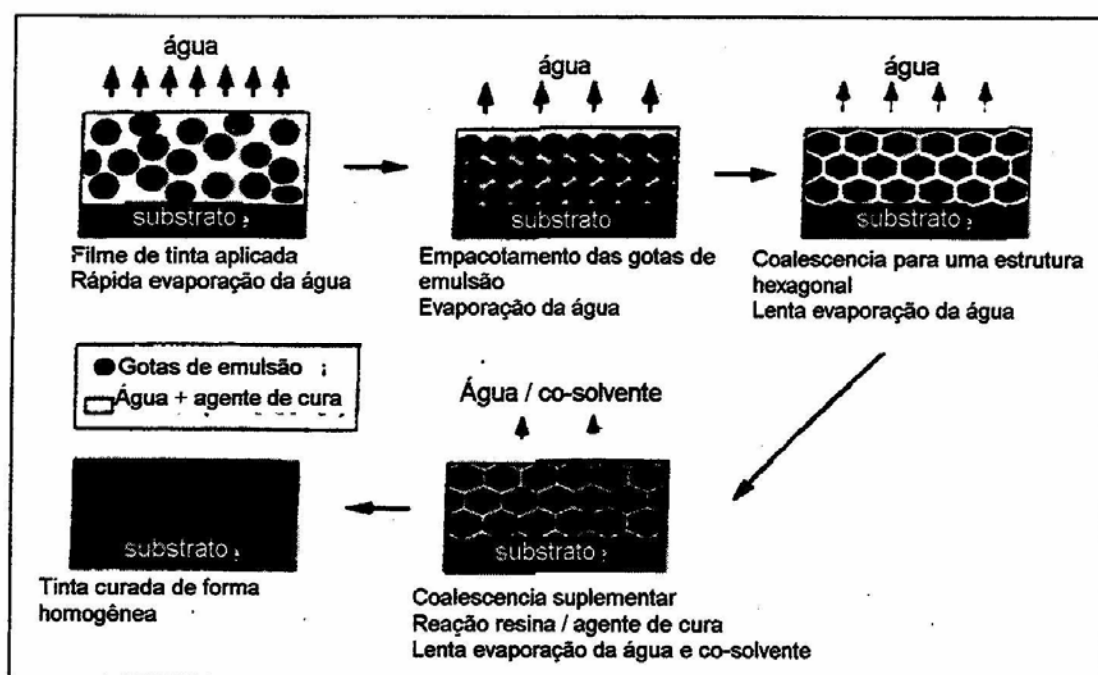


FIGURA 2.1 - Formação da tinta à base de água.

A formação das ligações cruzadas (polimerização) inicia-se quando as moléculas do agente de cura começam a penetrar dentro da emulsão de partículas como mostra a figura 2.1. Se a compatibilidade e a coalescência são homogêneas resulta num filme mais curado, denso e com poucos defeitos conforme mostra a figura 2.2 [TANAKA,2001].

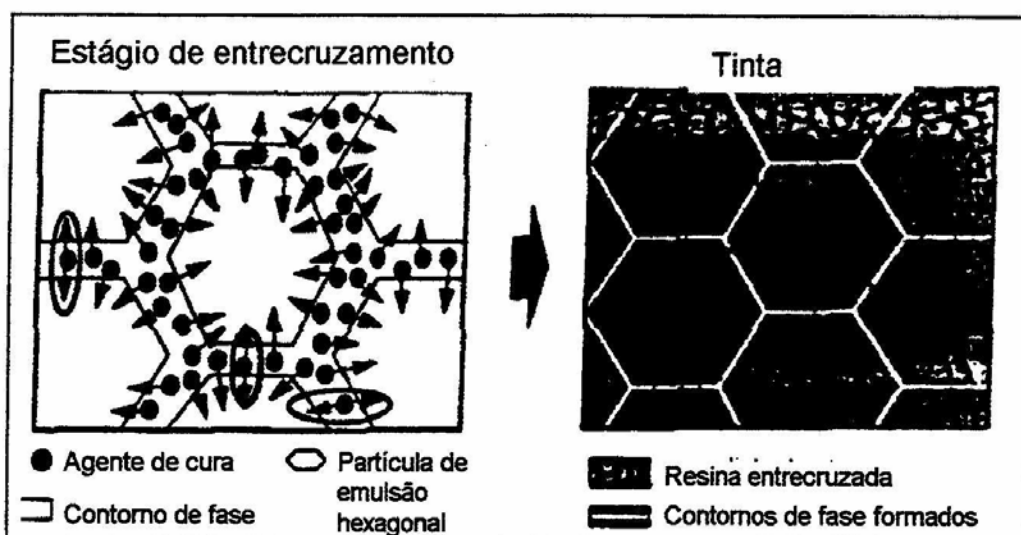


FIGURA 2.2 – Processo de entrecruzamento das tintas à base de água.

Não aprofundaremos mais o item sobre formulação de tintas à base de água por não ser este o objetivo da presente dissertação, mas o estudo de sua forma de funcionamento comparativo com as tintas equivalentes à base de solvente.

## 2.2 – CONCEITOS PARA A COMPREENSÃO DOS MECANISMOS ANTICORROSIVOS EM TINTAS

Nesta parte deste capítulo serão descritos a adsorção, a sorção e o transporte de penetrantes em tintas sendo estes importantes fatores no caso da água, do oxigênio e de íons agressivos para caracterizar as tintas anticorrosivas e seus esquemas.

### 2.2.1 – ADSORÇÃO DE PENETRANTES EM TINTAS ANTICORROSIVAS

A adsorção de água, no caso das tintas anticorrosivas é de grande importância, pois a água é um dos elementos necessários para a corrosão. O filme de tinta tenta proteger o metal/substrato da água, oxigênio e íons.

Para que um aço tenha velocidade de ataque é estimada em 70 mg/cm<sup>2</sup>ano, Mayne demonstrou, conforme citado por Guruviah [Guruviah S., 1970], que a quantidade de aproximada de água é de 30 mg/cm<sup>2</sup>ano e de oxigênio de 11 mg/cm<sup>2</sup>ano. Já a permeabilidade de água e de oxigênio através da tinta é da ordem de 190 a 1120 mg/cm<sup>2</sup>ano e 4 a 53 mg/cm<sup>2</sup>ano; respectivamente Isto mostra que a tinta é permeável a água e ao oxigênio em quantidades consideráveis, o que estimulou mais estudos para entender o mecanismo de proteção produzido pelos filmes de tinta, pois mesmo sendo permeáveis ainda protegem o substrato contra a corrosão.

Segundo D'Alkaine [D'Alkaine e Rúvulo, 1987] o problema da distribuição da água dentro do polímero não é caracterizado somente pelo tipo de matriz hidrofóbica ou hidrofílica, mas também pela presença de vazios reais e virtuais que estão presentes na matriz

O filme de tinta utilizado como uma barreira protetora pode ser vista formada por espaços vazios virtuais, que depende (em relação a sua posição) do tempo, dada a mobilidade das cadeias poliméricas. Eles são responsáveis pelo transporte de água (na forma de monômeros, dímeros ou trímeros) e oxigênio dentro da matriz polimérica e pelos espaços vazios reais localizados em dadas posições na matriz (posições independentes do tempo) [D'Alkaine e Rúvulo, 1987], onde a água na forma de pequenos aglomerados é responsável pela dissolução do íon metálico metal/substrato e no caso de formar canalículos assegura o transporte de íons. Na figura 2.3 pode-se visualizar os espaços vazios virtuais e reais localizados dentro da matriz polimérica como regiões de alta ou baixa densidade do polímero.

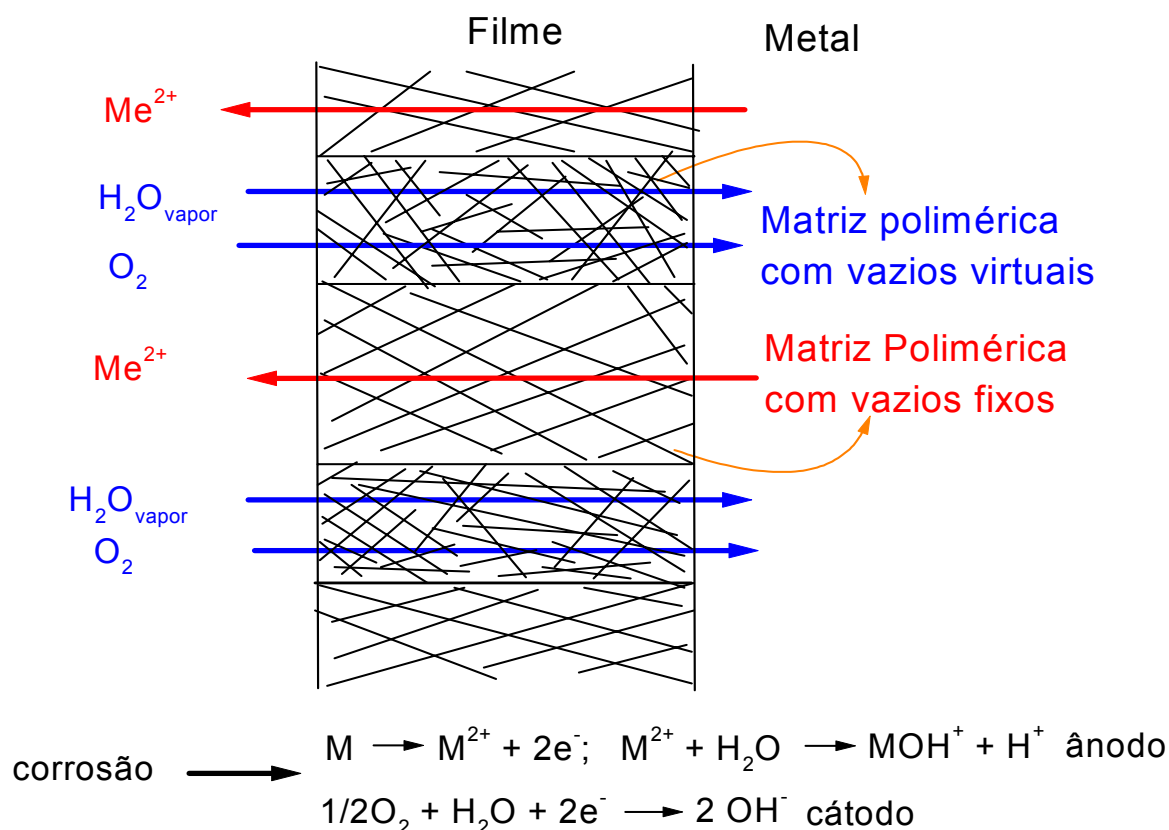


FIGURA 2.3 - Esquema representativo do transporte de agentes agressivos através do filme de tinta.

A absorção de água em filmes de tintas pode assim estar presente sob duas formas: moléculas e água dissolvida, na forma de dímeros ou trímeros na matriz polimérica ou moléculas de água agregadas, neste caso estes pequenos aglomerados de água ficam retidos nos espaços fixos de baixa densidade do polímero na matriz [PETHRICK et. al., 1996].

Assim por exemplo, Pethrick et al. [PETHRICK et. al., 1996], estudaram o efeito da temperatura de cura na absorção de água das resinas epóxi/amina (tris[2,3-epóxiopropoxi]fenil) metano (TGPM) e 4,4' diaminodifenilsulfona (DDS) pelos métodos de medidas dielétricas, infravermelhas, gravimétricas e análise térmica dinâmica mecânica no qual confirmou os estudos gravimétricos feitos por Johncock onde foi encontrado que a grande quantidade e alta velocidade de absorção de água depende da temperatura de cura. Sendo a água uma molécula muito polar o processo de absorção pode ser acompanhado pela medida dielétrica da baixa e alta

freqüência o qual permitiu identificar as formas de ligações das moléculas de água com a matriz polimérica. O pico de relaxação dielétrica que aparece em alta freqüência foi associada aos agregados de água. Ao contrário o pico de relaxação dielétrica que aparece em baixa freqüência foi associada à água dissolvida, na forma de dímeros ou trímeros. Estas medidas ainda mostraram que a proporção de moléculas de água ligada a resina comparada com aquelas agregadas nos microvazios mudam com a temperatura de cura. O aumento de agregados está relacionado com o aumento da temperatura de cura, devido a não uniformidade de entrecruzamento gerado durante o processo de cura. A reação incompleta pode criar vazios no qual a água pode se agregar. Concluiu, portanto que o aumento na temperatura de cura aumentou a quantidade de sorção de água na resina epóxi.

## 2.2.2 – TRANSPORTE EM TINTAS ANTICORROSIVAS

### 2.2.2.1 – INTRODUÇÃO

As membranas poliméricas têm sido usadas como barreiras protetoras à permeação de distintos penetrantes nas formas de filmes, tintas e embalagens. Estas membranas servem para minimizar o transporte de gases, vapores ou íons entre o ambiente e os materiais sensíveis que estão sujeitos à corrosão ou a perda das propriedades dos mesmos tais como: aroma ou aparência [VAN WESTING et al., 1994].

O seu uso como barreira se baseia no fato que um filme polimérico pode exibir uma diferença marcante na permeabilidade para diferentes espécies de penetrante os quais podem ter somente uma variação mínima no tamanho molecular, forma ou composição química [KLOPFER e FLACONNÈCHE, 2001].

A seguir são descritos os vários tipos de sorção uma vez que no processo difusivo, primeiramente deve ocorrer a sorção do penetrante no filme polimérico, mas que no presente trabalho não é objetivo do estudo.

### 2.2.2.2 – TIPOS DE SORÇÃO [CRANK, 1968; Van der WEL, 1999]

Sorção é um termo usado para descrever a dissolução do penetrante na matriz polimérica [CRANK, 1968]. Este termo inclui a sorção, a adsorção, bem como o entrapamento em microvazios ou agregados. Deve-se notar que numa mesma membrana polimérica, as moléculas do penetrante podem ser sorvidas de acordo com os diferentes tipos de sorção. Além disso, a distribuição do penetrante de acordo com estes vários tipos pode mudar com temperatura, concentração do penetrante, comportamento da matriz frente ao inchamento, tempo, etc.

A quantidade de moléculas de soluto dispersa na matriz polimérica no equilíbrio e seu tipo de sorção, numa dada condição é governado pela termodinâmica do sistema polímero-penetrante, em particular pela natureza e as forças de interações.

A seguir serão descritas as típicas cinéticas de sorção:

## SORÇÃO FICKIANA

A figura 2.4 é uma curva típica para cinética de sorção Fickiana. As características destas curvas são:

1. Um gráfico inicialmente linear de  $M$  (ganho ou perda de massa) em função de  $t^{1/2}$ .
2. Com o aumento de  $t$ , a curva de sorção atinge um nível de saturação  $M_{\infty}$ .
3. Quando  $M(t)/M_{\infty}$  é representado em função de  $t^{1/2}/l$  (onde  $l$  é a espessura do filme) uma redução do gráfico é obtido, o qual é idêntico para diferentes valores de espessuras do filme.

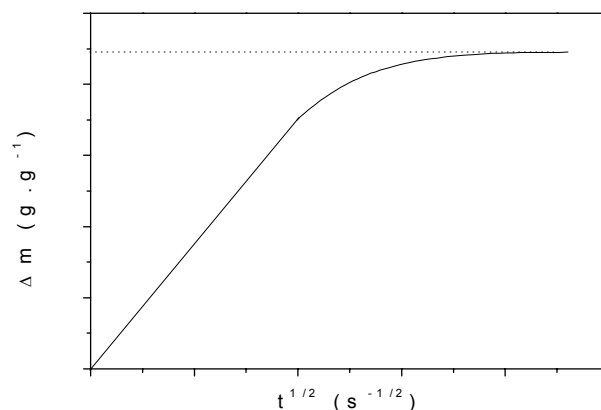


FIGURA 2.4 - Curva de Cinética de sorção tipicamente Fickiana.



As curvas de desorção Fickiana mostram as mesmas características. A redução da curva de sorção e desorção coincidem com o limite de  $t^{1/2}$  quando D é constante. A redução da curva de sorção coincide com a curva correspondente a desorção quando D aumenta em função da concentração. As características descritas são aplicadas somente quando duas condições são encontradas. 1<sup>o</sup> quando o equilíbrio é mantido. 2<sup>o</sup> quando a atividade externa do penetrante é mantida constante no experimento.

Quando são obtidos gráficos diferentes do caso Fickiano são classificados como sorção de dois estágios, sigmoidal e sorção tipo II que serão descritos a seguir:

## SORÇÃO DE DOIS ESTÁGIOS

É encontrado como sorção do tipo anômalo. Geralmente é encontrado como mostra a figura 2.5. O nome dois estágios foi dado porque o gráfico é composto de duas diferentes partes: (1) sorção Fickiana rápida; (2) uma sorção não Fickiana lenta.

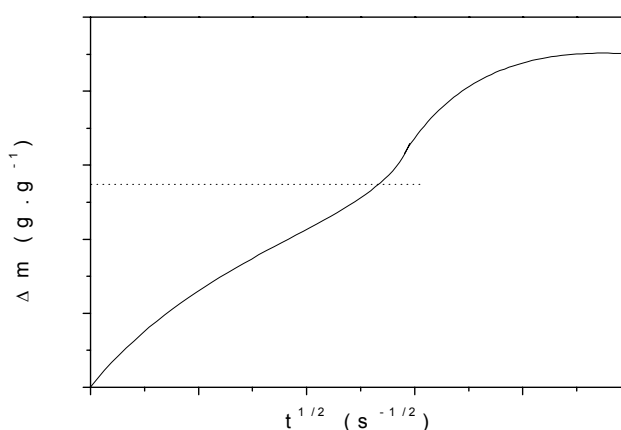


FIGURA 2.5 - Curva de Cinética de Sorção tipo Dois Estágios

O início da curva é Fickiana parecendo que será atingido o nível de saturação, mas começa aumentar a sorção novamente. A saturação será atingida posteriormente.

Esta sorção foi descrita por um modelo de difusão e relaxação proposto por Berens e Hopfenberg. Onde consideraram o processo de sorção composto por duas contribuições independentes: a parte difusional  $M_F(t)$  o qual é governada pela Lei de Fick e a outra parte estrutural  $M_R(t)$ , resultado da relaxação polimérica. O ganho de massa total no tempo  $t$  pode ser expresso como uma superposição linear destas contribuições:

$$M(t) = M_F(t) + M_R(t) \quad (2.1)$$

O processo de relaxação é independente e é possível mais de um, então  $M_R(t)$  é dado por:

$$M_R(t) = \sum_i M^{\infty, i} [1 - e^{-K_i t}] \quad (2.2)$$

Onde  $M^{\infty, i}$ , representa a sorção no equilíbrio devido ao processo de relaxação  $i^{\text{enésimo}}$ .

## SORÇÃO SIGMOIDAL

É um outro comportamento não Fickiano. A figura 2.6 mostra uma curva típica, onde possui uma curva do tipo “S” com um ponto de inflexão.

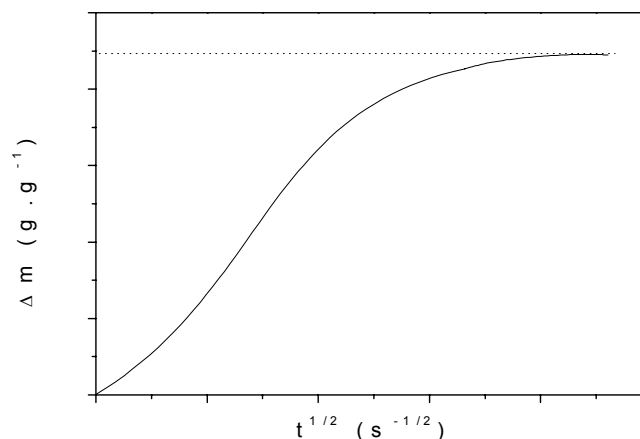


FIGURA 2.6 – Curva de Cinética de Sorção tipo Sigmoideal.

No início dos anos 60 Long e Richman [Van der WEL, 1999], propuseram o modelo de “concentração de superfície variável” (VCS), dando uma descrição satisfatória dos dados obtidos. Eles assumiram que o processo de transporte num filme é Fickiano, mas devido ao lento estabelecimento do equilíbrio na superfície do filme, a cinética parece anômala. O inicial efeito sigmoidal pode ser seguido pelo subsequente efeito de dois estágios. Wilde e Shopov [Van der WEL, 1999] combinaram os modelos de difusão-relaxação e VCS para descrever uma cinética adequada.

## SORÇÃO TIPO II.

Uma forma totalmente diferente da sorção não Fickiana foi descrita como sorção tipo II, como mostra a figura 2.7.

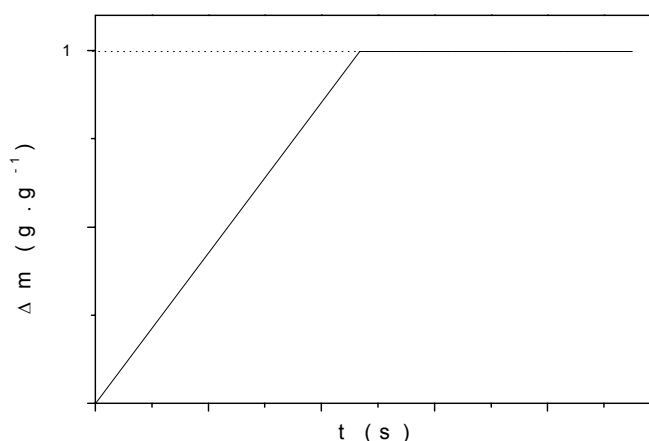


FIGURA 2.7 - Curva de cinética de sorção tipo Caso II.

Neste caso a velocidade de difusão do solvente é bem maior que o processo de relaxação das cadeias poliméricas. Apresentam as seguintes características:

1. apresenta uma interface que separa a camada externa do polímero, no qual está inchada pelo solvente e a parte interna do polímero onde a concentração do penetrante é muito baixa.

2. A taxa de penetração do solvente é constante, sendo então a difusão proporcional ao tempo. Então a cinética de sorção é linear e a velocidade de movimentação da interface é que determina o processo de relaxação.

### 2.2.2.3 – FUNDAMENTOS DO FENÔMENO DE TRANSPORTE

O transporte de moléculas pequenas do penetrante através da matriz polimérica da tinta ocorre devido ao movimento randômico das macromoléculas da resina. A força direcional que mantém o processo de transporte, que envolve a sorção, a difusão e a permeação, é a diferença de concentração [GEORGE e THOMAS, 2001]. O processo de transporte lentamente tenta igualar a diferença de concentração ou potencial químico do penetrante. Este processo pode ser descrito em termos da 1ª Lei de Fick de difusão [Cranck, 1975], que considera que o fluxo  $J$ , na direção do gradiente de concentração  $\frac{\partial C}{\partial x}$  é proporcional a este gradiente segundo:

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad (2.1)$$

Onde  $D$  é o coeficiente de concentração e a equação (1) é aplicável tanto ao estados transientes como aos estados estacionários em cada ponto da matriz do polímero. Por outro lado, a 2ª Lei de Fick descreve a variação da concentração do penetrante com o tempo  $\left( \frac{\partial C}{\partial t} \right)$  em cada ponto dentro da resina da tinta é dada por:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \right) \quad (2.2)$$

Onde  $\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}$  é a divergência (a diferença entre o que entra e o que sai de penetrante por unidade de volume) do fluxo  $J$ .

A equação (1) pode ser integrada com respeito à  $x$  no estado estacionário: fluxo constante. Assumindo que o coeficiente de difusão seja constante (não dependa da posição dentro da resina e da quantidade de penetrante) e considerando as condições:  $X = 0, C = C_1$  e  $X = L, C = C_2$ , onde  $L$  é a espessura do filme, obteremos:

$$J = \frac{D(C_1 - C_2)}{L} \quad (2.3)$$

Para um fluxo de  $C_1$  e  $C_2$

A concentração da água na tinta nestas condições diminui linearmente desde  $C_1$  (em  $X = 0$ ) para  $C_2$  (em  $X = L$ ). Em muitos sistemas a concentração da superfície na tinta ( $C_1$  e  $C_2$ ) não são conhecidas, mas as pressões de vapor  $P_1$  e  $P_2$  nos dois lados da tinta são conhecidas. O fluxo da água pode ser descrito então:

$$J = \frac{P(P_1 - P_2)}{L} \quad (2.4)$$

Onde a constante  $P$  está relacionada ao coeficiente de permeabilidade. Se a relação entre a pressão de vapor externa e a concentração no interior do polímero correspondente a uma relação linear, esta pode ser reescrita como:

$$C = SP \quad (2.5)$$

Onde  $S$  é o coeficiente de solubilidade do penetrante no polímero. Das equações (3) e (4) segue que a relação entre o coeficiente de difusão e o coeficiente de difusão e coeficiente de permeabilidade é dada por:

$$P = DS \quad (2.6)$$

Na comparação do transporte de água em diferentes tintas se usa a equação (2.4). Esta equação esta baseada na suposição que o coeficiente de permeabilidade é independente da concentração da água na tinta e da posição na tinta o que não é necessariamente verdadeiro. Na realidade os valores de  $P$  que se obtém são valores médios.

#### 2.2.2.4 – FATORES QUE CONTRIBUEM PARA O PROCESSO DE TRANSPORTE

##### EFEITO DA NATUREZA DO POLÍMERO

O comportamento do transporte de um dado penetrante varia de um polímero para outro. As propriedades de transporte dependem do volume livre dentro do polímero, da mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica, dos tamanhos moleculares na estrutura polimérica e da interação polímero-penetrante [GEORGE e THOMAS, 2001, VANLANDIGHAM et al.,1998]. A mobilidade dos segmentos da cadeia polimérica é afetada pela quantidade de instauração, grau de entrecruzamento, grau de cristalinidade e natureza dos substituintes. A  $T_g$  do polímero dá uma idéia destes aspectos em cada polímero. Polímeros com baixo  $T_g$  possuem grande mobilidade dos segmentos e apresentarão alta difusividade, como pode ser visto na figura 2.8.

