

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE ÁGUA E ÍONS EM  
TINTAS DE ACABAMENTO À BASE DE POLIURETANA ALIFÁTICA E  
POLIURETANA ACRÍLICA, NOVAS E APÓS ENVELHECIMENTO SOB  
RADIAÇÃO UV.

Marina Magaton

Dissertação apresentada  
ao Programa de Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito parcial  
à obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA  
DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Adhemar C. Ruvolo Filho  
Agência Financiadora: CNPq

São Carlos-SP  
2005

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

M189ep

Magaton, Marina.

Estudo das propriedades de transporte de água e íons em tintas de acabamento à base de poliuretana alifática e poliuretana acrílica, novas e após envelhecimento sob radiação UV / Marina Magaton. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

167 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Polímeros. 2. Tintas. 3. Propriedade de transporte. 4. Compósitos poliméricos. I. Título.

CDD: 668.9 (20<sup>a</sup>)

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Prof. Dr. Adhemar C. Ruvolo Filho, por todos os ensinamentos, amizade e inestimável incentivo durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus pais, Genésio e Maria, pela fundamental ajuda e incentivo.

Ao meu namorado Júnior, que contribuiu direta e indiretamente para a realização deste trabalho, pela ajuda e incentivo em todos os momentos.

A todos os amigos do GEP-DQ, pela amizade e apoio, em especial ao José Manoel e à Elsa, pelas valiosas discussões, relacionadas ou não a este trabalho

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o estudo comparativo entre sistemas de pintura anticorrosiva com dois tipos de veículo – poliuretana alifática e poliuretana acrílica – carregados com diferentes concentrações de óxido de ferro do tipo vermelho e do tipo micáceo, novos e após envelhecimento sob radiação UV. Foi estudado no total um conjunto de quatorze diferentes sistemas de pintura, que variam entre si pelo tipo veículo utilizado, bem como pelo tipo e concentração de óxido de ferro adicionado. Foram utilizadas amostras das tintas em forma de filmes livres, obtidos através do espalhamento (*casting*). Os filmes livres foram submetidos a ensaios de transporte e sorção de água, transporte iônico, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA). Como conclusão geral, os resultados obtidos mostram que os sistemas analisados apresentam boa distribuição de pigmento, contudo a dispersão é aquém da desejada, com a formação de agregados porosos de partículas sólidas. Este fato é evidenciado a partir dos resultados de transporte e sorção de água, onde se observou um aumento da solubilidade dos sistemas com o aumento da concentração de pigmento, e também, a partir de imagens da morfologia das amostras, obtidas via MEV. Os sistemas após envelhecimento apresentaram permeabilidades acima das obtidas para os filmes novos, em toda a faixa de concentrações, sendo que no caso dos sistemas carregados com óxido de ferro micáceo o efeito do envelhecimento foi pequeno, em comparação ao óxido de ferro vermelho. O efeito do envelhecimento pode ser também observado através de imagens obtidas via MEV para todos os sistemas, bem como a partir de imagens de MFA obtidas para dois sistemas específicos. Ensaio de transporte iônico foram realizados para quatro sistemas selecionados, e corroboraram com os resultados de transporte e sorção de água. Neste sentido, foram selecionados os sistemas que apresentaram os melhores desempenhos em todos os ensaios realizados, quais sejam: poliuretana alifática com 5% de óxido de ferro micáceo e com 35% de óxido de ferro vermelho, e poliuretana acrílica com 5% e 35% de óxido de ferro micáceo.

**STUDY OF WATER AND ION TRANSPORT IN PAINTING SYSTEMS BASED ON POLYURETHANE RESINS/IRON OXIDE, BEFORE AND AFTER AGEING UNDER RADIATION UV.**

**ABSTRACT**

The present work has as objective the comparative study between anticorrosive painting systems with two types of vehicle - aliphatic polyurethane and acrylic polyurethane - loaded with different concentrations of iron oxide of the red type (OFV) and the micaceous type (OFM), new and after aging under UV radiation. A set of fourteen different painting systems was studied, that vary between itself for the type used vehicle, as well as for the type and concentration of iron oxide added. Samples in form of free films had been submitted the assays of transport and sorption of water, ionic transport, Scanning Electronic Microscopy (MEV) and Atomic Force Microscopy (AFM). As general conclusion, the results show that for all the analyzed systems, the dispersion of pigments is below of the desired one, with formation of porous aggregate of the solids particles. This fact is evinced from the results of transport and water sorption, where an increase of the solubility of the systems with the increase of the pigment concentration was observed, and also, from images of the morphology of the samples, obtained from MEV analysis. The aged systems had presented permeabilities higher than those for the new films, in all the range of concentrations, being that in the case of the loaded systems with micaceous iron oxide the effect of the aging was small, in comparison to of the red iron oxide. The effect of the aging also can be observed through the images obtained from MEV analysis, for all the systems, as well as from images of MFA obtained for two specific systems. Assays of ionic transport had been carried through for four selected systems, and had corroborated with the results of transport and sorption of water. In this direction, four systems between those studied had been selected, that the carried through assays had presented better performances in all: aliphatic polyurethane with 5% of OFM and 35% of OFV, and acrylic polyurethane, with 5% and 35% of OFM.

## ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pág.
BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
ÍNDICE DE ASSUNTOS.....	ix
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xxi
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Setor de tintas no Brasil.....	1
1.2 Pigmentos ecologicamente viáveis.....	3
1.3 Função das tintas e um breve histórico de sua evolução.....	4
1.4 Composição básica de uma tinta.....	5
1.4.1 Resina.....	6
1.4.2 Solventes .....	7
1.4.3 Pigmentos.....	8
1.4.4 Aditivos.....	9
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
2.1 Revisão de estudos relacionados.....	11
2.2 Tintas de Poliuretana ou Poliuretânicas.....	13
2.2.1 Principais compostos para a formação de tintas de poliuretana.....	15
2.2.1.1 Diisocianato de Tolileno (TDI).....	15
2.2.1.2 Poliisocianatos Alifáticos.....	16
2.2.1.3 Resinas Hidroxiladas.....	17
2.2.2 Classificação das tintas de poliuretana.....	18
2.3 Sólidos – cargas e pigmentos.....	19
2.3.1 Interface sólido/veículo.....	20
2.3.2 Pigmentos que atuam quimicamente.....	22

2.3.2.1 Dióxido de Titânio.....	22
2.3.2.2 Cromatos de Chumbo.....	23
2.3.2.3 Óxido de Chumbo.....	24
2.3.2.4 Sulfetos de Cádmio.....	25
2.3.3 Pigmentos que atuam fisicamente.....	25
2.3.3.1 Óxidos de Ferro Naturais.....	25
2.3.3.2 Óxido de Ferro Vermelho Sintético.....	26
2.3.3.3 Óxido de Ferro Amarelo Sintético.....	27
2.3.3.4 Cromato de Zinco.....	28
2.3.3.5 Óxido de Ferro Micáceo.....	28
2.3.3.6 Óxido de Alumínio.....	29
2.4 Processos de degradação em tintas.....	30
2.4.1 Modelo do envelhecimento