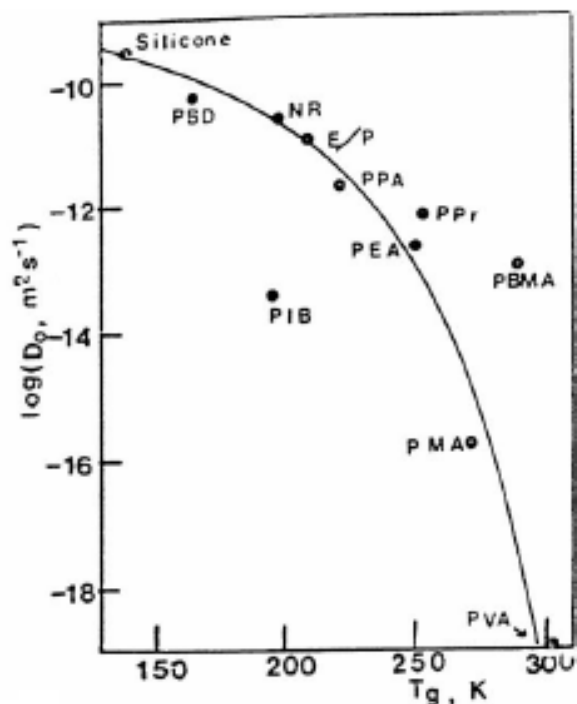


FIGURA 2.8 - Correlação do coeficiente de difusão  $D_0$  para o benzeno com a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). PBD = cis polibutadieno; NR = borracha natural; PEA = poli (etacrilato); PMA = poli (metacrilato); PVA = poli (vinilálcool); EP = copolímero etileno propileno; PPA = poli propilacrilato; PPr = polipropileno; PBMA = poli butilmetacrilato; PIB = poli isobuteno. [GEORGE e THOMAS, 2001]

Em geral o aumento considerável do coeficiente de difusão com a diminuição do valor de  $T_g$  para distintos polímeros é acompanhado por uma diminuição considerável na dependência do coeficiente de difusão com a concentração. Por exemplo, os coeficientes de difusão do benzeno, na borracha natural, poli etacrilato e poli metacrilato, com os valores de  $T_g$  de 200, 250 e 280 K respectivamente, aumenta em 2,9, 20 e 340 vezes com o diminuição da fração em volume do benzeno de 0 para 0,1. Barrer et al. Citado por George [GEORGE e THOMAS, 2001] mostraram que o coeficiente de difusão do criptônio em borracha de silicone a 25°C é  $1,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  enquanto no poli metacrilato a mesma temperatura é de  $1,9 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ . Este efeito pode ser correlacionado com uma queda considerável na  $T_g$ .

Encontra-se que em geral a difusividade aumenta quando aumenta a insaturação na cadeia polimérica. Auerbach et al. também citado por George [GEORGE e THOMAS, 2001] descreveu uma diminuição de três vezes no

coeficiente de difusão para o octadecano através do poliisopreno, quando se diminui a insaturação por hidrogenação de 100% para 37%. Isto porque a insaturação na cadeia polimérica fornece mobilidade aos segmentos da cadeia principal, enquanto a saturação tende a restringir estes movimentos.

A introdução de substituintes volumosos ou polares na cadeia polimérica, influencia o processo de transporte. Van Amerongen citado por George [GEORGE e THOMAS, 2001] relatou que borrachas que contém muitos números de substituintes de grupos metilas têm menor difusividade. Parece que, a menor permeabilidade da borracha com grupos metila seria devido ao movimento mais lento dos segmentos da cadeia polimérica, ocasionado pelo impedimento estérico de grupos metilas pendentes em cada cadeia principal de átomos de carbono.

Também se tem encontrado que o peso molecular do polímero influencia significativamente o processo de transporte. Com o aumento do peso molecular do polímero, o número de cadeias terminais diminui. As cadeias terminais representam uma descontinuidade e podem formar sítios vazios (vacâncias) que podem acomodar moléculas permeantes dentro de polímeros vítreos. Por exemplo, para uma série de amostras de poliestirenos, a difusividade de uma série de vapores orgânicos (acetona, benzeno, etc) diminui por um fator de quase 10 quando o peso molecular passa de 10.000 para 300.000 [GEORGE e THOMAS, 2001].

Quando consideramos a permeabilidade de um vapor na macromolécula um parâmetro importante é o tamanho da molécula penetrante, sua fácil condensação e qualquer similaridade estrutural com a tinta. A permeabilidade geralmente aumenta com a diminuição do tamanho molecular, fácil condensação e aumento da similaridade estrutural. [COMYN, 1985].

Quando um permeante e a macromolécula na são similares, como no caso do polipropileno ou polivinil cloreto e água, as forças interativas entre o polímero e a água será menor do que as forças coesivas entre as moléculas de água. Neste caso a água tende a agrupar-se na forma de aglomerados. No caso oposto onde o polímero contém grupos funcionais similares ao da espécie difusora, as forças coesivas entre o permeante e as moléculas do polímero serão maiores do que as forças interativas penetrante-penetrante e a solubilidade do penetrante no filme será maior. Ocasionalmente um aumento na constante de permeabilidade porque a alta concentração do penetrante leva ao inchamento, enfraquecendo a rede polimérica, permitindo a maior difusão [COMYN, 1985].

## GRAU DE ENTRECruzAMENTO

Uma estrutura altamente entrecruzada diminuirá o processo de difusão mais do que um polímero de cadeia linear porque as cadeias poliméricas são mais fortemente ligadas e resistem à separação necessária para formar um vazio capaz de acomodar a molécula difusora. A energia para criar este vazio deverá ser grande e a permeabilidade pequena. Se há regiões na rede polimérica que não são acessíveis ao permeante, a permeabilidade é diminuída, porque estas regiões aumentam efetivamente o caminho médio livre para o permeante percorrer. [COMYN, 1985].

## EFEITO DE PLASTICIZAÇÃO [GEORGE e THOMAS, 2001]

Dependendo do tipo e da concentração do plastificante num polímero, o efeito deste plastificante pode resultar num aumento na mobilidade dos segmentos e usualmente, como consequência, em um aumento do transporte de penetrante. O efeito de plasticização pela umidade foi estudado por Stannett et al. e Barrer et al., ambos citados por George [GEORGE e THOMAS, 2001]. Verificou-se um aumento no coeficiente de difusão para o transporte de hidrogênio e neônio através do policloreto de vinil pela adição do tricresol fosfato como plastificante.

## NATUREZA DO PENETRANTE

O tamanho e a forma da molécula do penetrante influencia a velocidade de transporte dentro da matriz polimérica. Diminuição na difusividade com o aumento no tamanho do penetrante foram relatados por vários pesquisadores. Kim et al. conforme descrito por George [GEORGE e THOMAS, 2001], descreveram uma diminuição na constante de solubilidade do penetrante com o aumento do comprimento da cadeia do penetrante no transporte de alcanos (heptano ao dodecano) através do poli estireno. A forma do penetrante também tem um efeito notável na permeabilidade. Por exemplo, moléculas achatadas ou alongadas têm coeficientes maiores do que moléculas esféricas de igual volume molecular [GEORGE e THOMAS, 2001]. A forma afeta os processos de mistura



permeante-polímero. Em polímeros borrachosos, a energia requerida para gerar sítios (lugares) para serem ocupados por moléculas do permeante é menor, mas o aumento do tamanho do permeante tende a aumentar o calor de sorção. Isto permite que muitas moléculas do permeante sejam rapidamente sorvidas o que leva ao aumento da plasticização da cadeia polimérica. Enquanto permeantes pequenos terão comparativamente um grande coeficiente de difusão, os polímeros, no entanto, serão menos plasticizados. Os coeficientes de difusão serão comparativamente menores para permeantes maiores, mas isto será compensado por uma maior sorção. O efeito total é minimizar diferenças nos coeficientes de difusão para permeantes grandes e pequenos.

## EFEITOS DAS CARGAS (SÓLIDOS) NO TRANSPORTE DE PENETRANTES

A difusão e transporte em polímeros com carga dependem da natureza do sólido que forma a carga e do grau de adesão carga/polímero, isto é, de sua compatibilidade com a matriz polimérica. Se a carga inerte usada é compatível com a matriz polimérica, a carga ocupará volume dentro da matriz polimérica e criará um caminho mais tortuoso para moléculas do permeante [GEORGE e THOMAS, 2001]. O grau de tortuosidade do caminho livre médio será dependente também da fração em volume da carga e da forma e orientação das partículas. Quando a carga é incompatível com o polímero, tendem a ocorrer vazios na interface. Isto leva a um aumento no volume livre fixo do sistema e conseqüentemente, a um aumento na permeabilidade em certas circunstâncias.

### 2.3 – POTENCIAL DONNAN E POTENCIAL DE MEMBRANA [VETTER, 1967]

Neste item será tratado um tema que é muito importante para o transporte de íons. Nos referimos ao potencial Donnan. Devido a sua grande importância no caso das tintas dado que influencia o transporte de íons e conseqüentemente a resistência à migração iônica.

Quando adicionamos dois eletrólitos diferentes a duas soluções separadas por uma membrana, mesmo que todos os componentes dissolvidos

estejam em estado de equilíbrio, ocorrerá uma diferença de potencial entre estas soluções, a não ser que a membrana seja permeável a todos os íons presentes na solução. Esta diferença de potencial é chamada de potencial Donnan e é gerado pela seletividade da membrana à difusão de algum componente carregado.

Uma membrana pode ser permeável ou impermeável a certos íons que estão presentes em uma dada solução. Após certo tempo, as concentrações dos íons permeáveis à membrana mudarão até atingir as concentrações de equilíbrio nas soluções eletrolíticas de cada lado da membrana. Já os íons impermeáveis a membrana permanecerão com a concentração da solução inicial. Esta impermeabilidade da membrana para certos íons ocorre devido a duas causas básicas:

- a primeira causa ocorre quando a membrana tem poros muito finos, os quais são impermeáveis a certos íons e moléculas de um certo tamanho, mas a membrana é permeável a solventes e íons pequenos. Por exemplo: íons orgânicos grandes e partículas coloidais carregadas. Neste caso a passagem é impedida mecanicamente.

- a segunda causa para a semipermeabilidade da membrana ocorre quando a membrana apresenta cargas elétricas fixas que não podem movimentar-se pela membrana e então não participam na troca entre as duas soluções de cada lado da membrana. Tais cargas aparecem num trocador de íons como grupos iônicos ligados à rede polimérica por ligações covalentes. Nestes trocadores de íons, uma fase é a solução dentro da rede polimérica, enquanto a outra é a solução externa à rede polimérica. O equilíbrio é atingido entre os íons dissolvidos na solução interna a rede e a externa. Os íons que estão ligados covalentemente à rede não podem passar para a solução externa e, portanto não participam neste equilíbrio.

Estas trocas de íons ocorrem durante o estabelecimento do equilíbrio entre o trocador de íons e a solução externa. A rede polimérica tem grupos funcionais que podem estar carregados tais como carboxilas, ácido sulfônico ou grupos aminos.

A figura 2.9 mostra um exemplo de uma estrutura de um trocador de íons usando um trocador de cátions (grupos aniônicos fixos na rede). As linhas neste caso representam a rede polimérica com ligações covalentes primárias e a rede contém grupos iônicos (O) carregados negativamente. As cargas positivas são os

contra íons ( $\bullet$ ) e estão no eletrólito interno da rede polimérica. Estes cátions podem ser trocados por outros cátions com a solução externa a rede polimérica.

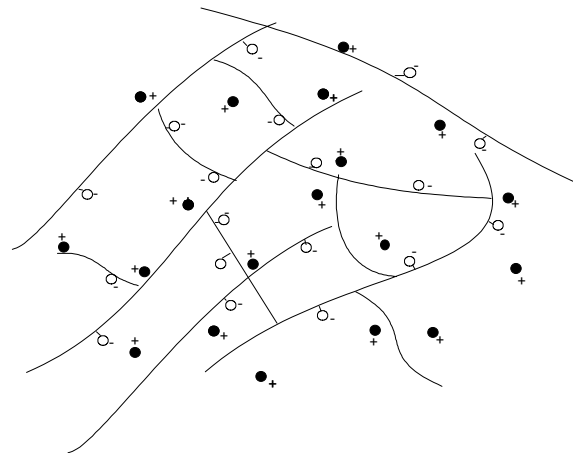


FIGURA 2.9 - Ilustração de um trocador de cátions.  $O^-$  = grupos iônicos fortemente ligados,  $\bullet^+$  = cátions solvatados que podem ser trocados,  $\sim$  = rede.

A figura 2.10 serve para esquematizar o problema de aparecimento de potencial entre as duas fases da solução, uma interna e outra externa, na interface de uma membrana semipermeável.

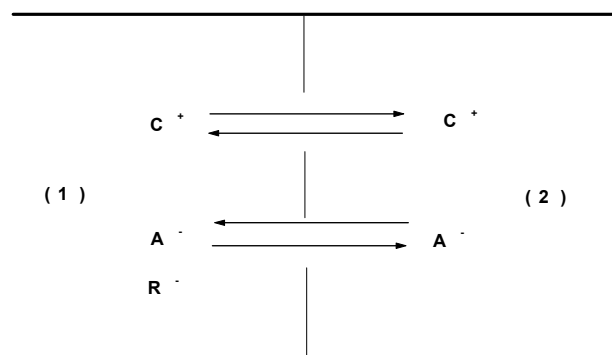


FIGURA 2.10 Composições de fases com membrana semipermeável. - Estabelecimento do Potencial de Donnan.

Ambas as fases (1) e (2), contém os mesmos tipos de cátions ( $C^+$ ) e ânions ( $A^-$ ) permeáveis. A fase (1) contém também ânions fixos a matriz polimérica ou impermeável a uma membrana separando ambas as fases ( $R^-$ ). Como a eletroneutralidade deve ser obedecida dentro das duas fases (1) e (2), a soma das

concentrações equivalentes dos íons positivos e negativos devem ser iguais em cada fase, então teremos:

$$[C^+]_1 = [A^-]_1 + [R^-] \quad (7)$$

$$[C^+]_2 = [A^-]_2 \quad (8)$$

Este requerimento da eletroneutralidade implica que dentro da fase (1) a concentração de cátions permeáveis deve ser diferente do valor de  $[R^-]$ , daí  $[C^+]_1 > [A^-]_1$ . este requerimento é encontrado no equilíbrio somente quando  $[C^+]_1 > [C^+]_2$  e  $[A^-]_1 < [A^-]_2$ . neste caso, é assumido que os coeficientes de atividade são iguais em ambas as fases. A consequência destas diferenças nas concentrações entre as duas fases é a formação de uma diferença de potencial interno entre as fases denominado de potencial Donnan.

Se assumirmos que inicialmente não há diferença de potencial, cátions difundirão de (1) para (2) no caso de  $[C^+]_1 > [C^+]_2$ , desde que  $[A^-]_1 < [A^-]_2$ , anions difundirão de (2) para (1). Simultaneamente, uma difusão muito lenta de cátions de (2) para (1) e de anions de (1) para (2) ocorrerão em nível microscópico. A diferença de dois tipos de íons resulta num acúmulo de carga negativa na fase (1) relativa a fase (2). Conseqüentemente, a difusão de cátions de (1) para (2) e de ânions de (2) para (1) é retardada, enquanto o processo correspondente na direção oposta é acelerado. O acúmulo de carga negativa na fase (1) relativa a fase (2) continua até a velocidade de difusão dos cátions de (1) para (2) e na direção oposta se tornem iguais. O mesmo se aplica aos anions. Ao nível macroscópico, a difusão de cátions e anions chega ao estado de equilíbrio Donnan, embora uma transferência onstante de íons continue num nível molecular (microscópico). Deve sr notado neste contexto que as velocidades de troca para os dois tipos de íons são diferentes. No equilíbrio, as concentrações  $[C^+]_1$  e  $[A^-]_1$  devem ter valores tais que nos dois processos macroscópicos estejam no estado de equilíbrio. Esta diferença de potencial é chamada Potencial Donnan e a expressão para  $[C^+]_1$  e  $[A^-]_1$  é representada pelo equilíbrio Donnan.

O potencial de Donnan ocasiona o estado de equilíbrio da troca através da membrana para ter velocidades iguais em ambas direções  $(1) \rightarrow (2)$  e  $(2) \rightarrow (1)$  para todos os tipos de íons permeáveis apesar da diferença de conentração  $[C^+]_1 = [A^-]_1 + [R^-]$ . Não ocorre razão a nível macroscópico na interface apesar da troca em ambas às direções. A diferença de ptencial Donnan é uma diferença de potencial no

equilíbrio termodinâmico, ou seja, potencial eletroquímico e a distribuição da concentração em ambas às fases é um equilíbrio termodinâmico no sentido da lei distribuição. A situação com um potencial de junção líquida entre dois eletrólitos é o oposto. Neste caso há difusão através da membrana em uma direção, então não há equilíbrio termodinâmico, como máximo pode haver um estado estacionário.

O equilíbrio Donnan expressa a relação entre as concentrações e atividades e todos os íons em ambas as fases, e o potencial de Donnan, é a magnitude da diferença de potencial entre as duas fases.

A seguir será tratado o potencial de Donnan para o caso de um eletrólito univalente.

O cátion é denominado por C, e o anion por A e um componente impermeável ou fixo na fase (1) por R, que pode ser carregado positiva ou negativamente ( $Z_r$ ). Assumindo-se que os dois eletrólitos (1) e (2) estejam no estado de equilíbrio entre si, ou seja, os íons permeáveis C e A estão em equilíbrio entre si em ambas as fases. De acordo com a equação do potencial eletroquímico  $\eta_1$  e  $\eta_2$  destes íons devem ser iguais, e obteremos:

$$\eta_1 C = \mu_{1C} + F \Phi_1 = \eta_2 C = \mu_{2C} + F \Phi_2 \quad (9.a)$$

$$\eta_1 A = \mu_{1A} - F \Phi_1 = \eta_2 A = \mu_{2A} - F \Phi_2 \quad (9.b)$$

Somando as duas equações obteremos:

$$\mu_{1C} + \mu_{1A} = \mu_{2C} + \mu_{2A} \quad (10)$$

Se a expressão termodinâmica para o potencial químico  $\mu_j = \mu_j^\circ + RT \ln a_j$  é substituído na equação (10), o equilíbrio Donnan é obtido. Assumindo que o potencial químico padrão  $\mu_j^\circ$  das mesmas espécies  $S_j$  seja, iguais em ambas as fases:

$$a_{1C} \cdot a_{1A} = a_{2C} \cdot a_{2A} \quad (11)$$

A diferença de potencial de Donnan é definida por  $\varepsilon_d = \Phi_1 - \Phi_2$ . Substituindo a equação de  $\mu_j$  na equação (9.a) ou (9.b) se obtém:

$$\varepsilon_d = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{2C}}{a_{1C}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{1A}}{a_{2A}} \quad (12)$$

O estabelecimento da concentração de equilíbrio de Donnan é o requerimento para a eletroneutralidade. Neste caso ver a figura 2.5:

$$C_{1C} + Z_R \cdot C_{1R} = C_{1A} \quad (13.a)$$

$$C_{2C} = Z_C C_{2A} \quad (13.b)$$

Onde  $C_r$  é a concentração molar dos íons impermeáveis e  $Z_R$  sua Valência com seu sinal incluído. Em um trocador de íons,  $C_R$  é a concentração dos íons ligados à resina.

As atividades  $a_{1C}$  e  $a_{1A}$  na fase 1 estão relacionadas as equações (13.a) e (13.b) quando  $a = \sqrt{a_{2C} \cdot a_{2A}}$  na fase 2 (solução externa) e conhecida. Usando os coeficientes de atividade  $f = \frac{a}{c}$ , e substituindo as equações (13.a) e (13.b) na equação (11):

$$C_{1C} \cdot (C_{1C} + Z_R C_R) \cdot f_{1C} \cdot f_{1A} = C_2^2 f_{2C} f_{2A} \quad (14)$$

Similarmente:

$$C_{1A} \cdot (C_{1A} - Z_R C_R) \cdot f_{1C} \cdot f_{1A} = C_2^2 f_{2C} f_{2A} \quad (15)$$

Desde que o significado do coeficiente de atividade seja  $f_{\pm} = \sqrt{f_C \cdot f_A}$ , seguindo para a concentração de equilíbrio e atividade na fase (1), tendo a concentração do íon fixado ( $C_R$ ) com  $f_{1C} = f_{1A} = f_{\pm}$ , que :

$$a_{1C} = c_{1C} \cdot f_{\pm} = \sqrt{\left(\frac{1}{2} Z_R C_R f_{\pm}\right)^2 + a_2^2} - \frac{1}{2} Z_R C_R f_{\pm} \quad (16.a)$$

$$a_{1A} = c_{1A} \cdot f_{\pm} = \sqrt{\left(\frac{1}{2} Z_R C_R f_{\pm}\right)^2 + a_2^2} - \frac{1}{2} Z_R C_R f_{\pm} \quad (16.b)$$

O potencial de Donnan é obtido pela substituição das equações (16.a) e (16.b) na equação (12):

$$\varepsilon_d = \frac{RT}{F} \ln \left( \sqrt{1 + \left(\frac{Z_R C_R f_{\pm}}{2a_2}\right)^2} + \frac{Z_R C_R f_{\pm}}{2a_2} \right) \quad (17)$$

A figura 2.13 mostra a distribuição das concentrações dos íons, para os quais os íons são permeáveis a membrana e para os ânions ligados (caso  $Z_R < 0$ ). Tal distribuição aparece na membrana do trocador de cátion. Quando  $Z_R$  é positivo, somente os C e A na figura 2.11 devem ser trocados. Assim, uma grande mudança na concentração ocorre na membrana de um trocador de ânions.

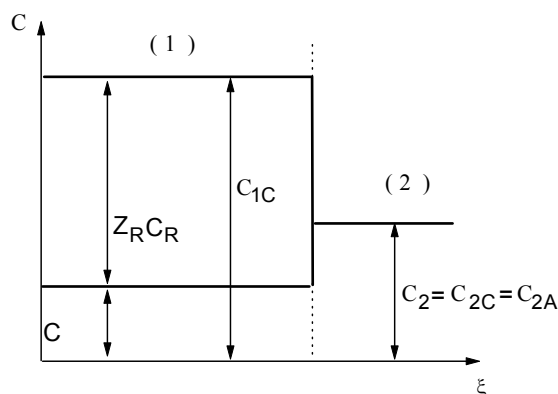


FIGURA 2.11 - Distribuição de concentração com íons negativos ligados na fase 1 (trocador de cátion), fase (2) solução.

Segue da equação (17) eu cátions ligados (ou impermeáveis)  $Z_R > 0$  geram uma diferença de potencial positiva.  $\varepsilon_d < 0$  com respeito à outra fase que não contém íons ligados.

No caso de  $|Z_R|C_R f_{1\pm} \gg a$ , isto é, numa concentração muito alta de íons ligados  $C_R$  quando comparado ao eletrólito que não contém íons ligados, a equação (17) é simplificada para:

$$\varepsilon_d = \pm \frac{RT}{F} \ln \frac{|Z_R|C_R f_{1\pm}}{a_2} \quad (18)$$

$$\text{pois } \left( \frac{|Z_R|C_R f_{1\pm}}{a_{22}} \right)^2 \gg 1 + \frac{Z_R C_R f_{1\pm}}{a_{22}}$$

O sinal positivo se aplica a  $Z_R > 0$  e o sinal negativo para  $Z_R < 0$ . A concentração dos íons com o mesmo sinal dos íons ligados são, nestes casos, tão pequenos na fase (1) que podem ser desprezados. Com base no requerimento da eletroneutralidade, (eq. 13.a) as concentrações dos contra íons móveis na fase (1) quase se iguala à concentração dos íons ligados impermeáveis ( $|Z_R|C_R \approx C_C \text{ ou } C_A$ ). Assim, as concentrações  $C_{1C}$  e  $C_{1A}$  dos contra íons são praticamente independentes da concentração do eletrólito  $C_2$  na fase (2), como mostra a figura 2.12.

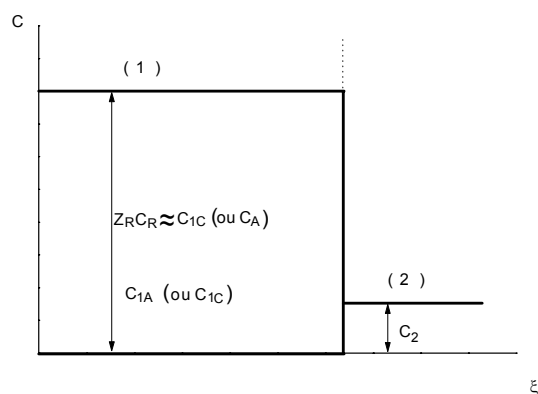


FIGURA 2.12 - Distribuição de concentração com concentração de íons fortemente ligados; fase (1) trocador polimérico; fase (2) solução.

### 2.4 – RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA

Na proteção metálica utilizando-se uma tinta anticorrosiva é de grande importância, além de estudar o transporte de água, oxigênio e íons, o estudo da resistência à migração iônica ou retardamento do movimento iônico. Isto porque na superfície metálica ocorre a formação de áreas anódicas (onde ocorre a oxidação do metal) e catódica (onde ocorre a redução do oxigênio) e é através da migração destes íons que ocorrerá a formação de uma pilha entre as áreas anódicas e catódicas. A corrente elétrica através destas áreas que no caso da anódica a corrente de corrosão será também a corrente iônica no filme, conforme mostra a figura 2.13.

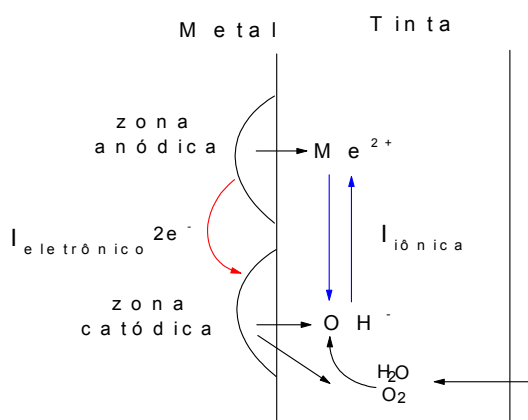


FIGURA 2.13 - Ilustração do mecanismo do processo de corrosão.



A corrente iônica só existirá se houver a migração de íons na solução interna contida no polímero formando verdadeiros canalículos. De acordo com a Lei de Ohm se a resistência aumenta, a corrente diminui e, portanto a corrosão diminui.

$$\Delta E = R \times I_{\text{corrosão}} \quad (1)$$

Onde  $\Delta E$  é a diferença de potencial entre as áreas anódicas e catódicas e  $R$  é fundamentalmente a resistência a circulação de corrente iônica no interior do filme entre as áreas anódicas e catódicas.

Se o filme apresentar uma alta resistência iônica terá um menor fluxo de corrente e, portanto será mais anticorrosivo, devido a este fato, estudado primeiramente por MAYNE, evidenciando a importância do estudo da resistência que o filme impõe para a circulação dos íons.

Mayne [MAYNE, 1981] estudou a resistência iônica em filmes de vernizes e encontrou dois tipos de condução em filmes com áreas de até 100 mm<sup>2</sup>.

Os filmes encontrados eram do tipo I ou inverso quando a condução diminui com o aumento da concentração da solução externa e os filmes são do tipo D ou direto quando a condução segue a aquela da condutividade da solução externa no qual eles foram imersos. Mayne ainda descreve os filmes tipo D como sistemas porosos. Estas áreas do tipo D estão representadas com diferentes estruturas, ou seja, áreas com alto e baixa densidade de entrecruzamento [CORTI e PRINI, 1982; VANLANDINGHAM et al., 1998], sendo que em geral se encontra este último comportamento em maior porcentagem. Devido a esta baixa densidade de entrecruzamento os filmes terão menores resistências do que aquelas apresentadas pelas áreas caracterizadas como I ou inversa que são descritas contendo maior porcentagens de áreas de alta densidade de entrecruzamento, onde a resistência é maior, dificultando a passagem ou a migração dos íons pelo filme e, portanto a corrosão será menor.

## CAPÍTULO 3 - ESTADO DA ARTE DE TINTAS EPÓXI-POLIAMINA

A existência de uma variedade de tipos de tintas ambientais (alto teor de sólidos, cura por radiação etc) e à base de solventes é devido as diferentes estruturas básicas das resinas poliméricas que segundo as propriedades podem melhorar sua eficiência nos ambientes empregados [KEITH, 1997]. Neste capítulo serão descritos a resina amina, epóxi à base de solvente e epóxi à base de água, sendo estes dois últimos o objeto do estudo.

### 3.1 - RESINA AMINA [KEITH, 1997].

Estas resinas contendo nitrogênio são produzidas através da reação de condensação entre formaldeído e a uréia ou melamina como mostra a figura 3.1. A reação entre o formaldeído e uréia em condições alcalinas produz inicialmente grupos metilol. Este metilol uréia pode então reagir com álcool primário (n-butanol) para dar a resina butil uréia que tem sido usada em acabamento alquídico.

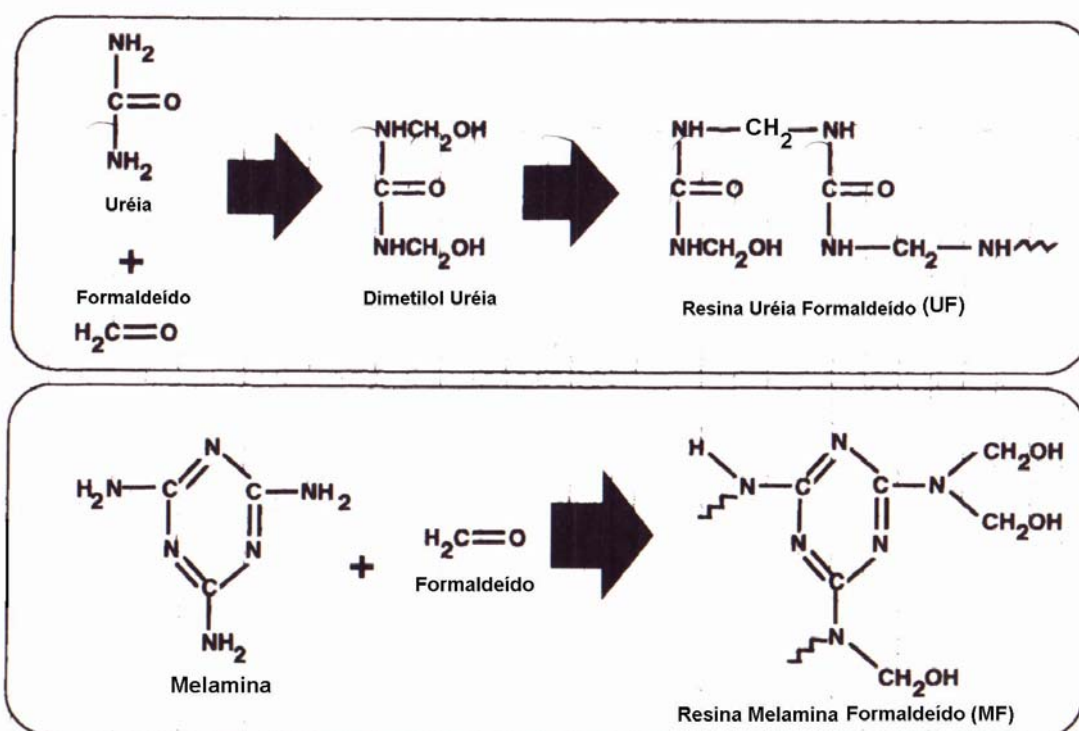


FIGURA 3.1 - Formação da resina amina pela reação do formaldeído com (a) uréia e (b) melamina.

A resina uréia formaldeído (UF) é usada como resina endurecedora ou entrecruzante de uso industrial em geral, usada principalmente como acabamento automotivo. As resinas amina são entrecruzadas com as resinas contendo hidroxila como alquídica, poliéster saturado, epóxi e acrílicos, utilizando o aquecimento. Um filme produzido por entrecruzamento do hexametoxi metil melamina com o ácido acrílico hidroxila modificado exibe uma excelente durabilidade e retenção de brilho.

## 3.2 - RESINA EPÓXI [LEE et al., 1967]

### 3.2.1 - RESINA EPÓXI À BASE DE SOLVENTE

A primeira patente da resina epóxi foi produzida por Schlarck em 1933. A resina epóxi é obtida a partir da epiclorigrina e do bisfenol A. [LEE H; NEVILLE K, 1967].

A reação do bisfenol A com a epícloridrina em presença de hidróxido de sódio resulta no monômero do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA). E a resina epóxi é obtida através da reação deste monômero de DGEBA com excesso de epícloridrina. Esta reação é mostrada na figura 3.2. [WEISS, 1997, ].

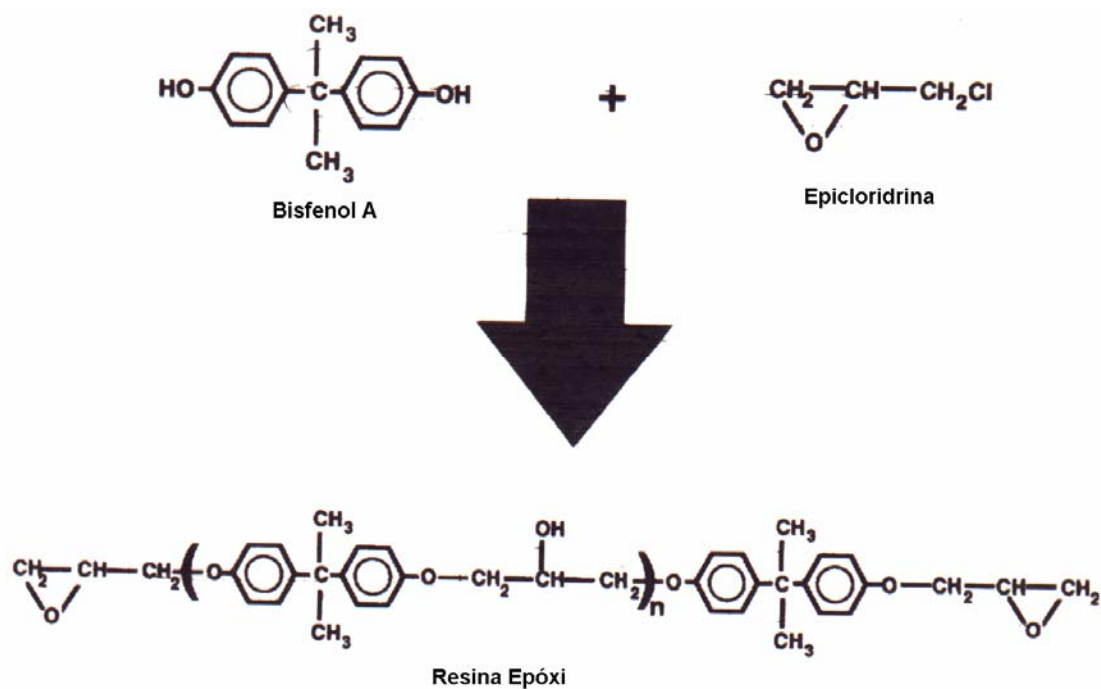


FIGURA 3.2 - Formação da resina epóxi pela reação da epícloridrina com o bisfenol A.

Uma típica reação entre a epóxi e o agente de cura amina podem ser verificados na figura 3.3.

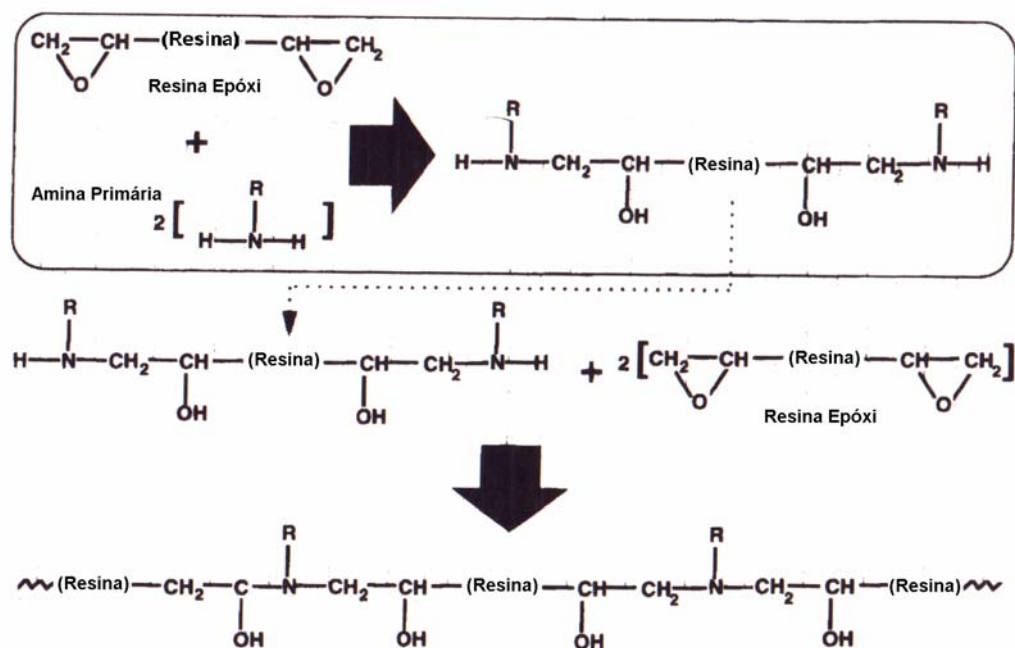


FIGURA 3.3 - Reação típica entre uma resina epóxi e a amina.

A resina epóxi pode ser líquida, devido a sua distribuição de peso molecular. A sua viscosidade pode ser aumentada conforme o aumento do peso molecular. Para valores de  $n$  iguais a 1, a resina epóxi é líquida e para valores de  $n > 1$ , obtém-se a resina sólida.

As resinas epóxi têm uma alta resistência química, uma boa estabilidade térmica e boa adesão. Todas as epóxis dão melhor resistência química e resistência a corrosão do que as resinas alquídicas.

Existem outros tipos de matrizes poliméricas com anéis epoxídicos um deles é o novolac que são obtidos a partir da reação entre o fenol e o formaldeído, resultando o bisfenol F que é reagido com a epícloridrina. Nesta resina existem mais grupos epoxídicos do que os DGEBA, o qual proporciona uma reticulação maior dando diferentes propriedades físicas e químicas.

A resina epóxi bromada é um outro tipo e é obtida pela reação do tetrabromobisfenol A e epícloridrina. A configuração química é similar ao DGEBA que possui grupos epoxídicos nas duas extremidades da cadeia.

As variações na composição das resinas epóxis dão certas características específicas que são utilizadas em diferentes tecnologias. No caso das resinas do tipo novolac são fabricadas peças resistentes a temperatura elevada, devido ao alto grau de reticulação. Já as resinas epóxis bromadas são utilizadas na

fabricação de componentes como retardamento de chamas, característica dos halogênios.

Existem ainda as resinas flexíveis obtidas pela reação da epiclohidrina com polióis (glicerol). A flexibilidade é possível porque não contém anéis benzênicos no interior da unidade monomérica, o que confere um maior grau de liberdade rotacional, inexistente nos outros tipos de resinas epóxi. Estes tipos de resinas flexíveis são usados para fabricar adesivos e aditivos na formulação de outras composições epoxídicas.

A reticulação das resinas epóxis são obtidas através da reação da resina epóxi com os agentes de reticulação ou de cura que podem ser aminas secundárias e primárias, as poliamidas, diisocianatos, anidridos e resinas a base de formaldeído.

Estes agentes de cura darão as propriedades finais do produto, como resistência química. Deve-se considerar também as condições de manuseio e aplicação dos agentes de cura, tempo de manuseio da mistura (pot life) assim como a viscosidade que varia muito com o tipo escolhido.

O processo de reticulação ou entrecruzamento pode ser acelerado pelo aumento da temperatura que influenciará no grau de reticulação, ou seja, aumentará o grau de reticulação.

O sistema epóxi/agente de cura é fornecido separadamente para que a mistura seja feita um pouco antes da sua utilização.

A resina epóxi antes da mistura apresenta uma viscosidade alta o que dificulta o processo de aplicação. Para diminuir a viscosidade utilizam-se solventes oxigenados como: álcoois, cetonas, glicóis, ésteres, etc. Deve-se salientar que o solvente utilizado tem importante papel na formação do reticulado através da sua velocidade de evaporação ou secagem, pois solventes com alta taxa de evaporação dificultará a formação da reticulado na matriz polimérica e os solventes de baixas taxas de evaporação ocasionarão a retenção do solvente na matriz polimérica. A resolução deste problema é feita através do balanço de solventes na formulação da solução epoxídica. Este balanço é feito misturando-se solventes de baixa, média e alta taxa de evaporação, o qual melhorará a formação da matriz polimérica.

### 3.2.2 - RESINA EPÓXI À BASE DE ÁGUA

Conforme foi descrito no item 1.1, a crescente preocupação ambiental levou ao desenvolvimento de produtos não agressivos ao meio ambiente e um dos produtos novos é a resina epóxi. Neste item serão apresentadas as resinas epóxis que não prejudicam o meio ambiente, ou seja, as resinas epóxis utilizando como solvente a água.

As epóxis podem ser dispersas em água pela copolimerização com polímeros contendo grupos funcionais polares, tais como aqueles presentes em polímeros acrílicos e metacrílicos. Estas resinas podem formar uma tinta pela simples coalescência ou através do uso de agentes de cura ou entrecruzantes, tais como: adutos de amina reduzíveis em água. O peso molecular da resina, a funcionalidade da resina e a estequiometria do agente de cura presente podem afetar as propriedades da tinta aplicada.

As resinas epóxis à base de água tem como base dois tipos de epóxi e são classificadas pelo estado físico da resina utilizada. [DUBOWIK e LUCAS, 1997; WALKER e COOK, 1997; COOK et al., 1999].

Tipo I utiliza baixo peso molecular, portanto as resinas epóxi são líquidas.

Tipo II usa a resina epóxi sólida de alto peso molecular pré – formada e dispersa.

O sistema I geralmente utiliza o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), o qual é referida como a resina epóxi líquida. Sua viscosidade à 25°C é 12 000 mPas. O agente de cura do tipo I usual é a amina e atua como um emulsificante para a resina epóxi, embora a resina epóxi seja pré – emulsificada na água com surfactantes. Os agentes de cura do sistema tipo I são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem um lado hidrofílico e outro hidrofóbico.

A maioria das tintas tipo I contém pouco ou nenhum co – solvente comparado ao tipo II. Este tipo de resina I requer uma quantidade significativa de reação química antes que a viscosidade adequada para aplicação seja alcançada e sua secagem geralmente é lenta.

Já as resinas do tipo II são baseadas em resinas epóxi de alto peso molecular. Seu peso equivalente é em torno de 450 – 550 g e sua viscosidade é de aproximadamente de 10.500 mPas. a 100°C.

Este material requer equipamentos especiais tanto para reprodução do tamanho de partícula como a dispersão do material viscoso. Sendo assim já fornecida pelo fabricante ou o fornecedor de matéria – prima, um material pré – disperso e este sistema necessita de um agente de coalescência.

O agente de cura a base de amina também tem natureza anfifílica, embora não sirvam para emulsificar a resina.

### 3.2.2.1 - AGENTES DE CURA DA RESINA EPÓXI TIPO I À BASE DE ÁGUA [DUBOWIK e LUCAS, 1997; WALKER e COOK, 1997; COOK et al., 1999]

As resinas epóxi necessitam agentes de cura que ao serem misturadas irão reagir dando estruturas entrecruzadas. Dependendo do agente de cura utilizado teremos aplicações diferentes. No caso da resina epóxi poliamina é utilizado em ambientes industriais e a epóxi poliamida em ambientes marítimos. Serão descritos os agentes de cura das resinas tipo I e II.

#### 3.2.2.1.1 - POLIAMIDA

Foi o primeiro agente de cura para as tintas á base de água comercialmente disponível baseando-se essencialmente em poliamidas não modificadas, parcialmente neutralizadas com ácidos carboxílicos. Embora poliamidas deste tipo emulsificam rapidamente a resina epóxi líquida, a qualidade das tintas curadas é inferior ao equivalente poliamida à base de solvente. Sua cura é lenta, têm pouca resistência química e à corrosão, devido a sua pouca compatibilidade do sistema e formação do filme.

No meio dos anos 70 o desempenho das poliamidas melhoraram significativamente, devido a adição parcial da poliamida com o mono glicidil éter aromático, ou com diglicidil éter de bisfenol A, sendo esta última a rota preferencial. Embora o uso de ambas as resinas epóxi líquida e sólida, a adição parcial com a resina epóxi sólida com uma massa molecular média de  $\geq 900$  melhoram a



compatibilidade e a qualidade da emulsão. A neutralização parcial com ácido acético foi necessária para manter a solubilidade em água. As modificações acima resultaram em melhorias como: secagem mais rápida, brilho, dureza e resistência química.

Nos anos 70, Richardson conforme citado por Walker [WALKER e COOK, 1997] desenvolveu um agente de cura para sistemas ZERO VOC (compostos orgânicos voláteis), baseados na combinação de poliamida modificadas e adutos de poliaminas. Foi o primeiro produto a ganhar aceitação comercial e seus usos foram principalmente em hospitais, escolas e depósitos.

Apesar da introdução e aplicação das poliamidas, o pouco tempo de cura dos sistemas a base de água sempre foi considerado como uma deficiência, pois um sistema a base de solvente o tempo de cura de 6 a 8 horas comparado com somente 1 h para as poliamidas modificadas a base de água. Richardson conforme citado por Walker [WALKER e COOK, 1997] conseguiu aumentar o tempo de prateleira para 6 h reagindo à poliamida com dióxido de carbono, sem efeito adverso na velocidade de secagem e na performance da tinta.

### 3.2.2.1.2 - ADUTO DE EPÓXI POLIAMINA

Apesar do sucesso dos agentes de cura da poliamida, os produtos sofrem com algumas deficiências como: a) poucas cores, o que tornam difíceis a formulações com alto brilho e tintas em tons pastéis; b) uma alta viscosidade inicial resultando em um filme fino e c) baixa resistência à água e propriedades anticorrosivas. Os fabricantes focaram na resolução dos vários problemas e introduziram novos agentes de cura baseados na tecnologia do aduto de poliamina.

Cornforth e Drawen citado por Walker e Cook [WALKER e COOK, 1997] combinaram várias epóxis com diferentes níveis de hidrofobicidade para produzir adutos epóxi amina com um balanço apropriado desempenho. Adutos mais hidrofílico foram preparados reagindo uma poliamina, de preferência o polietileno poliamina de alto peso molecular com um mono e poli epóxi (poli epóxis alifáticos e aromáticos). Eles usaram o di-epóxi de peso equivalente ao mono epóxi (120 –140 g/mol), por exemplo éter diglicidil hexanodiol. Os poli epóxi aromáticos incluem éteres poliglicidil de bisfenol A ou de bisfenol F.

Os níveis de epóxios usados asseguram que entre 20 – 40% da funcionalidade da amina primária disponível na poliamina reage com o mono epóxi. Quando foram reagidos amina primária com o poli epóxi obteve-se entre 5- 65%. Um outro aduto mais hidrofóbico foi preparado através da reação do polietileno poliamina de baixo peso molecular com um glicidil éter mono aromático, de preferência fenil ou cresil glicidil éter, para facilitar a dispersão do aduto a mistura foi tratada com formaldeído.

Ainda foi necessária em meio aquoso uma redução na viscosidade quando comparado ao agente de cura poli amida a base de água comercial. Isto resultou formulações com alto volume de sólidos e com aplicações de filmes de altas espessuras. Os produtos comerciais tem sido formulados com ambas resinas líquidas (tipo I) e mais recentemente com resina epóxi sólida dispersa (tipo II). Estas tintas epóxios mostraram um endurecimento rápido e excelentes resistências químicas e à descoloração. O sistema epóxi à base de água, ainda apresentam uma outra propriedade importante, a retenção de brilho em condições ambiente.

### 3.2.2.2 - AGENTES DE CURA DA RESINA EPÓXI TIPO II À BASE DE ÁGUA

O agente de cura anquamine 419®, representa um novo produto desenvolvido para o uso em resina epóxi sólida dispersa, ou seja, resina do tipo II [COOK et al., 1999]. O material é um aduto de poliamina modificada contendo amina ligada a um baixo conteúdo de amina primária para melhorar a compatibilidade da resina e aumentar o *pot life* (termo em inglês, cujo significado é tempo para aplicação depois da mistura dos dois componentes).

A amina polimérica é extremamente hidrofóbica e devido a sua baixa solubilidade em água deve ser usada uma mistura de água e 1-metóxi-2-propanol para assegurar que a solução permaneça limpa e estável. Uma característica deste produto é a viscosidade uniforme ao longo do *pot life*. As formulações destes tipos de tintas não mostram uma diminuição na viscosidade quando comparada aos produtos usados nos sistemas de tintas epóxi do tipo I.

Devido a natureza hidrofóbica do polímero, a resistência a água é melhorada e o agente de cura pode ser usado para desenvolver um *primer*

anticorrosivo de boa qualidade. Combinando com as recentes tecnologias da resina sólida, as tintas também têm melhor flexibilidade e adesão aos substratos de aço.

### 3.3 – OBJETIVOS DO PRESENTE TRABALHO

No contexto geral apresentado nos capítulos sobre as tintas anticorrosivas e sobre as resinas epóxi –poliamina pode-se constatar as mudanças ocorridas nas formulações destas tintas à base de solvente para as aquosas e também o desenvolvimento das resina epóxi – poliamina para a adequação a esse novo sistema.

Este trabalho tem como objetivo comparar as propriedades contra a corrosão de camadas individuais das tintas a base de água e de solvente e também no caso de esquema completos dos dois sistemas. Essa comparação é feita em relação a qual sistema apresentará menor coeficiente de permeação de água e oxigênio? Qual sistema apresentará um grã de entrecruzamento maior? Qual sistema terá maior resistência ao fluxo de íons?

## CAPÍTULO 4 – MATERIAIS, MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão descritos os métodos e as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho, e através das quais foi possível alcançar os objetivos do mesmo. Em alguns casos, quando corresponder, serão fornecidos também alguns dos resultados correspondentes para exemplificar ou poder discutir problemas experimentais encontrados.

### 4.1 - SELEÇÃO DOS MATERIAIS

Para efeitos de comparação foram selecionados dois *primers*, dois intermediários e dois acabamentos anticorrosivos produzidos a base de sistemas epóxi-poliamina por um mesmo fabricante, em cada caso um a base de solvente orgânico, com baixo conteúdo de orgânicos voláteis, e outro a base de água. A base desta seleção significou que as tintas a base de solvente: o *primer*, intermediário e o acabamento, que serão chamados de **PS**, **IS** e **AS** respectivamente, com baixo conteúdo de orgânicos voláteis e tivessem como aplicações fundamentais estruturas metálicas em indústrias de papel e celulose, siderúrgicas, químicas e petroquímicas, usinas de açúcar e destilarias de álcool de razoável nível de corrosividade segundo a ficha do fornecedor. Por sua vez as tintas a base de água: o *primer*, o intermediário e o acabamento, que serão chamados de **PA**, **IA** e **AA** respectivamente, do tipo I (item 3.2.2) segundo o fornecedor, tivesse como aplicação fundamental seu uso em instalações metálicas colocadas em ambientes rurais, urbanos ou industriais de média agressividade em relação à corrosividade.

### 4.2 - DENSIDADE DOS COMPONENTES E DAS TINTAS

As densidades dos componentes A (resina epóxi), B (agente de cura poliamina) individuais e do produto C (mistura dos componentes A e B na relação de 1/1 em volume para o sistema solvente e 1/3,2 em volume para o aquoso) de acordo com o especificado na ficha técnica pelo fabricante foram determinadas utilizando a técnica de picnometria. Os valores médios obtidos através da relação a massa e o volume das resinas são apresentados abaixo nas tabelas.

TABELA 4.1 - Densidades dos componentes A, B e o produto C do primer a base de solvente (PS).

Resinas	Densidade g.cm <sup>-3</sup>
Componente A	$1,56 \pm 2,7 \times 10^{-2}$
Componente B	$1,57 \pm 9,9 \times 10^{-3}$
Produto C	$1,40 \pm 5,8 \times 10^{-4}$

TABELA 4.2 - Densidades dos componentes A, B e o produto C do *primer* a base de água (PA).

Resinas	Densidade g.cm <sup>-3</sup>
Componente A	$1,15 \pm 3,7 \times 10^{-4}$
Componente B	$1,4 \pm 5,3 \times 10^{-2}$
Produto C	$1,3 \pm 6,4 \times 10^{-3}$

TABELA 4.3 - Densidades dos componentes A, B e o produto C do intermediário a base de água (IA).

Resinas	Densidade g.cm <sup>-3</sup>
Componente A	$1.14 \pm 1,1 \times 10^{-3}$
Componente B	$1,2 \pm 5,3 \times 10^{-2}$
Produto C	$1.2 \pm 4,4 \times 10^{-4}$

TABELA 4.4 - Densidades dos componentes A, B e o produto C do acabamento a base de água (AA).

Resinas	Densidade g.cm <sup>-3</sup>
Componente A	$1,15 \pm 4,6 \times 10^{-2}$
Componente B	$1,4 \pm 2,7 \times 10^{-3}$
Produto C	$1.2 \pm 3,1 \times 10^{-3}$

TABELA 4.5 - Densidades dos componentes A, B e o produto C do acabamento a base de solvente (ou para o intermediário a base de solvente) AS.

Resinas	Densidade g.cm <sup>-3</sup>
Componente A	$1,6 \pm 4,6 \times 10^{-2}$
Componente B	$1,6 \pm 2,7 \times 10^{-3}$
Produto C	$1.5 \pm 5,2 \times 10^{-3}$

Não se coloca os dados específicos para o intermediário à base de solvente, pois este é o mesmo material que o de acabamento à base de solvente.

### 4.3 - PROCEDIMENTO PARA A OBTENÇÃO DOS FILMES

A aplicação para a obtenção dos filmes livres de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  (filme seco) foi feita a temperatura ambiente sobre placas de vidro recobertas por filmes de polietileno de baixo peso molecular e com o uso de um extensor de barra fixa com abertura de 200  $\mu\text{m}$  (filme úmido) para o caso do PS, IS e AS e um extensor de barra fixa de 400  $\mu\text{m}$  (filme úmido) para o caso do PA, IA e AA. O polietileno foi usado para poder assegurar a não aderência dos filmes ao vidro. O vidro por sua vez assegurava a forma plana dos filmes obtidos e, portanto, a possibilidade de controle de suas espessuras. Nestas condições os filmes secos obtidos tiveram para ambos *primers* uma espessura de  $107 \pm 5 \mu\text{m}$ , IA uma espessura de  $110 \pm 5 \mu\text{m}$  e os acabamentos de  $110 \pm 5 \mu\text{m}$  mesmo que os filmes úmidos não tenham tido, como era de se esperar pelos resultados das densidades, a mesma espessura. As secagens foram sempre realizadas em uma sala termostaticada a 25 °C com controle da umidade relativa em 75%. A relação entre filme úmido e filme seco, para ambos casos, mostra que os filmes úmidos aquosos se contraíram quase duas vezes mais que os de solventes. Os filmes de aquosos se contraíram praticamente 4 vezes em tanto que os de solvente só 2 vezes. As espessuras secas selecionadas foram aquelas recomendadas pelo fabricante.

Os esquemas completos aquosos foram obtidos aplicando-se primeiramente o *primer* conforme descrito anteriormente, esperando-se 24 h para a aplicação do intermediário e esperando-se mais 24 h, como solicitado pelo fabricante, na sala termostaticada para finalmente aplicar o acabamento. No caso da tinta a base de solvente, a aplicação foi feita com um extensor de barra fixa,

devendo-se lembrar que foi utilizado duas demãos do acabamento solvente como intermediário e acabamento. E entre as duas demãos esperou-se o tempo de 24 h para aplicação da demão seguinte numa sala termostaticada à 25 °C. Esperou-se finalmente 7 e 15 dias para considerar-se os filmes curados a base de solvente e aquoso, respectivamente, seguindo-se também o solicitado pelo fabricante.

#### 4.4 - CARACTERIZAÇÃO POR RAIOS – X DOS SÓLIDOS DE CADA TIPO DE FILME DE TINTA (PS, IS, AS ou PA, IA, AA)

Nas tintas anticorrosivas usam-se cargas e pigmentos anticorrosivos que auxiliam na redução de custos e na melhora das propriedades mecânicas e no retardamento da corrosão. Para isto é utilizado sólidos inorgânicos que aumentam o caminho livre meio para a penetração de penetrantes.

A técnica de raio - x foi utilizada para determinar qualitativamente os pigmentos usados nos componentes epoxídicos a base de solvente e aquoso. As análises mostraram que os pigmentos utilizados no *primer* a base de solvente (PS) foram óxido de silício ou quartzo ( $\text{SiO}_2$ ,  $d = 2,65 \text{ g/cm}^3$ ), hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $d = 4 - 5 \text{ g/cm}^3$ ). No *primer* a base de água (PA) apresentou sulfato de bário ou barita ( $\text{BaSO}_4$ ,  $d = 4,5 \text{ g/cm}^3$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $d = 4 - 5 \text{ g/cm}^3$ ) e magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $d = 4,9 - 5,2 \text{ g/cm}^3$ ). O intermediário a base de água (IA) apresentou: muscovita ( $\text{KAl}_2\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ ,  $d = 2,7 - 3 \text{ g/cm}^3$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). O intermediário solvente (IS) é o acabamento solvente (AS) que apresentaram sendo os mesmos: óxido de silício ou quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), sulfato de bário ou barita ( $\text{BaSO}_4$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ,  $d = 4,26 \text{ g/cm}^3$ ) na forma rutilica. Finalmente, no acabamento a água se encontrou sulfato de bário ou barita ( $\text{BaSO}_4$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

#### 4.5 - ANÁLISE TÉRMICA DOS DISTINTOS FILMES.

Por meio de análises de Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC foi também possível estabelecer quais as melhores condições de temperatura para proceder à eliminação dos componentes voláteis e determinar-se a  $T_g$  (temperatura de transição vítrea) dos dois sistemas, o qual é um indicativo para o grau de entrecruzamento em polímeros entrecruzados. Utilizaram-se painéis de alumínio, abertas, com fluxo de nitrogênio de 90mL/min, com razão de aquecimento de 5°/min.

Na figura 4.1 têm-se uma curva típica de DSC para ilustração de obtenção da Tg das amostras.

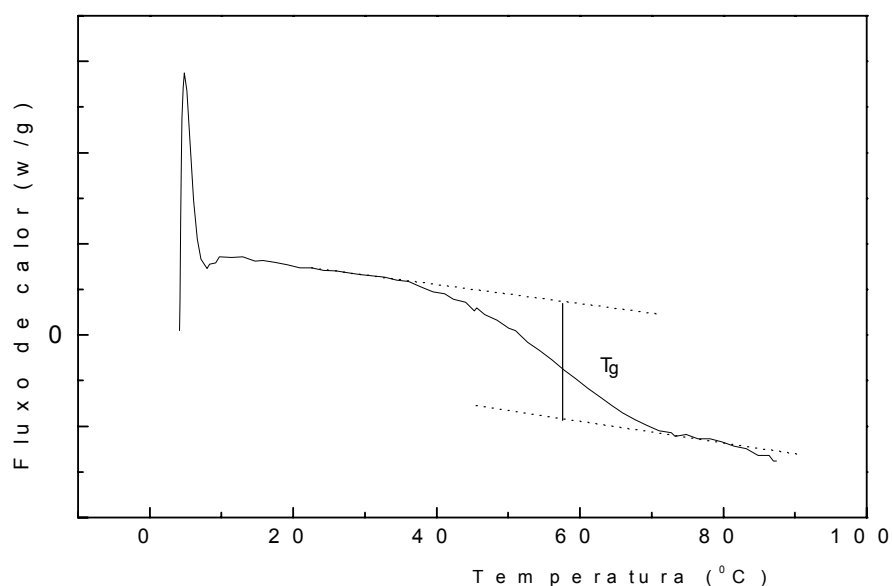


FIGURA 4.1 - Curva típica de fluxo de calor *versus* temperatura nos filmes de tintas à base de água ou à base de solvente.

#### 4.6 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DOS DISTINTOS FILMES.

Foram realizados dois tipos de medidas de absorção de água, ambas realizadas no equipamento de Termogravimetria – TGA. O suporte utilizado era de platina e o fluxo de N<sub>2</sub> no forno de 90 mL/min com razão de aquecimento de 5°C/min.

Na primeira medida, as amostras previamente imersas em água foram aquecidas para ser determinada às variações de peso correspondentes a perda de água total presente na amostra, conforme o aumento da temperatura, onde se verificou que a perda de água iniciava-se a 75°C, conforme mostra a figura 4.2.



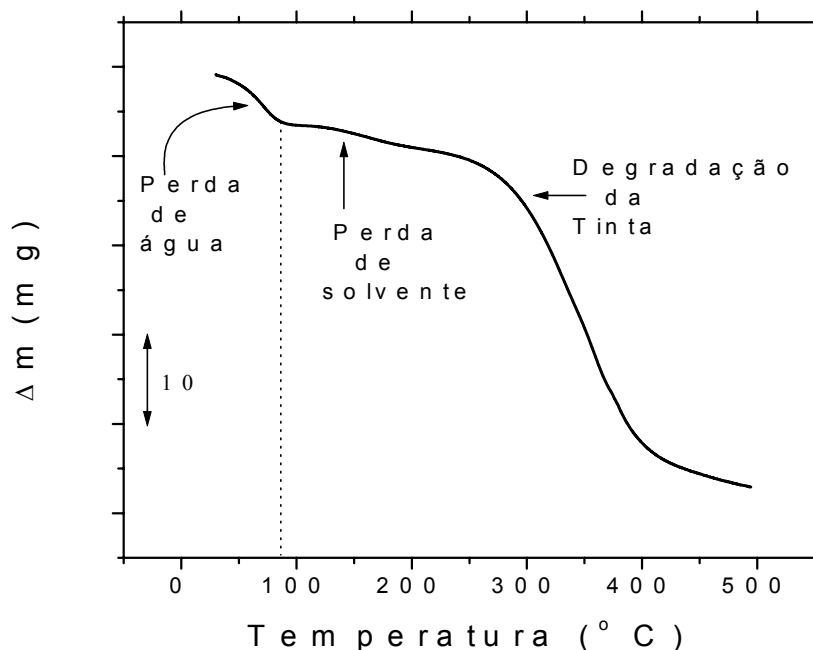


FIGURA 4.2 – Curva típica de perda de massa para tintas epóxi poliamina à base de solvente obtida após aquecimento até 500°C com taxa de aquecimento de 5°C/min.

A segunda medida foi feita para se determinar a quantidade máxima de vapor de água absorvida pela amostra em contato com N<sub>2</sub> saturado com água, após o filme ter sido seco.

Nesta análise foi feita primeiramente com um aquecimento até 75 °C, com taxa de aquecimento de 5°C/min e em 75°C seguiu-se uma isoterma até que a massa da amostra ficasse constante e em seguida resfriou-se a amostra até a temperatura de 27 °C, esta temperatura foi utilizada devido ao aparelho não resfriar até temperaturas mais baixas. A partir deste momento iniciava-se uma outra isoterma (a 27 °C) com fluxo de nitrogênio saturado com vapor de água, nessa temperatura para que não houvesse condensação do vapor, medindo assim a parte de água que se absorve na matriz do polímero na parte correspondente aos vazios virtuais.

## 4.7 - TRANSPORTE DE ÁGUA

Os experimentos de transporte de água foram realizados pela técnica de copo de Payne úmido (invertido). No copo de Payne o fluxo se dá por meio de vapores de água, não sendo conveniente que haja nucleação e condensação de vapores quando ocorra uma variação de temperatura. No caso da técnica do copo de Payne úmido assegura-se que não ocorra a nucleação de água no filme durante o experimento.

A figura 4.2 mostra a montagem do copo de Payne, no caso o método copo de Payne úmido deve-se inverter o copo após a montagem.

Os copos de alumínio eram lavados com detergente e água destilada e secados em estufa à 100°C por 24 horas. Depois eram deixados no dessecador até atingirem a temperatura ambiente da sala termostatizada à 25°C.

Foram utilizadas amostras de filmes livres, com espessuras praticamente de 110µm para os filmes do *primer*, intermediário e acabamento, espessuras de 220µm para os sistemas parciais (*primer* + intermediário) e 320µm para os sistemas completos (*primer* + intermediário + acabamento). Devido à fragilidade dos filmes livres, para cortá-las, as amostras eram previamente deixadas em água destilada por 6 horas no mínimo, para facilitar o corte e montar o experimento do copo de Payne.

A seguir eram montados os copos da seguinte forma: as bordas internas das abas do copo eram untadas com graxa de silicone. Dentro do copo era colocada a água destilada. O sistema era selado com a graxa para que houvesse uma vedação completa, deixando somente a passagem de água através do filme. Logo após se colocavam os anéis de borracha, anel de alumínio, outro anel de borracha e finalmente a tampa do copo. O esquema da montagem do copo está representado na figura 4.3.

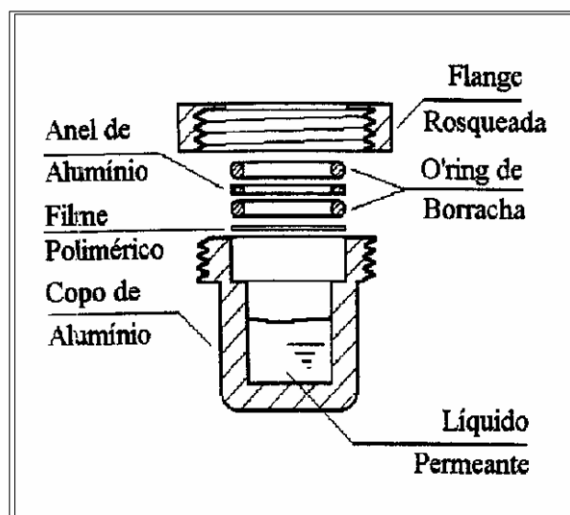


FIGURA 4.3 - Esquema representativo do Copo de Payne. [TANAKA, 2002]

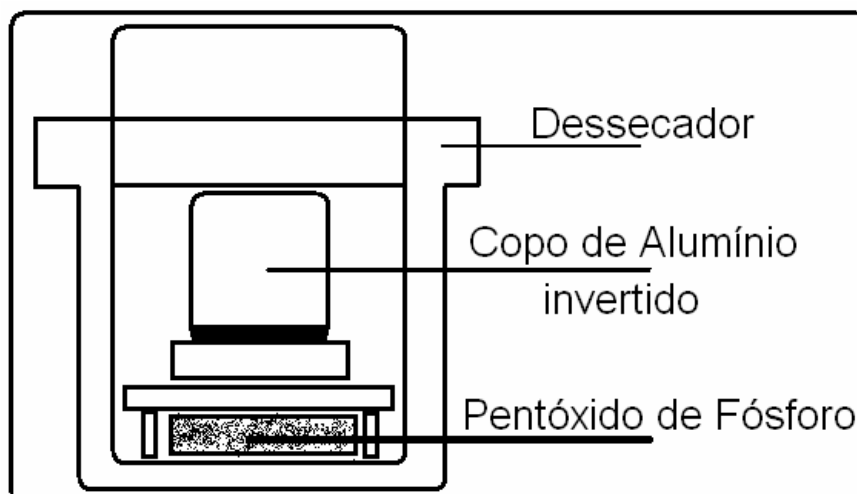


FIGURA 4.4 - Sistema de permeação de água (copo de Payne úmido).

O sistema copo de Payne úmido (invertido) foi montado e pesado numa balança de marca Ohaus, modelo Analytical Plus com cinco casas de precisão, e nos períodos entre as pesagens era mantido acondicionado num dessecador com pentóxido de fósforo, vide figura 4.4, mantido a 25°C. O sistema foi pesado em intervalos curtos (aproximadamente 1 hora) nas primeiras 10 horas de experimento e depois aleatoriamente. O pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) era trocado periodicamente a fim de evitar uma saturação do penetrante dentro do dessecador e alterar os dados do experimento, pois este já está em contato como água líquida com o filme.

A seguir temos na figura 4.5 uma curva típica obtida nos experimentos de variação de água contra o tempo para as tintas à base de água como à base de solvente nos quais pode-se obter o fluxo e conseqüentemente os coeficientes de permeação

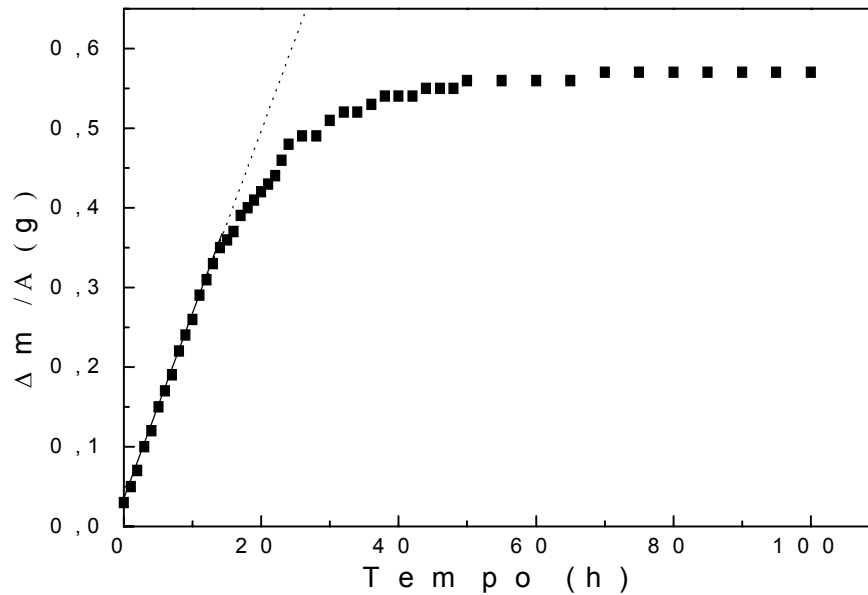


FIGURA 4.5 – Curva típica obtida nos experimentos de fluxo de água nos filmes de tintas à base de água e à base de solvente.

Do gráfico de  $\Delta m/A$  contra o tempo em sua zona linear obteve-se o valor de  $J$  (fluxo de água no filme de tinta) que é a inclinação da reta. A partir da 1ª Lei de Fick e utilizando-se as condições de contorno, onde  $J$  é  $\Delta m/A$  e  $\partial C/\partial x$  é  $\Delta P_v/L$ , obtém-se a seguinte equação para o cálculo do coeficiente de difusão:

$$J = -P \left( \frac{\partial C}{\partial X} \right) \quad \text{1ª Lei de Fick} \quad (2.1)$$

Substituindo-se  $J$  por  $\Delta m/A$  e  $\partial C/\partial x$  por  $\Delta P_v/L$ , temos:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t A} = -P \frac{\Delta P_v}{L} \quad (4.1)$$

Isolando-se  $P$ , obtemos:

$$P = -J \frac{RTl}{\Delta P_{vapor}} \quad (4.2)$$

Onde  $P$  é o coeficiente de permeação;  $J$  é o fluxo de água;  $R$  é a constante dos gases;  $T$  a temperatura do experimento;  $l$  a espessura do filme de tinta e  $\Delta P$  a variação da pressão de vapor.

Na curva típica encontrada para as tintas tanto à base de solvente como à base de água, observa-se primeiramente uma linearidade, que corresponde a absorção do penetrante, neste caso a água em seguida um afastamento da linearidade com o passar do tempo que corresponde ao inchamento, ou seja, ocorre a interação solvente- polímero, até q finalmente se chega o estado estacionário.

#### 4.8 - RESISTÊNCIA À MIGRAÇÃO IÔNICA NOS *PRIMERS*

As amostras eram colocadas numa cela de vidro de dois compartimentos com 5 (cinco) diferentes áreas de medida em uma mesma amostra, vide figura 4.6. Cada área corresponde à  $4,4 \text{ cm}^2$ . Os dois compartimentos eram separados pelo filme, que atuava como uma membrana de separação. Em cada compartimento eram colocados um eletrodo de referência (calomelano KCl - 0,1M) e um eletrodo de polarização de platina no formato de fio. Conectavam-se os eletrodos de platina ao potenciostato da marca EG & G PAR 362 em forma galvanostática e aplicava-se diferentes correntes esperando-se em cada uma até atingir estabilidade da diferença de potencial entre os eletrodos de referência. Para fechar o circuito, as saídas do “eletrodo de trabalho” e o “contra eletrodo” do potenciostato foram conectadas aos eletrodos de platina, ver figura 4.6. Os eletrodos de referência foram conectados a um multímetro Minipa, modelo ET 2700, para se ler a diferença de potencial correspondente a cada corrente aplicada. Os eletrodos de calomelano eram colocados o mais próximo possível dos filmes para minimizar a queda de resistência em solução.

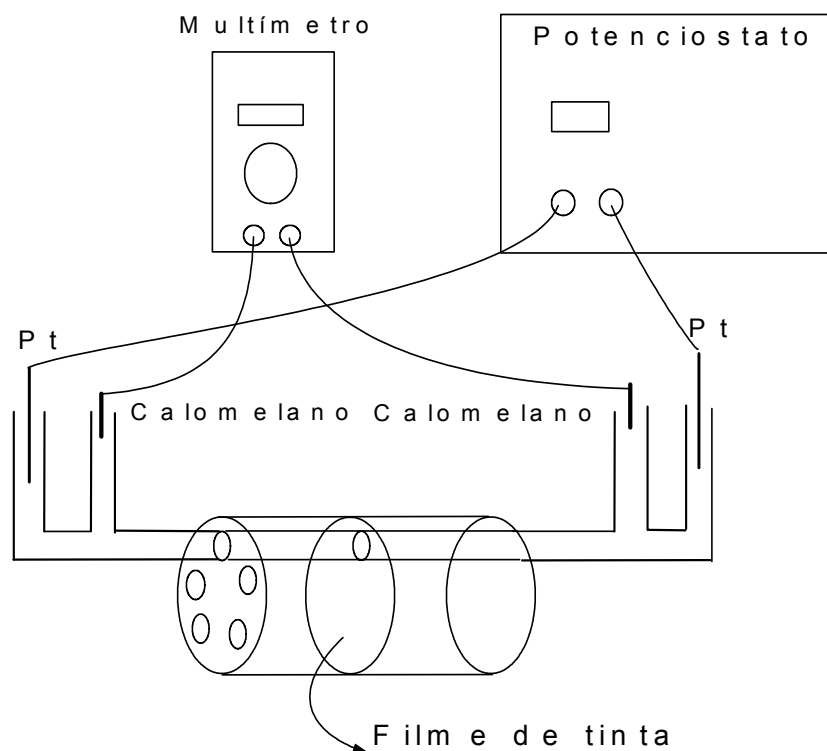


FIGURA 4.6 -Sistema de resistência à migração iônica.

A partir destes valores de corrente e potencial obteve-se gráficos lineares para cinco diferentes concentrações da solução de KCl que variavam de 0,1 a 1M. Dos gráficos obtidos de variação de potencial *versus* corrente pode-se calcular a resistência das amostras, um caso típico de curva se mostra na figura 4.7. A partir da resistência das amostras se pode realizar o gráfico de resistividade *versus* concentração da solução para tratar de verificar a existência ou não de tipos de áreas D ou I de possível presença nas amostras conforme descrito no item 2.7.

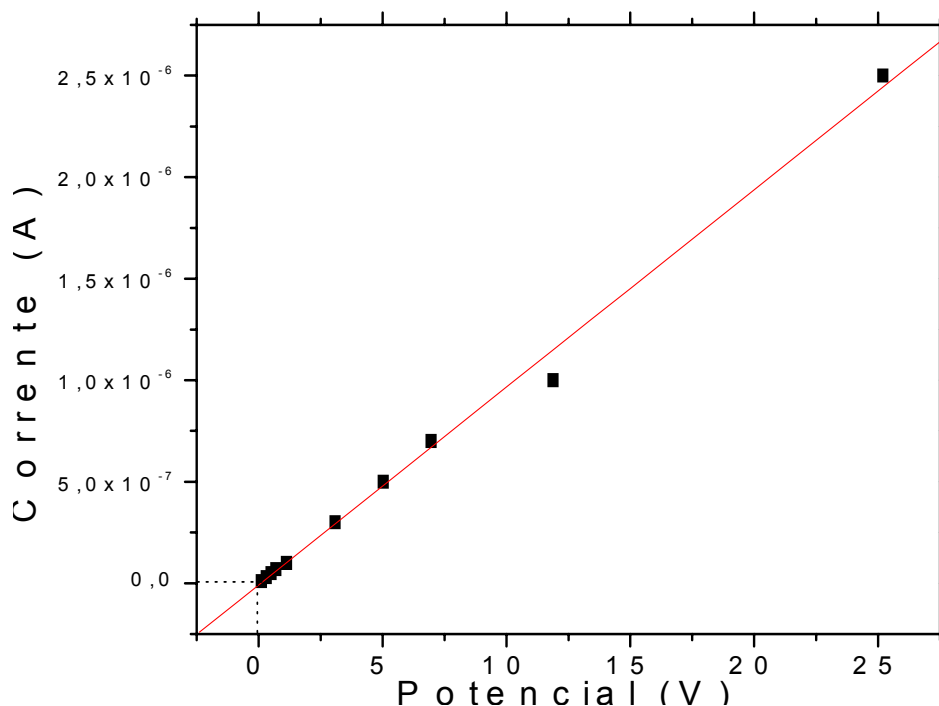


FIGURA 4.7 – Representação típica dos resultados dos filmes de PS e PA com espessura de  $107 \pm 5 \mu\text{m}$  do potencial *versus* a corrente para obtenção de resistência.

A partir da equação de resistência (4.3) pode-se calcular a resistividade dos filmes de *primers* à base de água e solvente.

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (4.3)$$

Onde R é a resistência obtida a partir da inclinação da reta do potencial *versus* corrente;  $\rho$  é a resistividade; l a espessura do filme de tinta e A é a área do filme de tinta que era objeto de transporte (Fig. 4.6).

#### 4.9 - TRANSPORTE DE OXIGÊNIO

A água destilada se encontrou possuir 10,8 ppm ou  $10^{-4} \text{ mol/L}$  [D'Alkaine, 2003] de oxigênio dissolvido à 25°C.

As amostras eram colocadas na cela de vidro como uma membrana de separação, ver figura 4.8, entre o compartimento superior com oxigênio e inferior desoxigenado. A parte inferior da cela era preenchida com água sem oxigênio (retirada através do borbulhamento de  $\text{N}_2$  na água) em seguida colocava-se o eletrodo de oxigênio e iniciava-se a agitação para homogeneizar a água no

compartimento. Na parte superior era colocada água destilada oxigenada. Usa-se o mercúrio como selante para certificar que somente o oxigênio passasse através da membrana. Para isto toda a cela era mergulhada em mercúrio.

A concentração do oxigênio era monitorada através do sensor de oxigênio Beckman de modelo 0260 representando-se a concentração de  $O_2$  no compartimento inferior contra o tempo de permeação.

As amostras foram imersas por 7 dias em água destilada oxigenada para se certificar que todas as amostras estavam com a quantidade máxima de oxigênio absorvida ao começo da experiência.

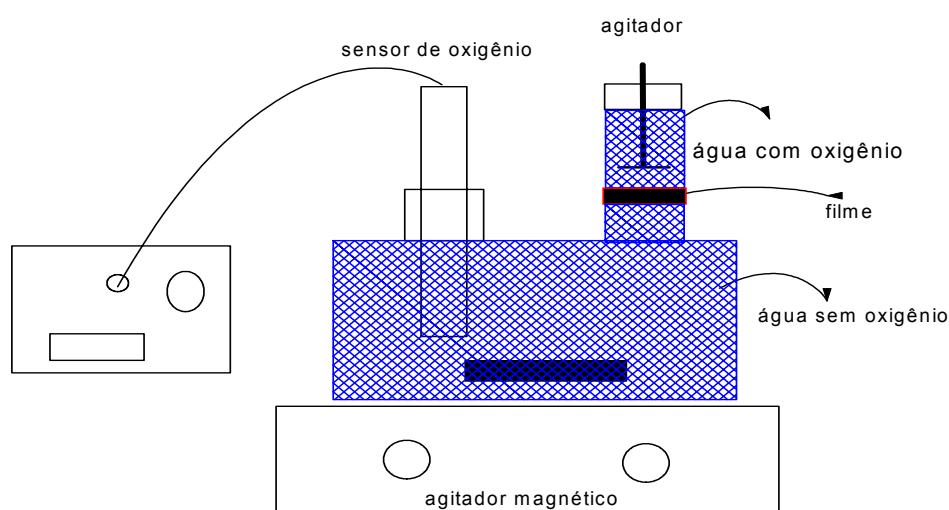


FIGURA 4.8 – Sistema esquemático de medição de oxigênio. Todo o sistema está mergulhado em um recipiente com Hg que não aparece no desenho.

A seguir na figura 4.9 temos uma curva típica da variação de concentração de oxigênio contra o tempo obtido para os filmes de tintas estudados.



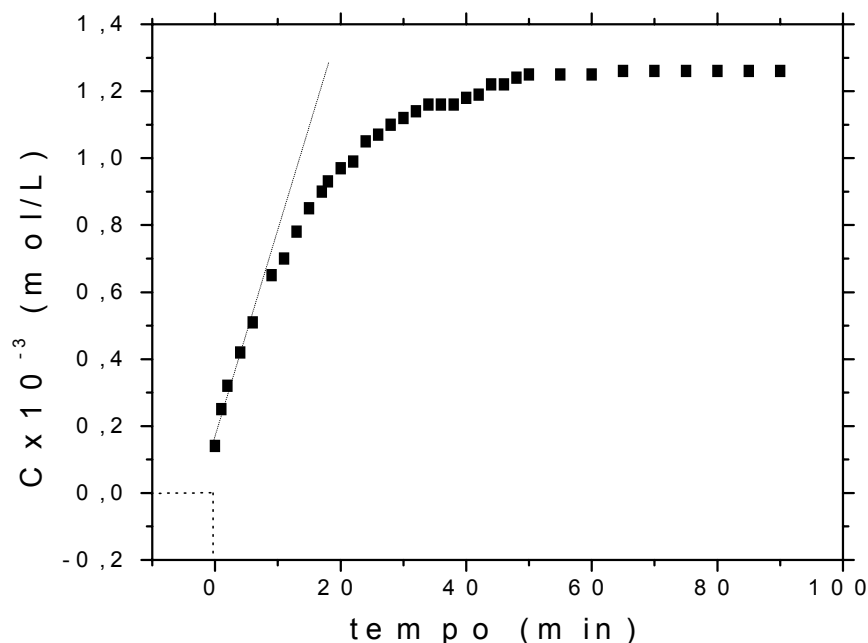


FIGURA 4.9 – Curva típica obtida nos experimentos de transporte de oxigênio contra o tempo para filme de tintas à base de água.

Da inclinação da reta obtém-se o valor do fluxo de oxigênio. Utilizando-se as condições de contorno obtém-se a seguinte equação para o cálculo do coeficiente de difusão:

$$P = J \frac{l}{C_{int} - C_{ext}} \quad (4.4)$$

Onde P é o coeficiente de difusão do oxigênio; J é o fluxo; l a espessura do filme de tinta;  $C_{int}$  é a concentração interna do oxigênio e  $C_{ext}$  é a concentração externa do oxigênio.

Para minimizar os efeitos da calibração do eletrodo de oxigênio foram feitas padronizações seguindo as seguintes relações:

$$C_{(i)} = C_{exp(i)} \frac{1,4}{C_{S(i)}} \quad (4.5)$$

Onde  $C_{(S)}$  = concentração de oxigênio corrigido;

$C_{exp(i)}$  = concentração experimental de oxigênio;

$C_{S(i)}$  = concentração de saturação, sendo que o índice (i) se aplica para os sistemas (*primer*, intermediário, acabamento e esquema completo) à base de solvente ou à base de água.

## CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos através das medidas de absorção de água, transporte de água, oxigênio e das medidas de resistência à migração iônica. Primeiramente serão discutidos comparativamente os dois *primers* ou tinta de base (à base de água e à base de solvente), em seguida os dois intermediários (lembrando que o intermediário solvente equivale ao acabamento solvente) e os dois acabamentos. Finalmente, os dois esquemas completos (*primer* + intermediário + acabamento).

### 5.1 - *PRIMER* À BASE DE ÁGUA (PA) E À BASE DE SOLVENTE (PS).

#### 5.1.1 - MORFOLOGIA DOS *PRIMERS* ATRAVÉS DA ABSORÇÃO DE ÁGUA.

Na figura 5.1, ao analisá-la, encontram-se as curvas de TGA para as amostras de *primer* submetidas à absorção de água, observa-se que há três perdas de massa na curva termogravimétrica (a) do *primer* com solvente (PS) e duas perdas na curva (b) do *primer* à base de água (PA). Podemos verificar através desta figura que a curva do PS tem uma perda a altas temperaturas 220°C, a qual pode ser atribuída à perda de solvente, devido justamente a essa alta temperatura e dado o que foi discutido sobre solventes para este tipo de tinta.. Esta saída ocorre porque as tintas à base de solvente utilizam sempre misturas de solvente contendo pelo menos um de alto ponto de ebulição, para assegurar uma boa formação do filme protetor. Nesta mistura de solventes utilizam-se comumente cetonas, solventes aromáticos e álcoois que possuem diferentes pontos de ebulição, desde 50°C até 170°C. É então razoável supor que a origem da perda a 220°C corresponda ao solvente. Estes solventes são utilizados para diminuir a viscosidade da tinta e possibilitar sua aplicação. Os solventes de menor ponto de ebulição evaporam rapidamente no momento da aplicação e não cumprem necessariamente este papel. No caso da epóxi – poliamina, os solventes de médio e alto ponto de ebulição asseguram uma boa formação do filme, garantindo assim a ocorrência da reação

entre as cadeias. Neste caso os solventes podem permanecer no filme, pois conforme o grau de entrecruzamento das cadeias parte dos solventes pode ficar aprisionados por não conseguir difundir através do filme e evaporarem superficialmente, Este último processo só ocorre após longos períodos de tempo quando a tinta está bem formulada.

A perda de 8% de solvente neste estágio verificadas nas curvas de TGA do PS é uma quantidade razoável para os tempos decorridos desde que os filmes foram preparados. A presença de solvente no interior da estrutura do filme deve influenciar na absorção e transporte de água, já que os tipo de solventes utilizados não se misturam com a água e devem, portanto na medida que continuem presentes diminuir a quantidade absorvida de água e reduzir possivelmente o transporte desta. Isto nos permite propor que o transporte de água no PS deverá apresentar menor difusão do que no PA.

O *primer* á base de água não apresenta nenhuma perda localizada nesta região de alta temperatura (200°C), indicando que a resina epóxi utilizado é do tipo I, conforme descrito no item 3.2.2 e não possui solventes orgânicos presentes na sua composição em quantidades mensuráveis às curvas de TGA dos filmes curados.

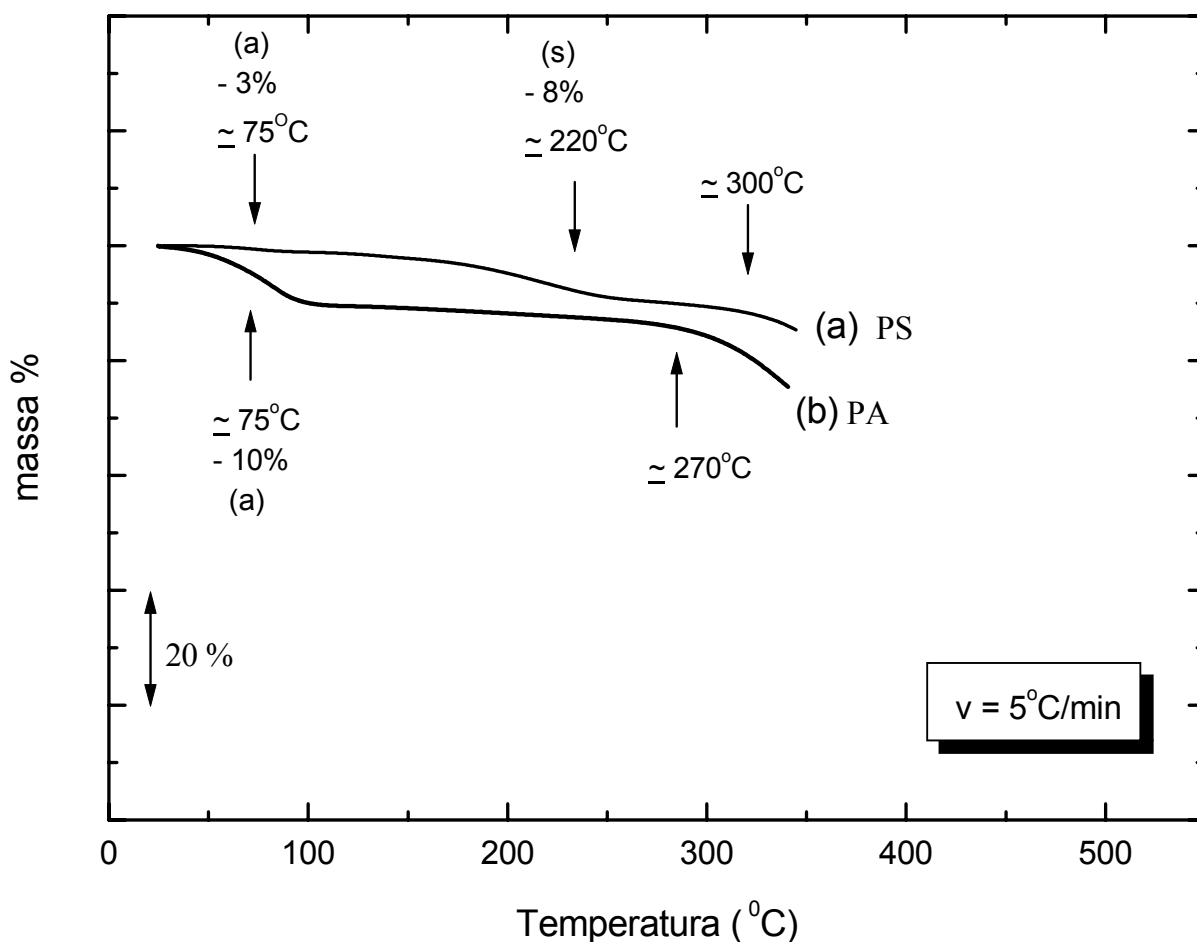


FIGURA 5.1 - Curvas das perdas de massas das amostras de *primers* equilibradas em relação à absorção de água por imersão. Razão de aquecimento: 5°C/min, atmosfera : N<sub>2</sub>, fluxo: 90 mL/min.

Observa-se ainda na Fig. 5.1 que as amostras decompõem-se em diferentes temperaturas, o PA começa a aproximadamente 270°C e o PS a aproximadamente 300°C. Isto pode ser atribuído ao fato de que as tintas à base de solventes têm maiores pesos moleculares (P.M.) que as tintas à base de água. Para diminuir a quantidade de solventes orgânicos emitidos ao meio ambiente nas tintas à base de água, em geral, diminuem-se os pesos moleculares (P.M.) das resinas, pois resinas de menores P.M. necessitam de menores quantidades de solventes. Isto explicaria uma maior temperatura de início da degradação do PA.

Analisando ainda a figura 5.1, observa-se que as duas amostras perderam massas em torno de 75°C. Estas perdas foram atribuídas as perdas água, pois no caso do PA o único solvente utilizado foi à água. Por outro lado, deve-se lembrar que as duas amostras ficaram previamente imersas em água destilada

durante sete dias para absorção até o equilíbrio de água. Então, tanto a curva (a) *primer* solvente (PS) e a curva (b) *primer* água (PA), corresponderam ao que seria teoricamente esperado comparativamente para ambos casos e permite calcular para ambos casos os pesos de água absorvida total que resulta ser de 3% para o PS e de 10% para o PA.

Pelas curvas de TGA pôde-se identificar as áreas equivalentes aos vazios virtuais (matriz polímero, matriz do polímero alta densidade polimérica e/ou alta densidade de entrecruzamento) e a correspondente aos vazios fixos reais (baixa densidade polimérica e/ou baixa densidade de entrecruzamento), conforme descrito por D'Alkaine e Ruvulo [D'Alkaine e Ruvulo, 1987]. As figuras 5.2 e 5.3 mostram as perdas ou ganhos de massa das experiências realizadas com esse objetivo. Analisaremos primeiramente a figura 5.2, o PA apresentou perda de massa correspondente a 10% (figura 5.2 (a)) e ganho de massa de 3% (figura 5.2 (b)) em massa as quais são atribuídas à saída de água líquida e entrada de vapor respectivamente. Estes 10% de água absorvida correspondem à absorção total em todos os vazios presentes ( $V_{total}$ ) e estes equivalem à somatória das absorções dos vazios fixos ( $V_{real}$ ) com os vazios virtuais ( $V_{virtual}$ ), ou seja:

$$V_{total} = V_{real} + V_{virtual} \quad (5.1)$$

O ganho de massa, ou seja, a quantidade de água absorvida de 3% ver figura 5.2(b), corresponde aos vazios virtuais. E a partir da equação 5.1, pode-se determinar a quantidade de vazios fixos presentes no PA que foi de 7% em massa.

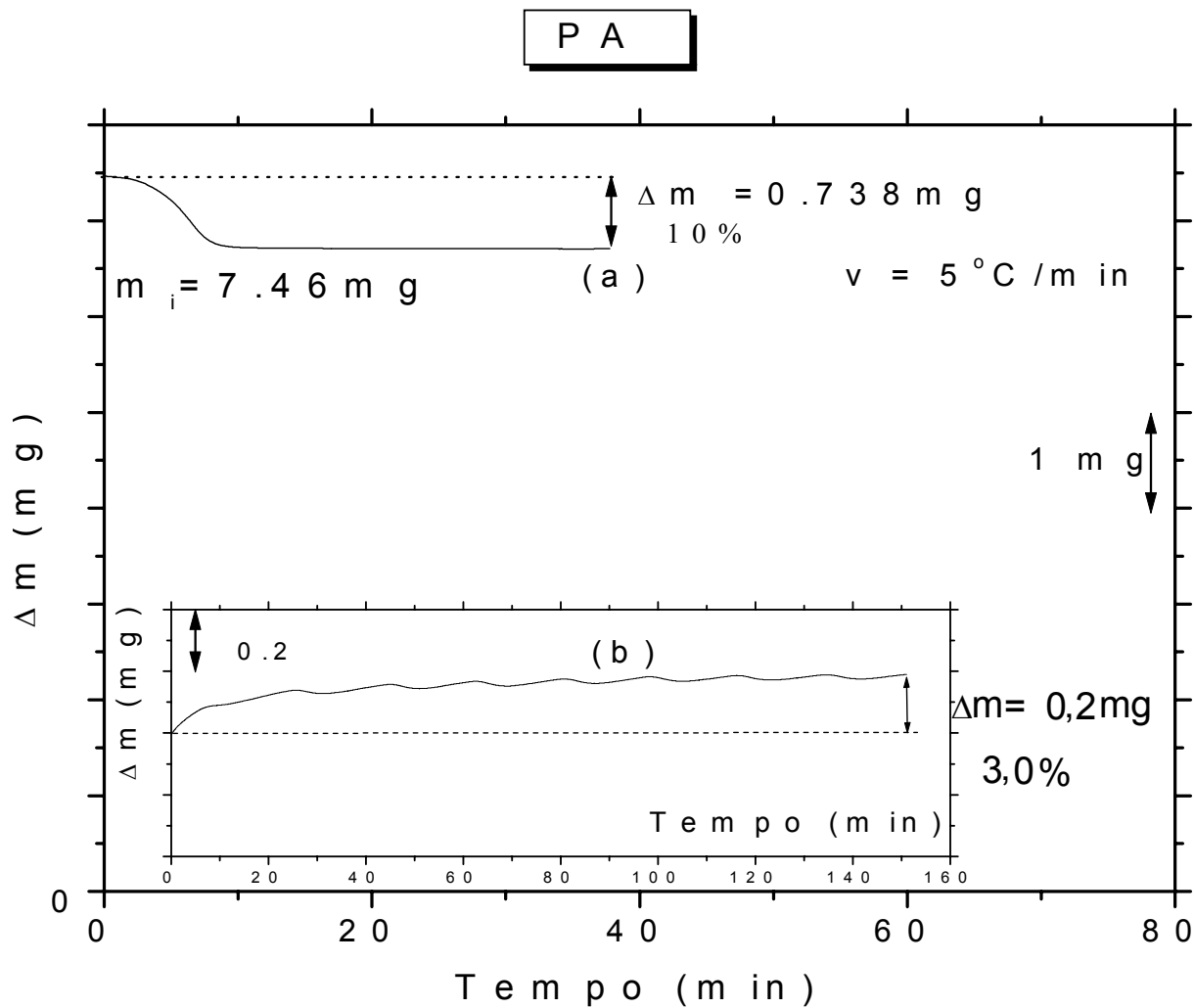


FIGURA 5.2 – (a) Curva de perda de massa para o PA após absorção de água durante 7 dias mergulhada; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água a 27°C.

A figura 5.3 representa as mesmas experiências para o PS.

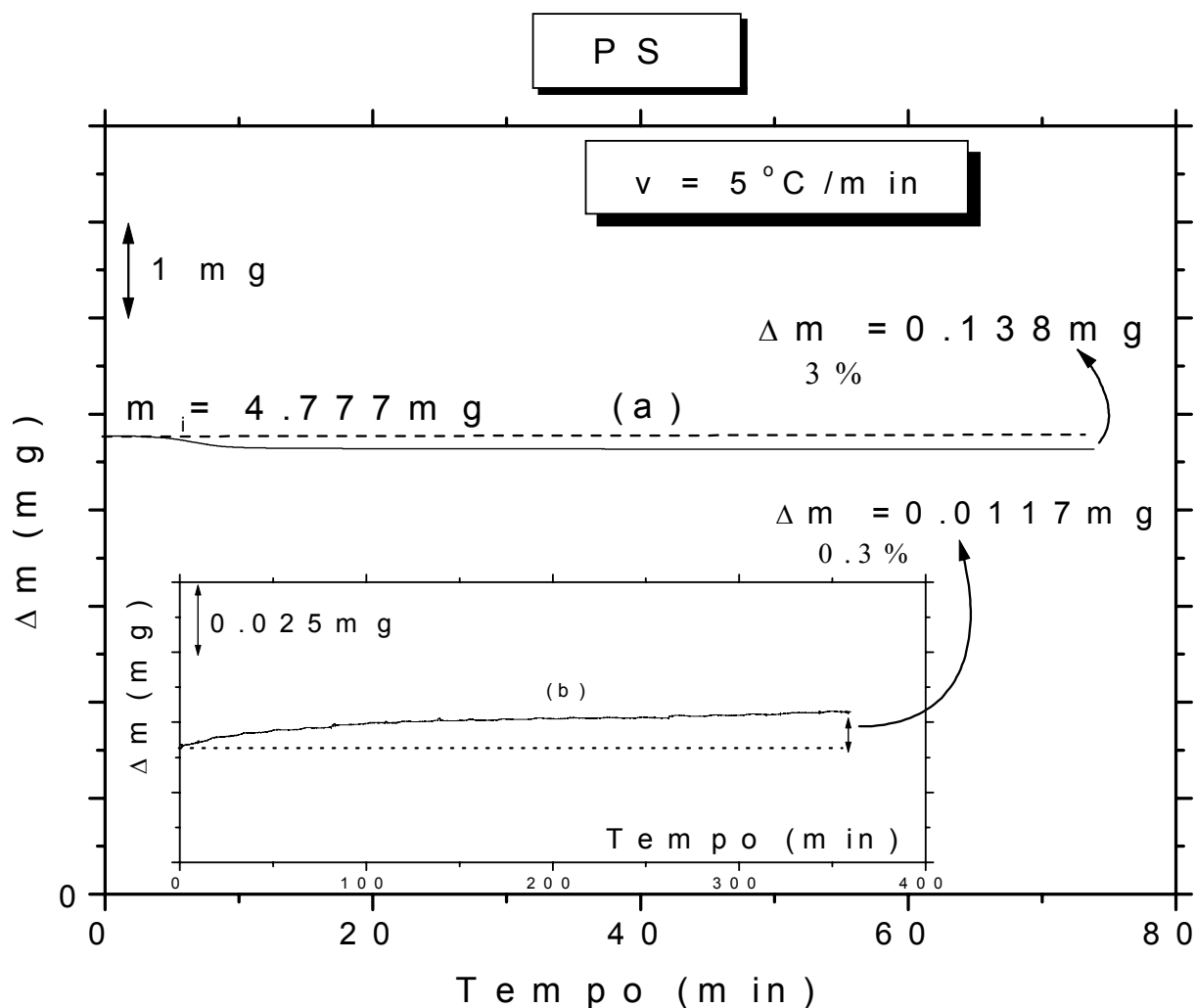


FIGURA 5.3 – (a) Curva de perda de massa para o PS após absorção de água por 7 dias; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água a  $27^{\circ}\text{C}$ .

Verifica-se que a perda de água total é neste caso de só 3% em massa de água novamente em acordo com a experiência da figura 5.1 e a absorção a partir de vapores de água é de só 0,3% em massa de água que corresponde aos vazios virtuais. Aplicando-se a eq. 5.1 tem-se um valor de 2,7% em massa de água que corresponderia aos vazios reais.

Comparando-se os resultados obtidos dos dois *primers*, verifica-se que o PA tem em porcentagem em massa de água que corresponderia a mais espaços vazios reais, portanto teria menor densidade de entrecruzamento e/ou densidade do polímero curado. Por outro lado, a massa de vapor de água que corresponderia aos vazios virtuais na matriz do polímero parecia ser também maior no caso do PA que no caso do PS. No entanto, estes dados devem ser tomados com cuidado dado que existe o problema da retenção do solvente no caso do PS, pois o solvente não foi



eliminado da amostra para a realização dos experimentos de sorção a partir da água e fase vapor. Isto pois o estudo visa entender a condição real de uso, ao menos durante uma boa parte dos primeiros anos de uso. A presença do solvente de alto peso molecular reduziria a entrada de água possivelmente nos vazios reais e, portanto, com sua partida ao longo dos anos deverá esperar-se um aumento no conteúdo de água dos reais do PS. Não se considera, no entanto que este problema afete os dados sobre os vazios virtuais, pois dificilmente se considera que o solvente ficará nos mesmos. Na tabela 5.1 estão os resultados sobre as distintas formas de água nos filmes de tintas.

TABELA 5.1 – Dados sobre as distintas formas de água absorvidas nos distintos tipos de tintas.

Tipos de amostras	% água total	% água vapor (vazios virtuais)	% água líquida (vazios reais)
PA	10	3	7
PS	3	0,3	2,7

### 5.1.2 - MORFOLOGIA DOS *PRIMERS* ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE ÁGUA

Os resultados de transporte de água, conforme a figura 5.4, mostram que no PA o coeficiente de permeação é maior e que o tempo para se chegar ao estado estacionário,  $\tau$  (onde o fluxo de água é constante) é menor no PA que no PS, o que está de acordo com os resultados dos fluxos. Estes resultados podem ser vistos na tabela 5.2

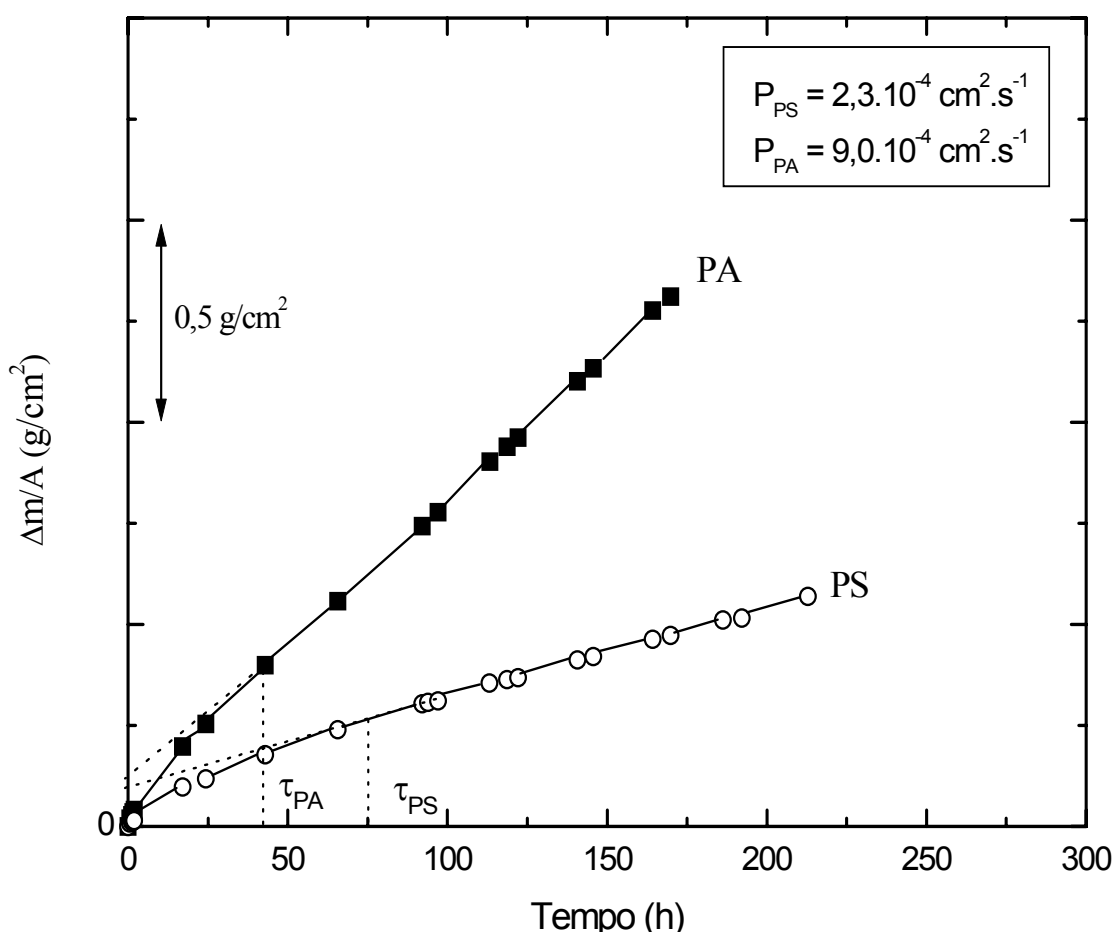


FIGURA 5.4 - Curvas de fluxos de água em copo de Payne úmido nas amostras dos primers à base de água e à base de solvente.

TABELA 5.2 – Dados de permeação de água nos distintos tipos de tinta.

Tipos de amostra	$P_{\text{água}} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (h)}$
PA	$9,0 \cdot 10^{-4}$	42
PS	$2,3 \cdot 10^{-4}$	75,7

Os resultados acima levaram a uma análise qualitativa da composição do conteúdo em sólidos de ambas tintas.

O PA possui uma porcentagem em massa de sólidos inorgânicos de 52% e o PS 32%, as composições e densidades estão descritas no item 4.4. As densidades dos sólidos presentes no PA são maiores que as do PS, portanto terão menores volumes. Em consequência, o caminho livre médio será menor, portanto não deveria diminuir muito comparativamente os coeficientes de permeação de água e de oxigênio.

No PS o sólido presente em maior quantidade foi o quartzo que possui baixa densidade, e, portanto seu volume será alto em relação aos volumes dos

sólidos do PA. O caminho livre médio deverá ser maior que o do PA, o que diminuirá comparativamente o fluxo de água e oxigênio. Em consequência poderia ser que as diferenças sejam ao diferente conteúdo em sólidos. Poderia ser considerada ainda a falta de dispersão dos pigmentos em qualquer das duas tintas, o que resultaria na formação de canalículos, por sua falta de agregação dando lugar aos espaços vazios reais interconectados o que não afetaria o transporte de água ou oxigênio,mas sim facilitaria a permeação de íons.

Finalmente, um outro fator a ser considerado é o da reticulação da matriz, ou seja, uma matriz altamente entrecruzada apresentará menores coeficientes de permeação, tanto de água como de oxigênio. Por isso, como a reticulação está vinculada, a Tg se considerou útil a determinação desta última aos dois casos.

### 5.1.3 - RETICULAÇÃO DAS MATRIZES DOS *PRIMERS* MEDIDA ATRAVÉS DA Tg

A figura 5.5 mostra as curvas DSC das amostras de PA e PS. O objetivo da aplicação desta técnica foi o de se verificar a Tg dos sistemas e associá-las aos resultados de absorção e transporte de água em relação a reticulação da matriz.

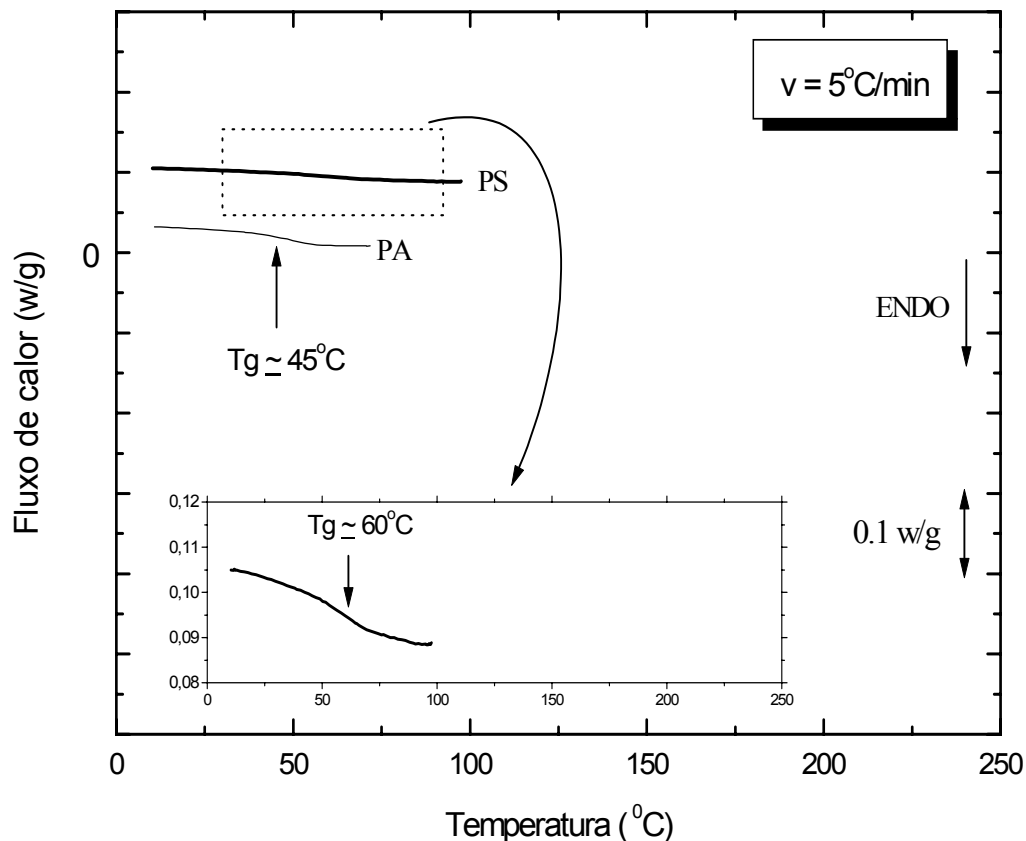


FIGURA 5.5 - Segunda curva de fluxos de calor nas amostras dos *primers* à base de água e à base de solvente para a determinação de suas respectivas  $T_g$ 's. Razão de aquecimento:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ; atmosfera:  $\text{N}_2$ ; fluxo:  $90\text{ mL}/\text{min}$ .

Em relação ao transporte de oxigênio verifica-se pela figura 5.6 onde o transporte de oxigênio se fez em uma solução de água destilada, que novamente o PA apresenta maior coeficiente de permeação de oxigênio e alcança o estado estacionário ( $\tau$ ) mais rapidamente que o PS. Estes dados podem ser vistos na tabela 5.4. Isto significa que o PA transporta mais rapidamente o oxigênio pela matriz da amostra. Estes resultados de transporte de oxigênio estão de acordo com o transporte de água considerado como fator fundamental desta diferença o grau de reticulação da matriz desconsiderando os problemas provenientes dos volumes de sólidos. Isto se deve ao fato que tanto a permeação de água como a de oxigênio se fazem pela matriz do polímero.

#### 5.1.4 - MORFOLOGIA DOS *PRIMERS* ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE OXIGÊNIO

As curvas de fluxos de oxigênio para as amostras de PA e PS são mostradas na figura 5.6

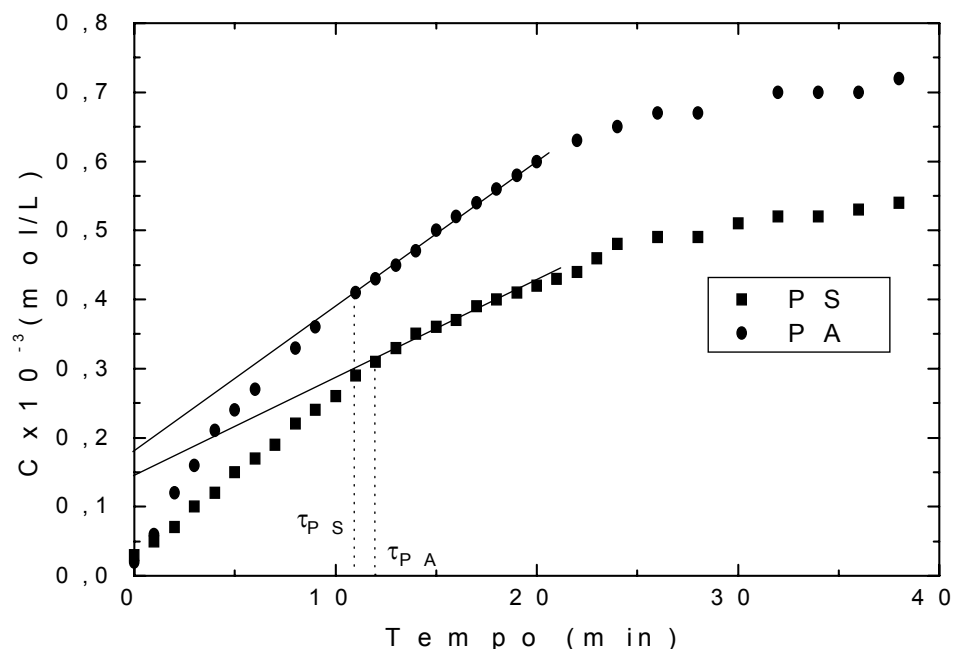


FIGURA 5.6 - Curvas de fluxos de oxigênio em água destilada nas amostras dos *primers* à base de água e à base de solvente previamente condicionados em água saturada de oxigênio.

Em relação ao transporte de oxigênio verifica-se pela figura 5.6 que novamente o PA apresenta maior fluxo de oxigênio e alcança o estado estacionário ( $\tau$ ) mais rapidamente que o PS. Isto significa que o PA transporta mais rapidamente o oxigênio pela matriz da amostra. Estes resultados de transporte de oxigênio estão de acordo com o transporte de água considerado como fator fundamental desta diferença o grau de reticulação da matriz. Isto se deve ao fato que tanto a permeação de água como a de oxigênio se fazem pela matriz do polímero.

TABELA 5.3 – Dados de permeação de oxigênio nos distintos tipos de tintas.

Tipos de amostras	$\tau$ (min)	$P_{\text{oxig}}(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
PA	11	$3,8 \cdot 10^{-4}$
PS	12	$1,0 \cdot 10^{-4}$

### 5.1.5 - MORFOLOGIA DOS *PRIMERS* ATRAVÉS DA MIGRAÇÃO IÔNICA

Para finalizar os estudos em relação aos *primers*, fez-se necessário analisar o comportamento destes em relação à resistência à migração iônica, que mede indiretamente a capacidade de transporte de íons o que é importante, pois o metal está em contato direto com o *primer* e o fluxo de íons ocorre na tinta assegurando a corrente iônica entre as áreas anódicas e catódicas do sistema, lugares onde existem áreas de baixa densidade do material polimérico interconectados e, portanto, a resistência indicará a presença destas áreas de baixa densidade presentes no filme polimérico curado. Se o filme polimérico apresenta uma resistividade alta será resistente ao fluxo dos íons, portanto ajudará no processo anticorrosivo.

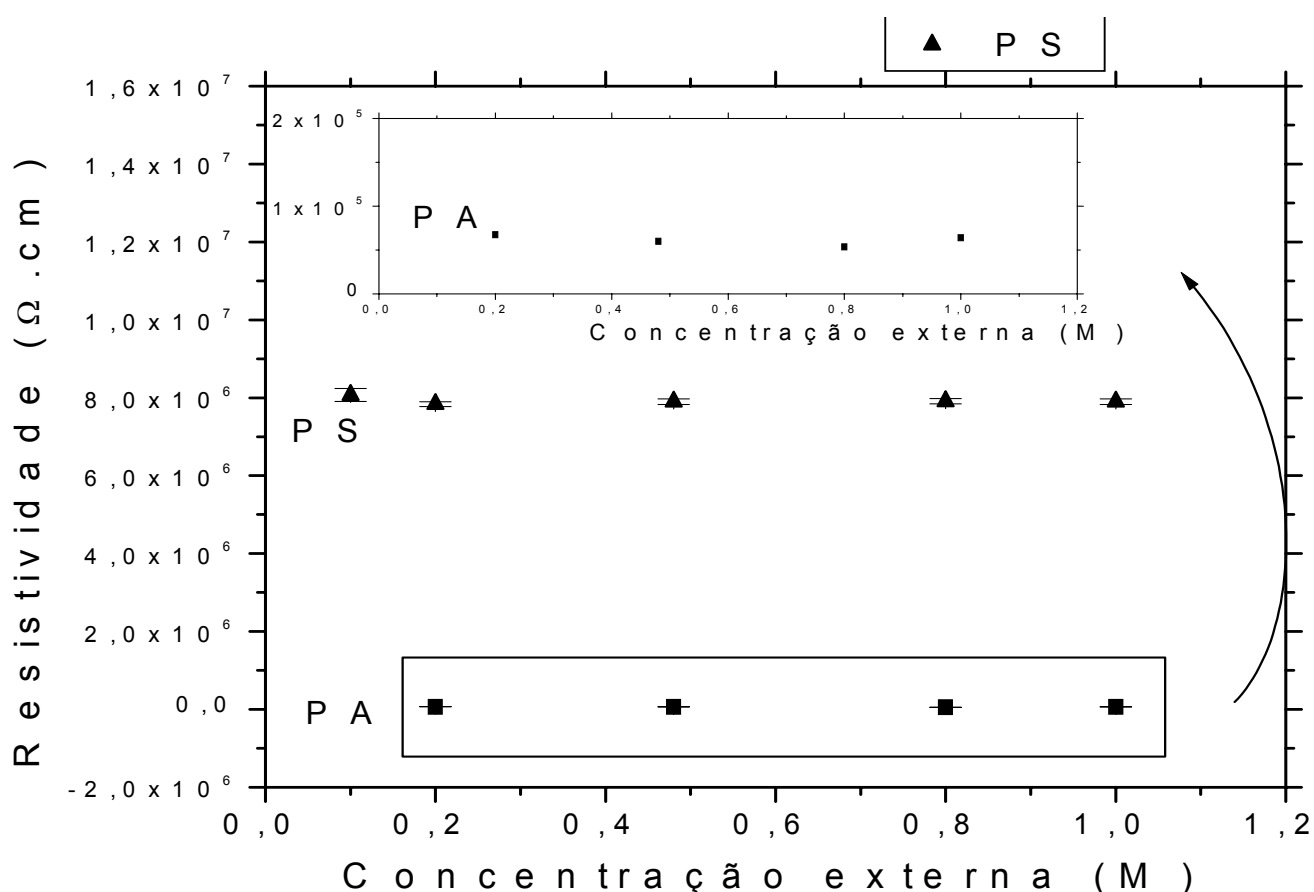


FIGURA 5.7 - Dados dos resultados de resistividade em relação à variação de concentração da solução externa de KCl nas amostras dos *primers* à base de água e à base de solvente típica de uma das áreas.

Na figura 5.7, observa-se que os valores da resistividade, vistos na tabela 5.4, são praticamente constantes quando se varia a concentração do eletrólito de KCl na solução externa. Isto implica que o filme de tinta deve atuar como uma membrana do tipo Donnan, ou seja, uma membrana com cargas fixas que impede a penetração dos íons da solução externa no interior do filme além do valor da concentração de cargas fixas. Para que a solução consiga variar aquela do interior do filme, a concentração externa deve chegar a assegurar um maior potencial eletroquímico que aquele assegurado pela concentração interna, onde um dos íons do eletrólito externo figurará como contraíon. As concentrações usadas não conseguiram superar o potencial químico e não foi possível verificar de acordo com Mayne se o filme polimérico no total das áreas medidas apresenta áreas do tipo inverso (I), onde a resistência do filme aumenta conforme o aumento da concentração da solução externa, ou se todas as áreas são do tipo direta (D), onde a resistência diminui com o aumento da solução externa, indicando um bom nível de espaços vazios.

Pode-se, no entanto verificar que a resistividade do PS ( $\rho_{PS} = 8,0 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ ) é muito maior do que o PA ( $\rho_{PA} = 10 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ ), assim o PS é mais resistente à migração de íons que o PA e, portanto apresenta maior capacidade anticorrosiva. Este resultado ajuda a comprovar os resultados de transporte de água e a Tg do filme, uma vez que foi demonstrado que o PS está mais entrecruzado, portanto terá menor transporte de água e maior resistência ao fluxo de íons nas áreas anódicas e catódicas.

### 5.1.6 - CONCLUSÕES SOBRE OS *PRIMERS* PA E PS

Nesta primeira parte da análise dos dados obtidos pode-se concluir que o PA é menos anticorrosivo que o PS, pois transporta mais água, oxigênio e tem menor resistência à migração de íons. Ao parecer a razão esta ligada fundamentalmente a maior quantidade de espaços vazios reais devido a presença de água como solvente e virtuais relacionada a seu maior nível de entrecruzamento

Mas deve ser lembrado que a propriedade de proteção pode ser melhorada através da adição de outras camadas de tinta, como o intermediário e acabamento, cuja função é aumentar a espessura, aumentando o caminho livre

médio para os materiais agressivos atingir o substrato, podendo levar estas novas camadas a diminuir o fluxo de água, sais e oxigênio necessários para a corrosão. Por isso se volta necessário o estudo separado e o conjunto o que será feito na continuação.

## 5.2 - INTERMEDIÁRIO À BASE DE ÁGUA E À BASE DE SOLVENTE

### 5.2.1 - MORFOLOGIA DOS INTERMEDIÁRIOS ATRAVÉS DA ABSORÇÃO DE ÁGUA

Na figura 5.8 são mostradas as curvas de TGA para as amostras de IA e IS após a absorção de água.

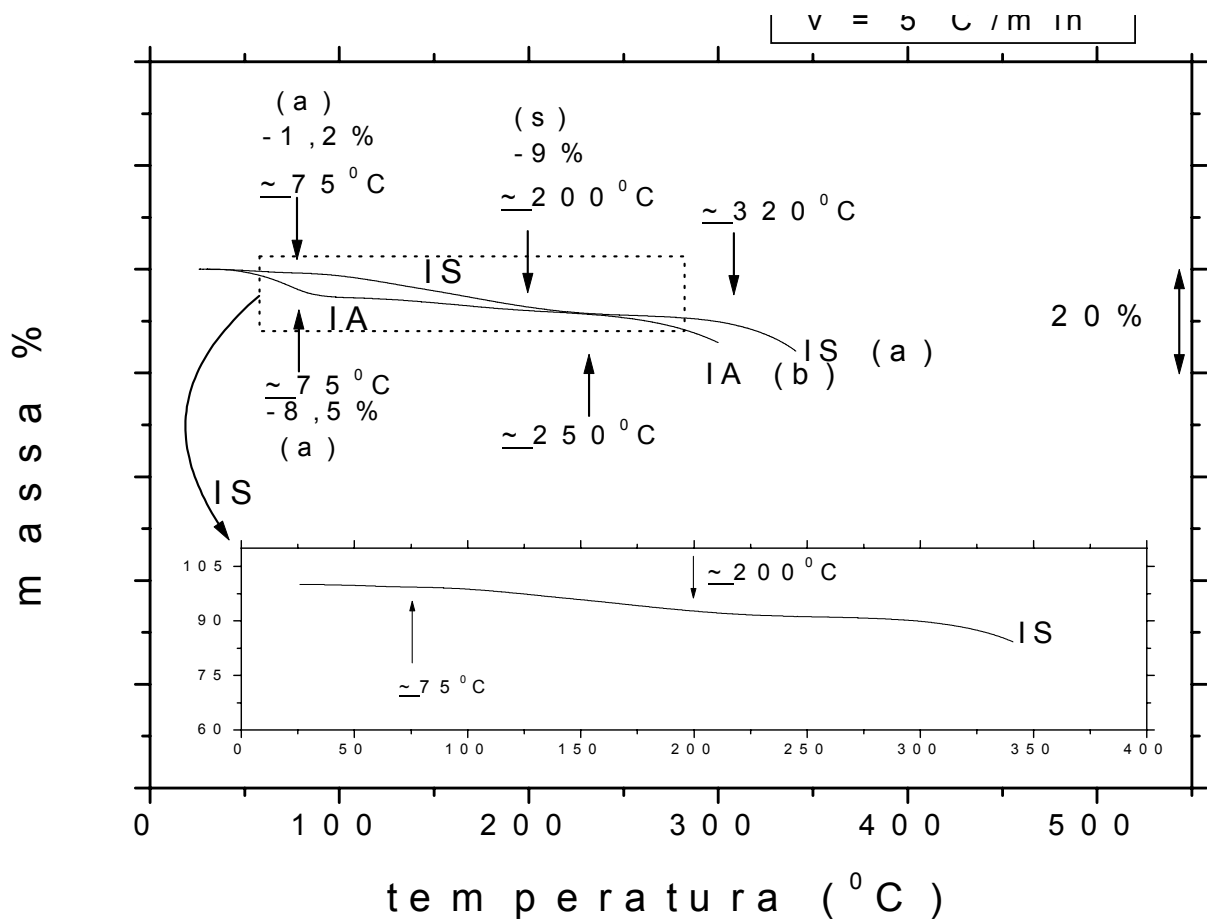


FIGURA 5.8 - Curvas das perdas de massas das amostras dos dois intermediários previamente equilibrados quanto a absorção de água, por imersão. Razão de aquecimento:  $5^\circ\text{C}$ , atmosfera:  $\text{N}_2$ , fluxo:  $90 \text{ mL/min}$ .



Analisando-se a figura 8 verifica-se que há novamente três perdas de massa na curva termogravimétrica (a), correspondente ao intermediário a base de solvente (IS) e duas perdas na curva termogravimétrica (b), correspondente ao intermediário à base de água (IA). Por razões equivalentes do que foi atribuído ao caso dos *primers* item 5.1.1 na curva (a) a perda de massa em torno de 200°C, determinada como sendo também a perda de solvente de baixo ponto de ebulição que permaneceu nos filmes de tinta após o período de cura.

Observa-se ainda temperaturas de decomposição maior neste caso são maiores de ambos filmes IS e IA quando comparados com os PS e PA. Isso foi atribuído ao fato de que no IS e IA a falta de pigmentos têm a possibilidade da penetração do oxigênio ser mais lenta no início da degradação. Dado que a estas temperaturas os canalículos do PS e do PA com sólidos, a interface sólido/polímero já teria perdido a água.

A perda de massa em torno de 75°C para as duas curvas foi atribuída novamente a perda de água total, lembrando que as duas amostras ficaram previamente imersas em água destilada por sete dias e foi a única perda, além degradação, apresentada pelo intermediário água (IA).

As figuras 5.9 e 5.10 são as curvas termogravimétricas para a identificação os volumes equivalentes aos vazios virtuais na matriz do polímero.

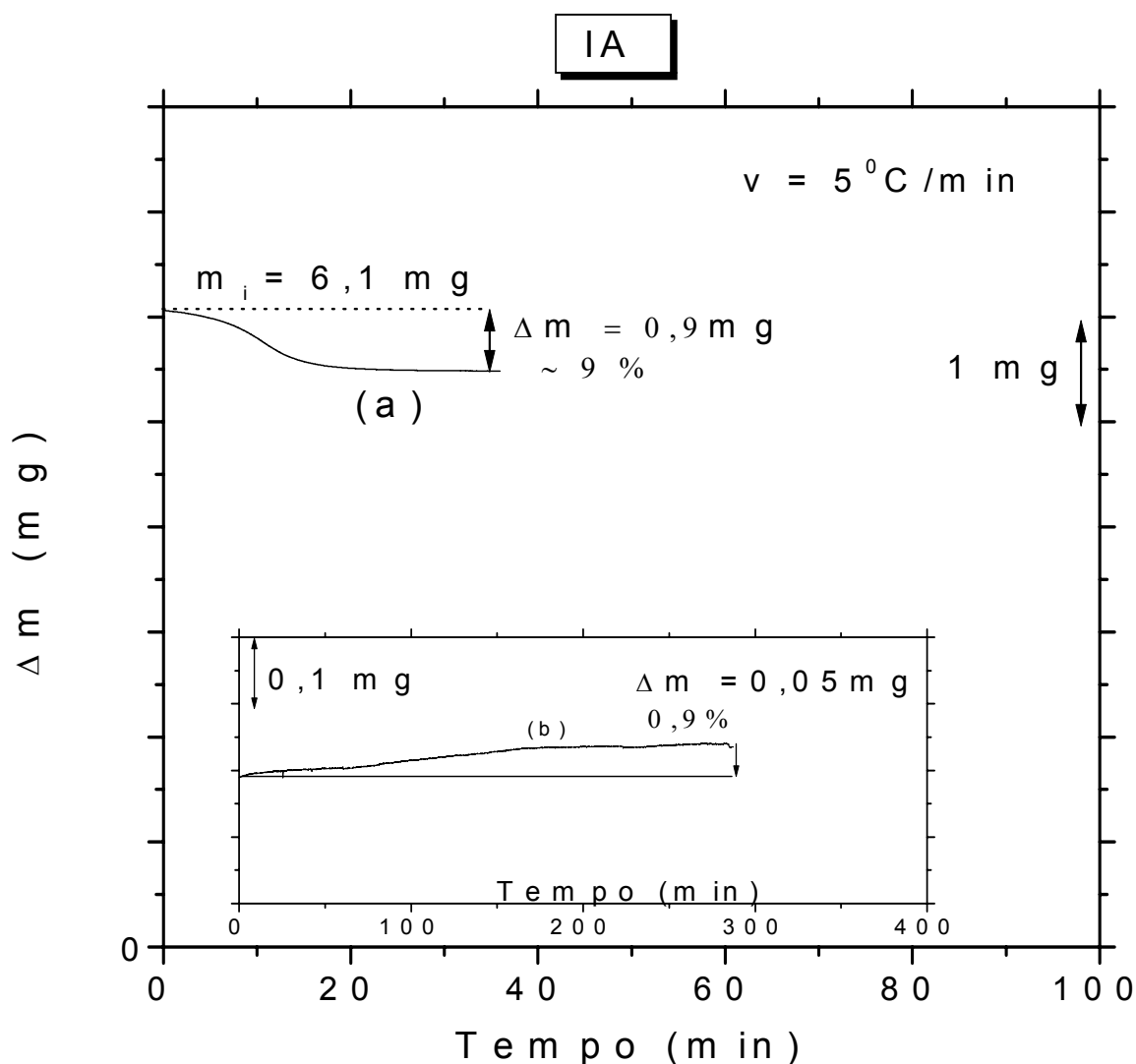


FIGURA 5.9 – (a) Curvas da perda de massas para o IA após absorção de água por 7 dias imersos; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à 27°C.

A fig. 5.9 corresponde ao IA. A perda de água total (vazios reais e virtuais) após o mergulhamento foi de 9,0% em massa.

A absorção de vapor de água obtida após a prévia eliminação da água por tratamento térmico seguida de sua absorção através de contato com fluxo de  $N_2$  saturado com vapor de água foi de 0,9% em massa para o IA, conforme se observa no requadro da fig. 5.9. Este valor corresponde a água que encheu os vazios

virtuais. Aplicando-se a eq. 5.1, têm-se 8,1% em massa referente aos vazios vazios reais.

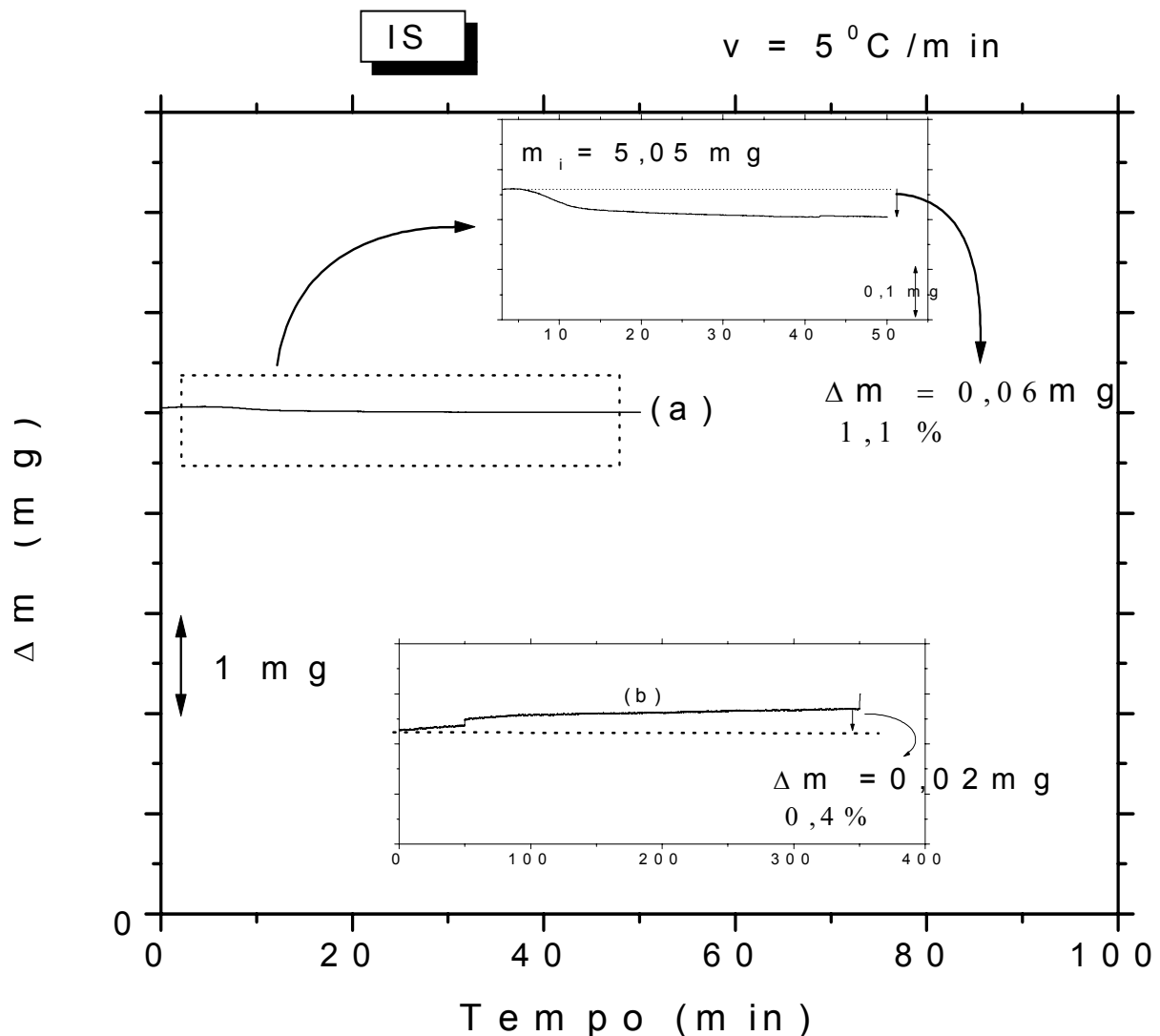


FIGURA 5.10 – (a) Curva de perda de massa para o IS após absorção de água por 7 dias; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à 27°C.

No caso do IS verifica-se na fig. 5.10, que a perda de água total é de 1,2% em massa contra 1,2% obtido na figura 5.8. A absorção de vapores de água a partir da fase vapor após secagem foi de 0,4% em massa de água para o IS que corresponderia aos vazios virtuais, utilizando-se a equação 5.1 resulta em 0,7% em massa de água correspondente aos espaços vazios fixos para o IS.

A partir destes resultados verifica-se que o IA tem maior porcentagem em massa total de água, quando comparado com o IS e que em relação ao tipo de espaços vazios o IA também apresenta, mais espaços vazios reais e virtuais e,

portanto, possivelmente menor densidade de entrecruzamento na matriz do polímero.

Nestas comparações não se estão sendo consideradas os espaços vazios preenchidos com solvente dado que nas condições práticas e durante os primeiros anos de uso da tinta o solvente muito possivelmente ficará retido, devido ao seu alto ponto de ebulição, não podendo ser substituído pela água. Tampouco estão sendo considerados os conteúdos de sólidos inorgânicos que no caso do IA resultou ter 30% em peso e no IS de 60% em peso. Isto pois se está considerando não absorção, mas sua condição de equilíbrio. Os resultados das distintas formas de água na tinta estão na tabela 5.4

TABELA 5.4 – Dados sobre as distintas formas de água absorvidas nos distintos tipos de tintas.

Tipos de amostras	% água total	% água vapor (vazios virtuais)	% água líquida (vazios reais)
IA	9	0,9	8,1
IS	1,2	0,4	0,7

## 5.2.2 - MORFOLOGIA DOS INTERMEDIÁRIOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE ÁGUA

A figura 5.11 mostra os transportes de água nos filmes intermediários.

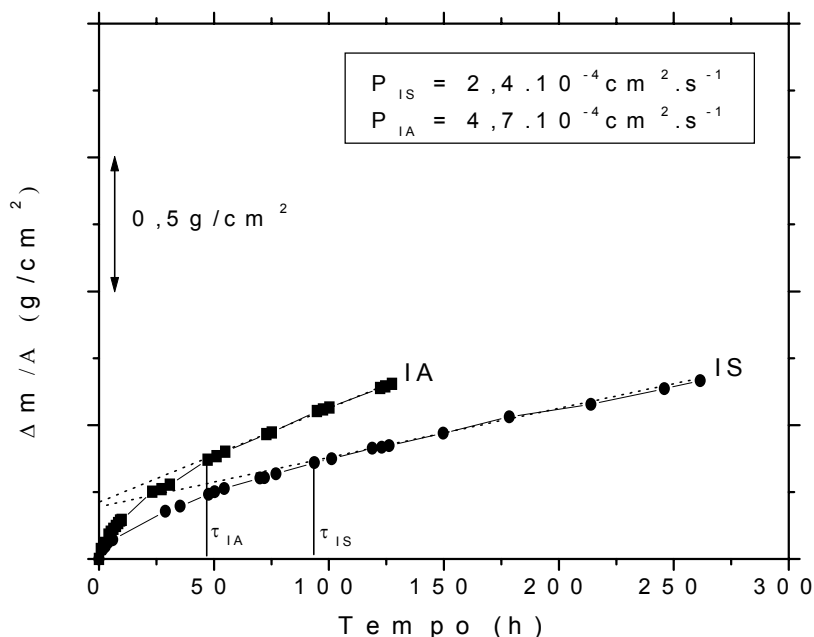


FIGURA 5.11 - Curvas de fluxos de água nas amostras dos intermediários à base de água e à base de solvente.

No IA o coeficiente de permeação de água é praticamente o dobro do coeficiente de permeação de água apresentado pelo IS e o tempo para se chegar ao estado estacionário,  $\tau$ , é menor no IA que no IS, em concordância com os resultados dos coeficientes de permeação. A tabela 5.5 mostra os resultados de permeação de água para estes dois casos.

TABELA 5.5 – Dados de permeação de água nos distintos tipos de tinta.

Tipos de amostra	$P_{\text{água}} (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	$\tau$ (h)
IA	$4,7 \cdot 10^{-4}$	47,2
IS	$2,4 \cdot 10^{-4}$	93,6

Dado o conteúdo de sólidos encontrados em ambos filmes e dadas as densidades dos mesmos, não se conhecendo a composição percentual dos sólidos, volta-se difícil afirmar que a duplicação da permeabilidade no IA com relação ao IS corresponda só a uma diminuição do entrecruzamento no primeiro. Outras medidas deverão contribuir para que o problema seja esclarecido. Para isso se procedeu à determinação da  $T_g$  dos dois tipos de filme.

### 5.2.3 - RETICULAÇÃO DAS MATRIZES DOS INTERMEDIÁRIOS MEDIDA ATRAVÉS DA $T_g$

Neste caso a análise térmica DSC, as  $T_g$ s dos materiais, observadas na Fig. 5.12 foram de  $50^\circ\text{C}$  para ambos IA e IS. Pela análise da  $T_g$  diríamos que o nível de entrecruzamento é equivalente e, portanto o coeficiente de permeação de água deveria ser igual, dado que o resultado de transporte de água indicou que o IA tem o dobro do coeficiente de permeação. Neste caso pode-se considerar que a maior influência seria a porcentagem de sólidos inorgânicos presente, pois eles atuam como uma barreira a passagem de água e íons.

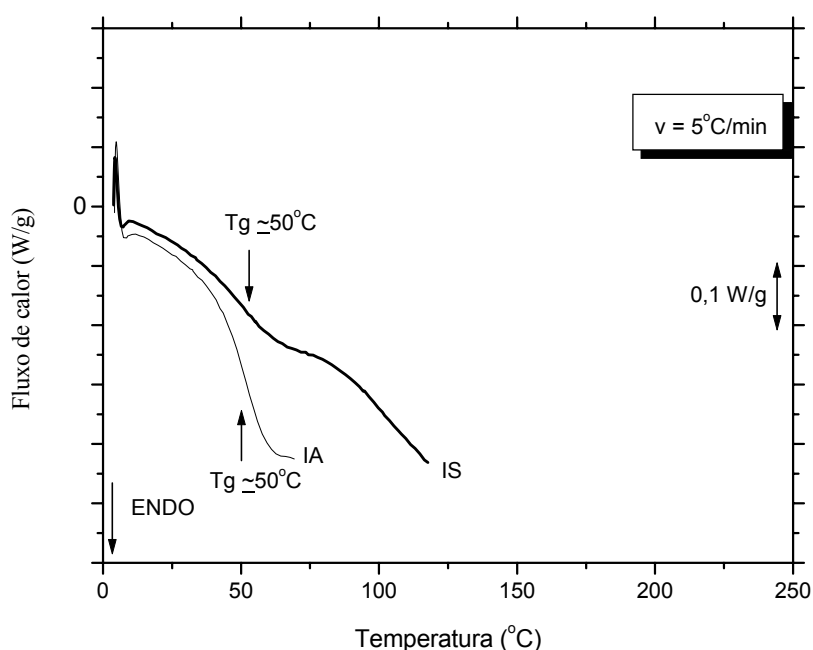


FIGURA 5.12 - Segunda curva de fluxos de calor nas amostras dos intermediários à base de água e à base de solvente para determinação de suas respectivas  $T_g$ 's. Razão de aquecimento:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ; atmosfera:  $\text{N}_2$ ; fluxo:  $90 \text{ mL}/\text{min}$ .

### 5.2.4 - MORFOLOGIA DOS INTERMEDIÁRIOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE OXIGÊNIO

O transporte de oxigênio apresentado na fig. 5.13 mostra que o IA alcança mais rapidamente o estado estacionário ( $\tau$ ) que o IS e ainda que o IA

apresenta um coeficiente de permeação maior do que o IS. Estes resultados de coeficiente de permeação podem ser vistos na tabela 5.6.

TABELA 5.6 – Dados de permeação de oxigênio nos distintos tipos de tintas.

Tipos de amostras	$\tau$ (min)	$P_{\text{oxig}}(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
IA	8,0	$5,9 \cdot 10^{-4}$
IS	11,0	$1,8 \cdot 10^{-4}$

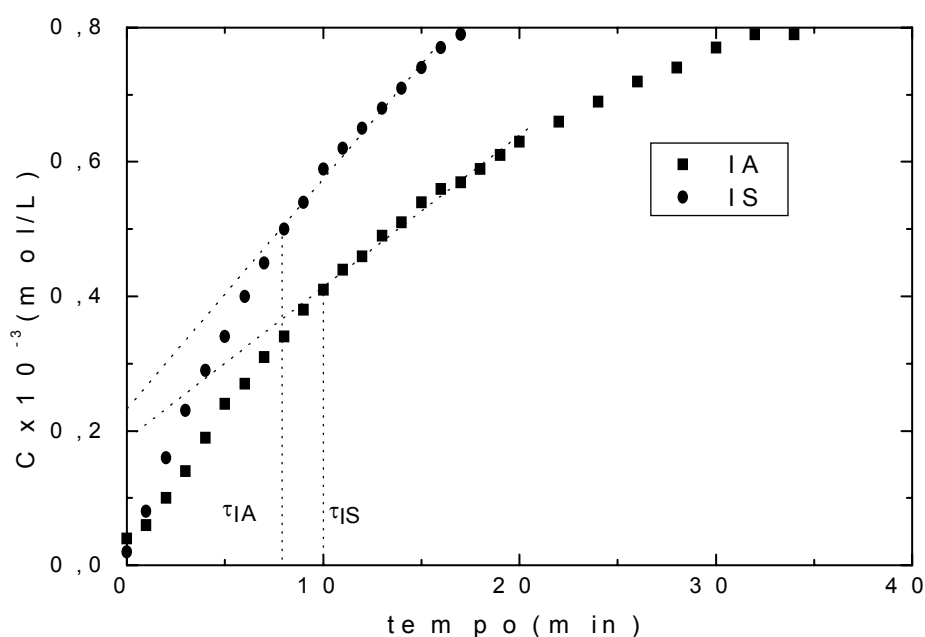


FIGURA 5.13 - Curvas de fluxos de oxigênio nas amostras dos intermediários à base de água e à base de solvente após condicionamento em água saturada de oxigênio.

Estes resultados estão de acordo como transporte de água, dado que a Tg apresentada pelo IS e IA são iguais (50°C), este resultado novamente sugere que possivelmente nos dois casos o processo controlante comparativamente seria a tortuosidade. Neste caso pode-se considerar assim que o fator de maior influência no transporte tanto de água como de oxigênio é a porcentagem de sólidos inorgânicos presente.

### 5.2.5 - CONCLUSÕES SOBRE OS INTERMEDIÁRIOS IA E IS

Analisando-se o conjunto de resultados obtidos no caso dos intermediários, pode-se concluir que o IA seria menos anticorrosivo, pois transporta mais água e oxigênio. O grau de reticulação é muito importante dado que o transporte tanto de água como de oxigênio são realizados pela matriz polimérica, ou seja, pelos vazios virtuais, mas no presente caso comparativamente, não se pode deixar de considerar a influência dos sólidos inorgânicos que atuam como uma barreira para o transporte de água e oxigênio aumentando a tortuosidade (o caminho livre médio) se considerar então que neste caso a presença de uma maior porcentagem em volume de sólidos inorgânicos e sua composição influenciou na propriedade anticorrosiva.

Deve-se lembrar ainda que este estudo, nesta etapa, considera somente o efeito individual desta camada de tinta. Os resultados de proteção podem ser melhorados pelo uso do acabamento que será estudado a seguir.



### 5.3 - ACABAMENTO À BASE DE ÁGUA E À BASE DE SOLVENTE

#### 5.3.1 - MORFOLOGIA DOS ACABAMENTOS ATRAVÉS DE ABSORÇÃO DE ÁGUA

A figura 5.14 mostra as curvas de TGA para as amostras de AA e AS.

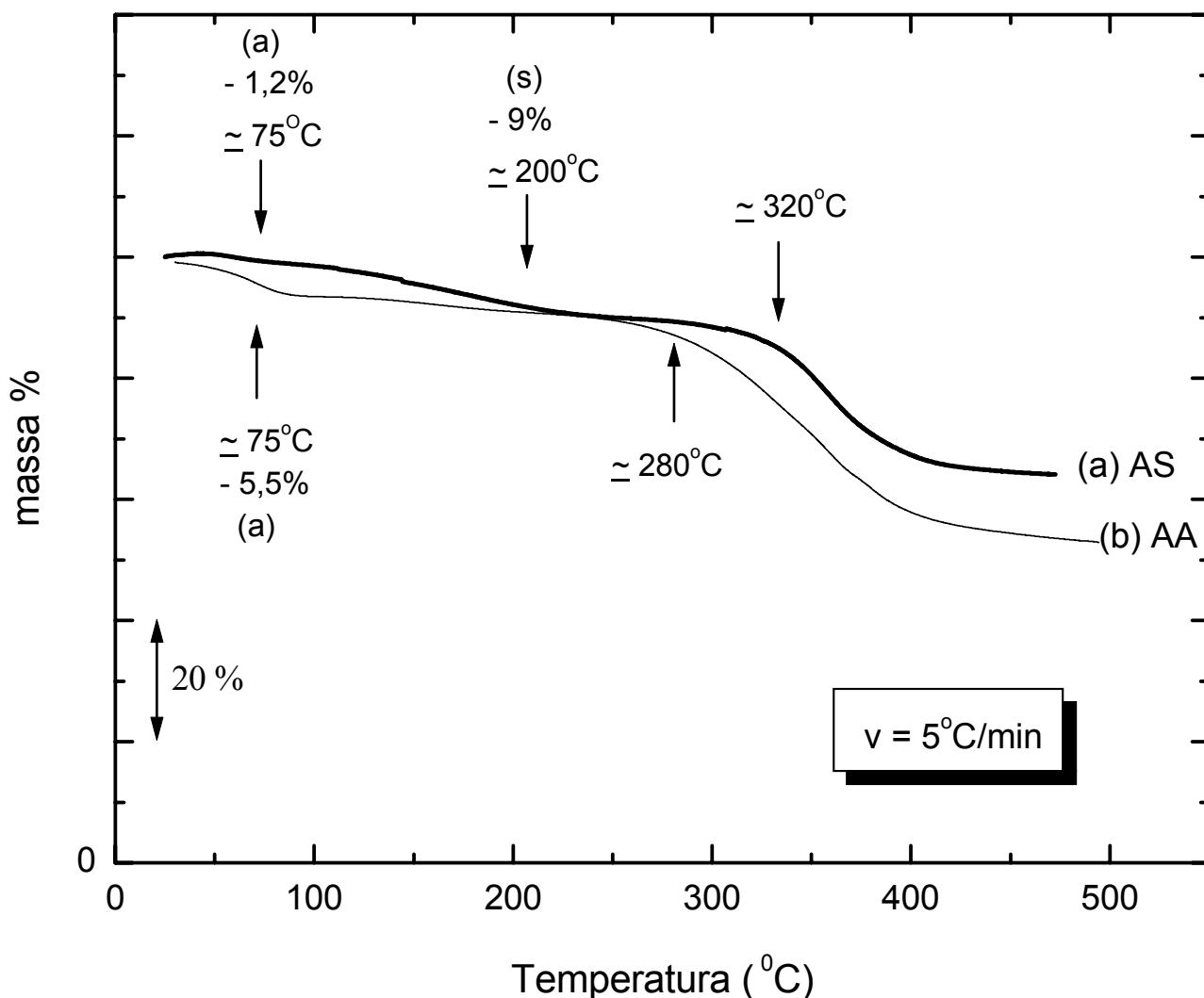


FIGURA 5.14 - Curvas das perdas de massas das amostras dos acabamentos equilibradas em relação à absorção de água por imersão. Razão de aquecimento:  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , atmosfera:  $\text{N}_2$ , fluxo:  $90 \text{ mL}/\text{min}$ .

Observa-se na fig. 5.14, como nos dois casos anteriores (PS e IS), a existência de 3 perdas de massa na curva termogravimétrica (a) e duas perdas na curva termogravimétrica (b). A perda apresentada na curva (a) em torno de  $200^{\circ}\text{C}$  foi

atribuída a perda de solvente ainda presente no filme de tinta, sendo que se espera que este seja eliminado numa tinta aplicada após alguns anos de uso. A presença de 8% de solvente no AS influenciará na absorção e transporte de água, pois esta não se mistura com o solvente e ocupam um volume que poderia ser preenchido pela água. Sua presença na tinta pode diminuir o transporte de água ao aumentar a tortuosidade do caminho da mesma.

No acabamento solvente (AS) a temperatura do início da decomposição é de 320°C, pois este apresenta maior peso molecular e, portanto se decompõe a temperatura mais alta que as amostras de AA. A temperatura próxima a 280°C foi indicada como a temperatura do início da decomposição do AA. Finalmente, as curvas das amostras de AA e AS apresentam uma perda à aproximadamente 75 °C, a qual foi designada a perda de água, lembrando que as amostras ficaram imersas em água destilada por 7 dias antes das experiências. A amostra AA somente apresentou a perda de água, pois é o solvente utilizado nas tintas à base de água.

Analisando-se os vazios presentes nas amostras, têm-se as figuras 5.15 e 5.16, os quais representam as curvas de TGA.

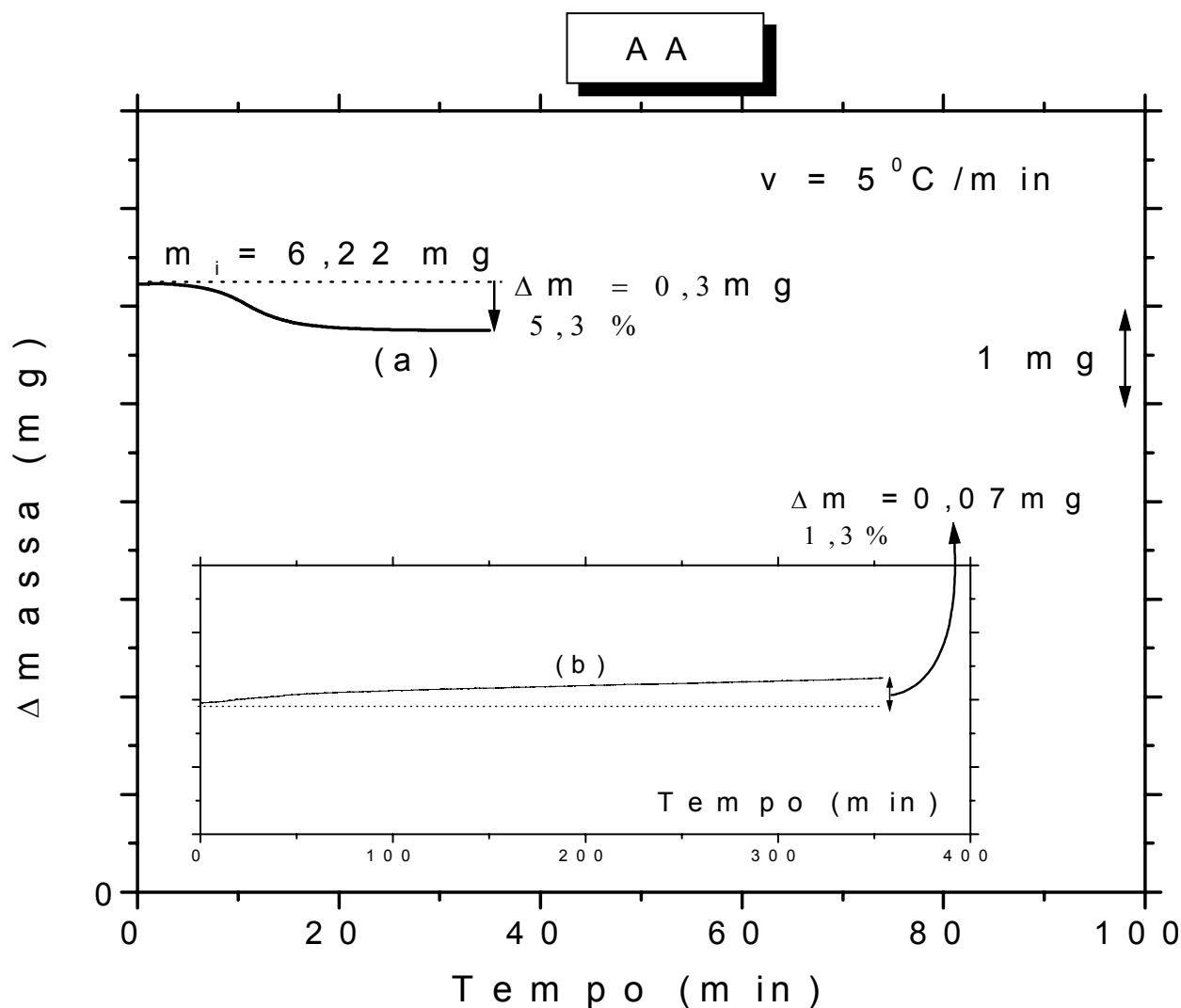


FIGURA 5.15 - (a)Curvas da perda de massas para o AA após absorção de água por 7 dias imersos; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à 27°C.

Analisando-se primeiramente a figura 5.15 que corresponde ao AA, verifica-se que a perda de água total tanto nos vazios reais como nos virtuais após o mergulhamento foi de 5,3% em massa (contra o dado de 5,5% na figura 5.14).

Com relação a absorção de vapor de água obtida pelo fluxo de  $N_2$  saturado com vapor de água foi de 1,3% em massa (requadro da figura 5.15), o que corresponde à água presente nos vazios virtuais. Aplicando-se a eq. 5.1 têm-se 4,0% em massa que corresponde aos vazios reais.

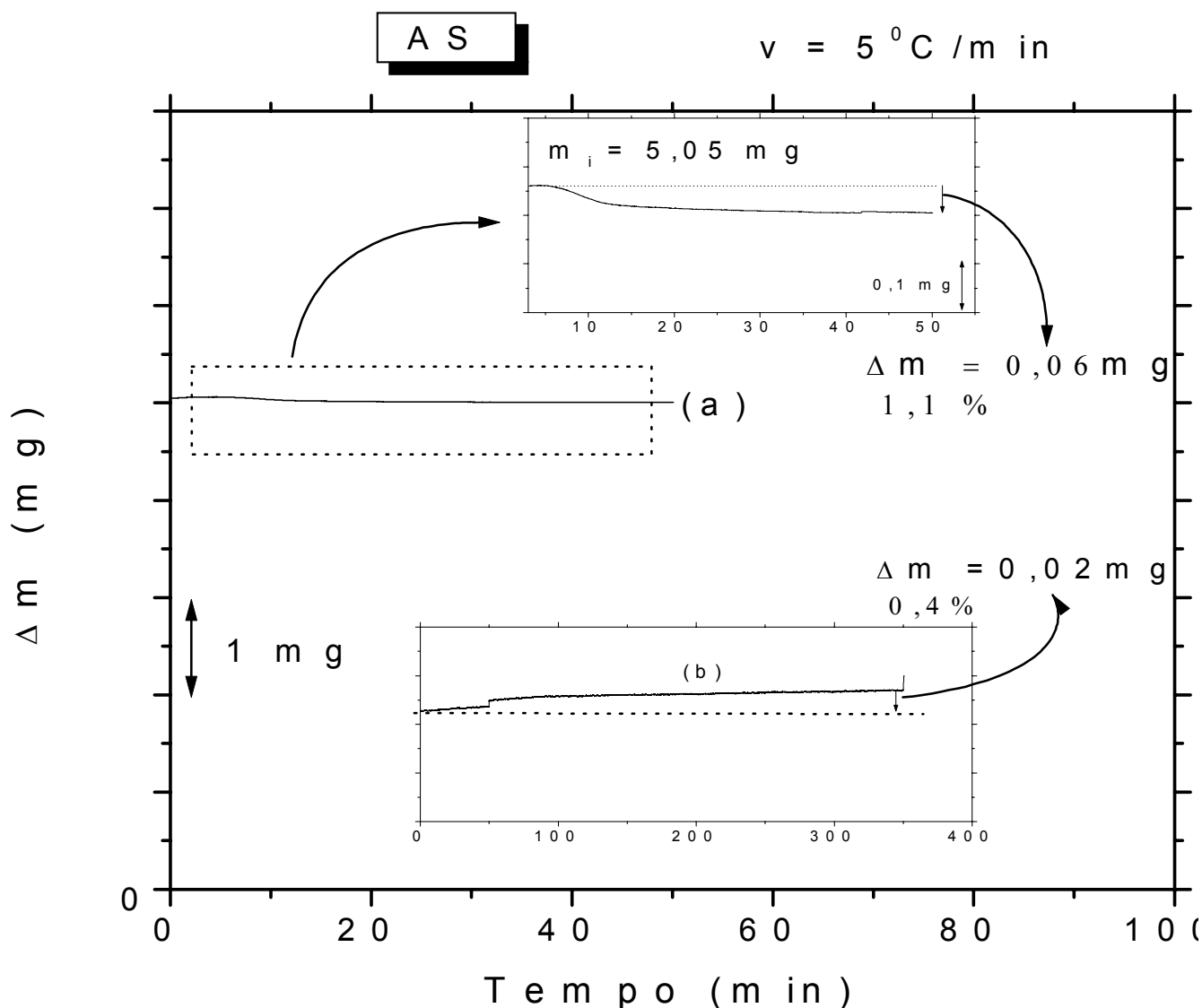


FIGURA 5.16 – (a) Curva de perda de massa para o AS após absorção de água por 7 dias imersos; (b) ganho de massa da mesma amostra da curva (a) após secagem e absorção de vapores de água à 27°C.

Já no AS representado na figura 5.16, a perda de água total é de 1,1% em massa e a absorção de vapores de água é de 0,4% em massa de água (vazios virtuais) pela eq. 5.1 têm-se que 0,7% em massa de água correspondente aos vazios fixos.

Com a análise dos resultados acima o AA tem maior porcentagem em massa total de água nos espaços vazios fixos e virtuais, portanto possivelmente menor densidade de entrecruzamento na matriz do polímero.

Nestas análises não foram considerados os espaços vazios com solventes, pois nas condições práticas uma parte do solvente ficará retido na matriz

polimérica (perda a 200°C da figura 5.14, curva). Na tabela 5.7 estão os resultados das distintas formas de água nos filmes de tinta.

TABELA 5.7 – Dados sobre as distintas formas de água absorvidas nos distintos tipos de tintas.

Tipos de amostras	% água total	% água vapor (vazios virtuais)	% água líquida (vazios reais)
AA	5	1,3	3,7
AS	1,1	0,4	0,7

### 5.3.2 - MORFOLOGIA DOS ACABAMENTOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE ÁGUA

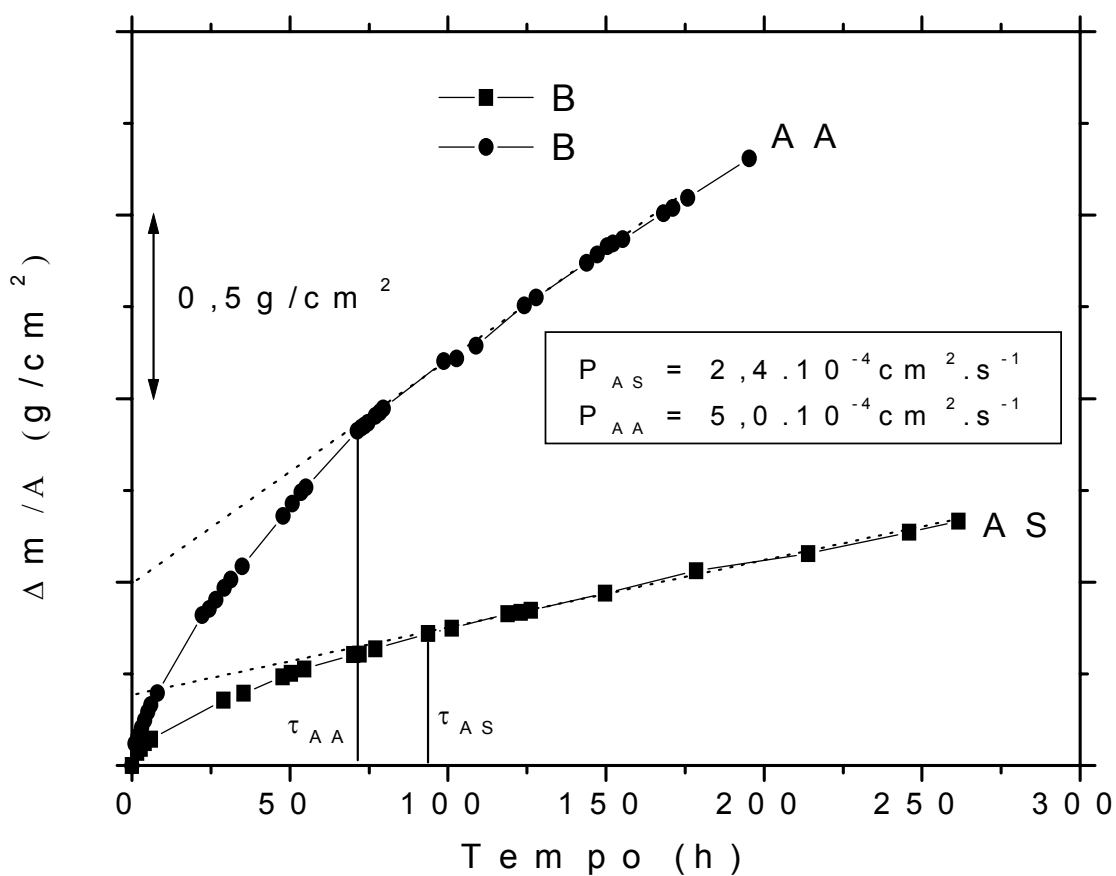


FIGURA 5.17 - Curvas de fluxos de água em copo de Payne úmido nas amostras dos acabamentos à base de água e à base de solvente.

Analisando o fluxo de água, na figura 5.17, observa-se que o AA tem o dobro do coeficiente de permeação do que o AS e o tempo para se chegar ao estado estacionário ( $\tau$ ) é maior no AS. Estes resultados estão na tabela 5.8. Isto pode estar relacionado ao volume dos pigmentos, ou seja, se o volume for grande pode aumentar o caminho livre médio (a tortuosidade) para os agentes agressivos percorrerem na tinta. Ou ainda pode estar relacionado ao grau de entrecruzamento das amostras, pois uma matriz menos entrecruzada o fluxo de água e oxigênio seria maior. Para saber se isto poderia ser o caso realizou-se as medidas de Tg.

TABELA 5.8 – Dados de permeação de água nos distintos tipos de tinta.

Tipos de amostra	$P_{\text{água}} (\text{cm}^2\text{s}^{-1})$	$\tau$ (h)
AA	$5,0 \cdot 10^{-4}$	72,5
AS	$2,4 \cdot 10^{-4}$	93,6

### 5.3.3 - RETICULAÇÃO DAS MATRIZES DOS ACABAMENTOS MEDIDA ATRAVÉS DA Tg

A análise de DSC na figura 5.18 mostra que a Tg do AS é de 50°C e no AA de 45°C. Estes resultados mostram que ambas as amostras tem uma reticulação similar. Mas o transporte de água indica que há uma diferença nas amostras a serem consideradas, pois o coeficiente de permeação para o AA é o dobro do valor apresentado pelo AS.

Uma possível explicação é que o AS tem maior volume de pigmentos o que aumenta o caminho livre médio (a tortuosidade) e diminui o fluxo. Este fato deveria pode ser confirmado pelo transporte de oxigênio.

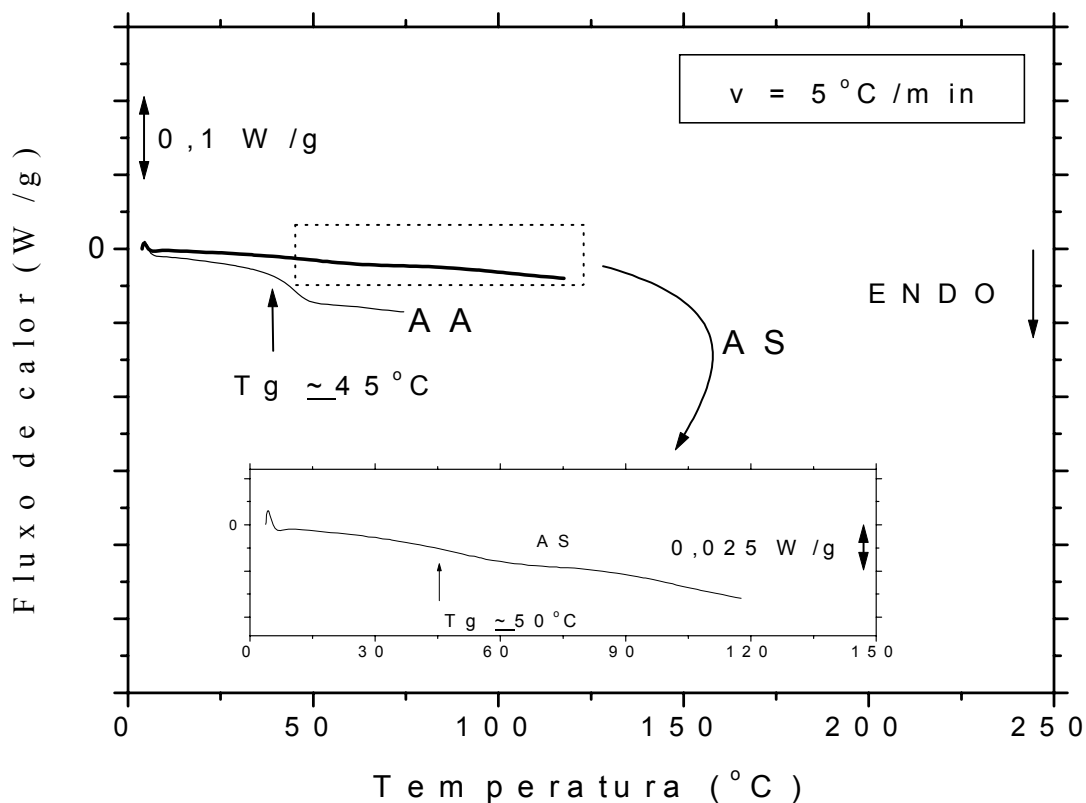


FIGURA 5.18 - Segunda curva de fluxos de calor nas amostras dos acabamentos à base de água e à base de solvente para a determinação de suas respectivas Tg's. Razão de aquecimento: 5°C/min; amostra: N<sub>2</sub>; fluxo: 90 mL/min.

### 5.3.4 - MORFOLOGIA DOS ACABAMENTOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE OXIGÊNIO

A figura 5.19 mostra que o fluxo de oxigênio na amostra de AA é maior do que no AS. Na tabela 5.9 estão os resultados de transporte das duas amostras. O tempo para se chegar ao estado estacionário no AA é maior do que no AS. Estes resultados de transporte de água e oxigênio junto com as medidas de Tg e de % de sólidos, mostram que os sólidos presentes no AS estão atuando como uma barreira para diminuir a permeação de fluxos agressivos.

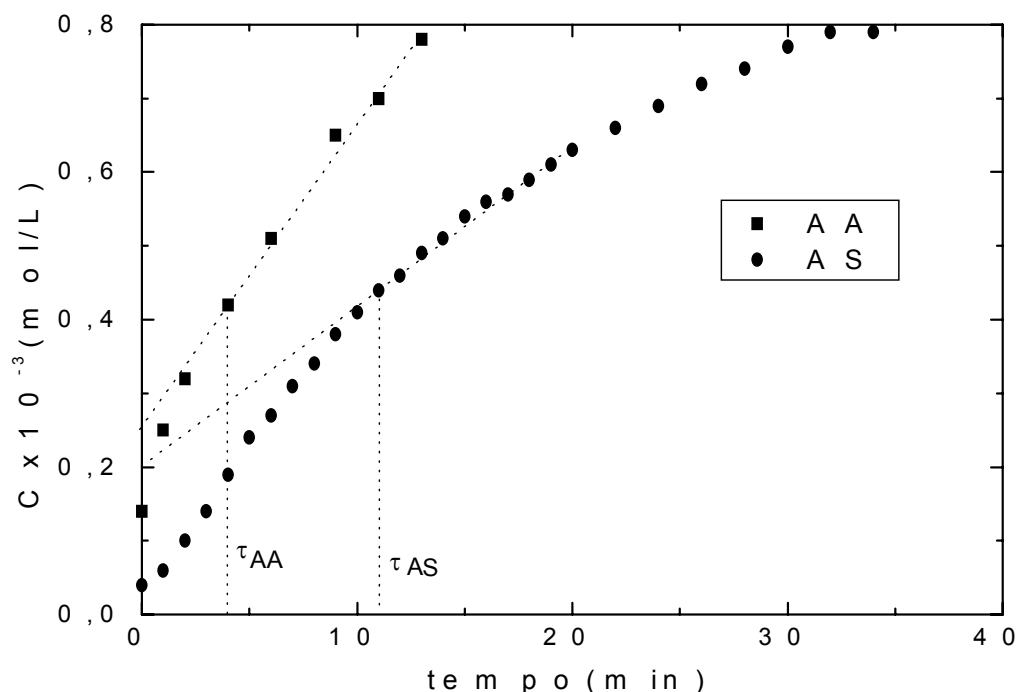


FIGURA 5.19 - Curvas de fluxos de oxigênio em água destilada nas amostras dos acabamentos à base de água e à base de solvente após condicionamento em água saturada de oxigênio.

TABELA 5.9 – Dados de permeação de oxigênio nos distintos tipos de tintas.

Tipos de amostras	$\tau$ (min)	$P_{\text{oxig}}(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$
AA	4,0	$3,7 \cdot 10^{-4}$
AS	11,0	$1,8 \cdot 10^{-4}$

### 5.3.5 - CONCLUSÕES SOBRE OS ACABAMENTOS AA E AS

A partir dos resultados dos experimentos pode-se concluir que o AS é mais anticorrosivo que o AA, pois a permeação de água é menor. Igualmente ao caso dos intermediários o fator que predomina nos acabamentos tanto água como solvente na propriedade anticorrosiva da tinta parece ser os volumes dos pigmentos.



## 5.4 - ESQUEMA COMPLETO À BASE DE ÁGUA E À BASE DE SOLVENTE

Todas as análises foram feitas, até agora, separadamente, ou seja, foram feitas os experimento somente com as tintas individualmente. Devemos agora, analisar o conjunto, o esquema completo, onde temos primeiro a camada do *primer*, depois do intermediário e por último o acabamento, que pode apresentar uma característica anticorrosiva distinta dos componentes separados.

As análises dos esquemas completos foram feitas em relação ao fluxo de água e de oxigênio e serão descritas a seguir.

### 5.4.1 - MORFOLOGIA DOS ESQUEMAS COMPLETOS ATRAVÉS DO TRANSPORTE DE ÁGUA

Na prática utilizam-se estes tipos de esquemas para melhorar o desempenho da tinta e reunir propriedades anticorrosivas de cada demão. O *primer* reúne os pigmentos anticorrosivos e propriedades de resistência e aderência. O intermediário aumenta a espessura, ou seja, o caminho livre médio. O acabamento além de aumentar a espessura, deve ser resistente às intempéries e todos juntos devem apresentar uma boa resistência mecânica e boa flexibilidade.

A figura 5.20 mostra os dois fluxos de água nos esquemas completos.

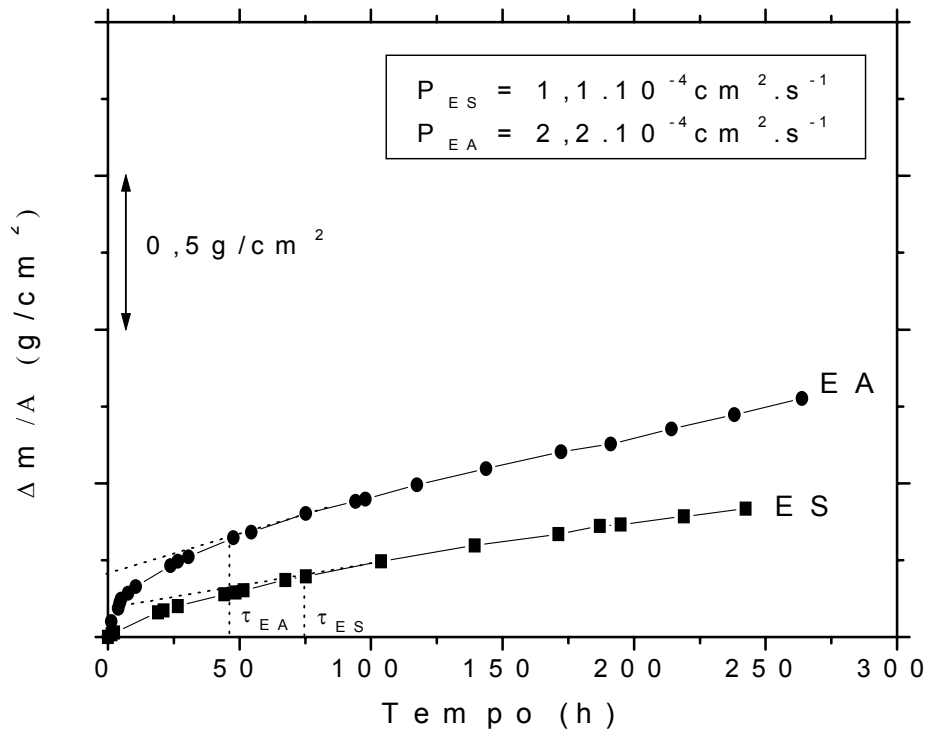


FIGURA 5.20 – Curvas de fluxos de água em copo de Payne úmido nas amostras dos esquemas completo à base de água e solvente.

## CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

Através dos experimentos realizados pôde-se concluir que na absorção de água nas camadas individuais, *primer* solvente (PS), *primer* água (PA), intermediário solvente (IS), intermediário água (IA), acabamento solvente (AS) e acabamento água (AA), que as tintas à base de água resultaram maiores porcentagens de vazios virtuais, os quais serão responsáveis pelos maiores transportes de água e de oxigênio, do que as tintas à base de solvente. As tintas à base de água também resultaram maiores porcentagens de vazios reais, que quando interconectados serão responsáveis pelo fluxo de íons através das tintas. Estes fluxos de íons diminuem a resistência iônica entre áreas anódicas e catódicas do metal, aumentando a corrosão. Os maiores fluxos de água e de oxigênio aceleram a corrosão.

No transporte de água as camadas individuais de epóxi – poliamina à base de água apresentaram maiores coeficientes de permeação do que nas camadas individuais das tintas epóxi - poliamina à base de solvente em concordância com os resultados da absorção de água. Nos esquemas completos pôde-se verificar uma diminuição no coeficiente de permeação médio do esquema completo solvente (ES) em relação às camadas individuais PS, IS e AS. No esquema completo água (EA) também se verificou que o coeficiente de permeação médio de água teve uma pequena diminuição em relação às camadas individuais PA, IA e AA. O aumento das camadas (maior espessura) foram eficientes na redução dos fluxos mas não de grande eficiência em relação à diminuição dos coeficientes de permeação. Pode-se concluir que o efeito da sobreposição das camadas afetou os resultados de transporte mais que os coeficientes de permeação. Analisando os coeficientes de permeação de água dos esquemas completos, o ES resultou ter menor valor que o EA, portanto será mais anticorrosivo.

Os valores dos coeficientes de permeação do oxigênio nas camadas individuais estão de acordo com os coeficientes de permeação de água, onde as tintas epóxi – poliamina à base de solvente apresentaram menores coeficientes. Já nos esquemas completos os coeficientes de permeação tanto no ES como no EA aumentam em relação às camadas individuais de cada sistema. O comportamento apresentado pelos esquemas completos parece ter sido influenciado pela sobreposição das demãos de tintas.

Os resultados da resistência à migração iônica não mostraram que o filme segue a condução do tipo D ou I. No entanto, os resultados mostram que há uma diferença muito grande na resistividade entre ambos tipos de tintas apresentando, o PS mais resistência do que o PA ao fluxo de íons dentro da tinta, em concordância com seu menor conteúdo de água, mais espaços vazios reais.

Pôde-se concluir, portanto, que: as camadas individuais PS, IS e AS são mais anticorrosivas do que o PA, IA e AA. Na análise dos esquemas completos, no entanto, com relação ao transporte de água e de oxigênio o ES é mais anticorrosivo do que o EA.

---

## CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PRA FUTUROS TRABALHOS

Os estudos realizados nesta dissertação permitiram sugerir alguns futuros trabalhos:

Estudar o transporte de oxigênio em diferentes tipos de tintas anticorrosivas para verificar o comportamento deste transporte em camadas individuais e também em esquemas completos.

Verificar a influência dos sólidos inorgânicos em relação ao transporte de água.

## CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALMEIDA E., "Surface Treatments and Coatings for Metals. A general Overview 1.", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, 3, 2001.
- AMARILLA V.L.M.; SILVA FILHO J.L.; GIANNINI R. "Substituição de Resinas base Solvente por Resina Base Água", 7<sup>o</sup> Congresso Internacional de Tintas. São Paulo – SP, 2001. vol. 2, p. 459-468.
- ASSUNÇÃO R.M.N., Caracterização Físico-Química e Medidas de Transporte Iônico em Filmes de Celulose Regenerada, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1995, Dissertação de Mestrado, 8 p.
- BELLUCCI, F.; NICODEMO, L., "The Effect Of Composition On The Performance Of Epoxy Paints" *Journal of Materials Science*, 25, 1097, 1990.
- CAMPOS A.C.S., "A Importância do Fotoiniciador no Sistema de Formulação de Tintas e Vernizes Curáveis por Radiação UV", 7<sup>o</sup> Congresso Internacional de Tintas. São Paulo – SP, 2001. vol. 2, p. 415-428.
- CARFAGNA C. , et. al., "The Effect Of The Prepolymer Composition Of Amino-Hardened Epoxy-Resins On The Water Sorption Behavior And Plasticization", *Journal of Applied Polymer Science* 27: (1), 105, 1982.
- CRANK J., " The Mathematics of Diffusion", London Academic Press, 1956.
- CRANK J., " Diffusion in Polymers", London Academic Press, 1968.
- COMYN J., " Polymer Permeability", Elsevier Science Publishing, 1985.
- COOK M. I.; WALKER F. H.; DUBOWIK D. A., " Recent Developments in Two-Pack Water-Based epoxy Coatings", *Surface Coatings International* 11, 528, 1999.
- CORTI H., FERNANDEZ-PRINI R., "Protective Organic Coatings: Membrane Properties and Performance", *Progress in Organic Coatings* 10, 5, 1982.
- D'ALKAINE, C.V., "Corrosão de ligas ferrosas em especial aços" Curso na Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais (ABM) – Programa de educação Continuada, 05 – 07 de maio, 2003, São Paulo, Brasil, 11.
- D'ALKAINE, C.V., et. al. " Corrosão e Proteção Pinturas Industriais", 1988, São Carlos.

- D'ALKAINE, C.V., RÚVOLO FILHO, A. C., "The water content and transport through chlorinated rubber hydrophobic free films". International Congress on Metallic Corrosion. Madras – Índia, 1987, vol. 2, 1199-1205.
- DUBOWIK D. A.; LUCAS P. A., "New curing agents improve of waterborne epoxy coatings". 5<sup>o</sup> Congresso Internacional de Tintas. São Paulo – SP, 1997. vol. 1, p. 75-89.
- FAZENDA, J.M.R., "Tintas E Vernizes – Ciência E Tecnologia" Abrafati, 2<sup>a</sup> ed., 1995, São Paulo, pp.46.
- GEORGE S.C.; THOMAS S., "Transport Phenomena Through Polymeric Systems", *Progress in Polymer Science* 26, 985, 2001.
- GRAVE C.; et. al., "Influence of Stoichiometric Ratio on Water Absorption in Epoxy Resins", *Journal Applied Polymer Science* 69, 2369, 1998.
- GRAZIANO F., "Coil and Sheet Coating", *Metal Finishing* 98, 175, 2000.
- GROSHART E., "Finishing in the Green", *Metal Finishing* 95 (11), 76, 1997.
- GÜNSEL, R., "Water Based Coatings And The Environment" *JOOCA – Surface Coatings International*, 76 : (9), Sep., 364, 1993.
- GURUIAH S. "The Relationship Between the permeation of Oxygen and water Through Paint films and Corrosion of Painted Mild Steel", *JOOCA*, 53, 669, 1970.
- HAAGEN H.; FUNKE W., "Prediction of the Corrosion Protective Properties of Paint Films by Permeability Data", *JOOCA*, 58, 359, 1975.
- HANSEN C.M., "Organic-Solvents In High Solids And Water- Reducible Coatings", *Progress in Organic Coatings* 10: (3), 331, 1982.
- HOLTENANDERSEN J, HANSEN C.M., "Solvent And Water Evaporation From Coatings", *Progress in Organic Coatings* 11: (3), 219, 1983.
- HÚLDEN M.; HANSEN C., "Water Permeation in Coatings", *Progress in Organic Coatings* 13, 171, 1985.
- KLOPFER M.H.; FLACONNÈCHE B., "Transport Propreties of Gases in Polymers: Bibliografic Review", *Oil & Gas Science and Tecnology – REV* 56 (3), 233, 2001.
- KOSTOVSKAYA, et. al., "Anti-Corrosion Paints Based On Aqueous Dispersions Of Polymers", *Protection of Metals*, 20 : (3),. 313, 1984.

- KRISHNAMURTI K., “Water-Soluble Epoxy-Resins For Surface-Coatings”, *Progress in Organic Coatings* 11: (2), 167, 1983.
- LEE H.; NEVILLE K. Handbook of Epoxy Resins, 1967.
- MAC DONALD B., “Water – Based Paints Show Their True Colors” *European Chemical News*, 66 : (1736), 22, 1996.
- MASTRONARDI P.; CARFAGNA C., “The Effect of the Transport Properties of Epoxy Based Coatings on Metallic Substrate Corrosion”, *Journal of Materials Science* 18, 1977, 1983.
- MATSUMOTO, E.K., Físico-Química De Filmes Livres De Resina Alquídica, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1988. Dissertação de Mestrado, 131 p.
- MAYNE J.E.O. “The Mecanism of Protection by Organic Coatings”, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 1964, vol. 41, 121.
- MAYNE J.E.O. “Paints for the Protection of Steel – A Review of Research into their Modes of action”, *British Corrosion Journal*, 1970, vol. 5, 106.
- MILLS D.J.; MAYNE J. E. O., “ The Inhomogeneous Nature of Polymer Films and its Effect on Resistance Inhibition”, IN: *Corrosion Control by Organic Coatings*. LEIDHEISER H. (Ed.). 1981. p. 12.
- MORCILLO M., “Soluble Salts: Their Effect on Premature Degradation of Anticorrosive Paints”, *Progress in Organic Coatings* 36, 137, 1999.
- PETHRICK R.A.; et al., “Effect of Cure Temperature on the Structure and Water Absorption of Epoxy/Amine Thermosets”, *Polymer International* 39, 275, 1996.
- REINHARD G.; “Formulation of Water-Borne Dispersions for Corrosion-Protective Primers” *Progress in Organic Coatings* 18, 123, 1990.
- RÚVOLO FILHO, A. C. FÍSICO QUÍMICA DE BORRACHA CLORADA, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – IFQSC-USP, 1986. Tese de Doutorado, 123p.
- TANAKA I., Comparação do Desempenho Anticorrosivo, utilizano-se Propriedades de Transporte de água e Íons, entre Sistemas de pintura a Base de Solvente Orgânico e a Base de Água, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 2002, Dissertação de Mestrado, 19p; 20p; 67p.



- TERNES H.J., Estudo da Morfologia de Filmes Poliméricos de Epóxi-Amina, Através de Medidas de Transporte, São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 1990. Dissertação de Mestrado, 43p; 51p.
- VAN DER WEL G.K., ADAN O.C.G., “Moisture in Organic Coatings a Review”, *Progress in Organic Coatings* 37, 1, 1999.
- VANLANDINGHAM M.R.; et. al., “Moisture Diffusion in epoxy Systems”, *Journal of Applied Polymer Science* 71, 787, 1999.
- VAN WESTING E. P. M.; FERRARI G.M.; WIT J. H. W., “ The Determination of Coating Performance with Impedance Measurements – II Water Uptake of Coatings”, *Corrosion Science* 36, (6), 957, 1994.
- VETTER K.J. “Electrochemical Kinetics Theoretical and Experimental Aspects”, Academic Press, 1967, New York, pp.53.
- WALKER F.H.; COOK M. I., “Two-component waterborne epoxy coatings”. IN: *ACS Symposium Series 663 Technology for waterborne Coatings*. GLASS, E. J. (Ed.). 1997, The American Chemical Society.
- WEISS K.D., “Paint and Coatings: A mature Industry in Transition”, *Progress / Polymer Science* 22, 203,1997.
- WESTING E.P.M.; et. al., “The Determination of Coating Performance with Impedance Measurements – II Water Uptake of Coatings”, *Corrosion Science* 36 (6), 957, 1994.
- YASEEN M, RAJU KVSN, “A Critical Analysis Of Various Methods For Preparation Of Free Films Of Organic Coatings”, *Progress in Organic Coatings* 10: (2), 125, 1982.
- ZHOU J. & LUCAS J. P., “ Hygrothermal Effects Of Epoxy Resin. Part I: The Nature Of Water In Epoxy “, *Polymer* 40: 5505, 1999.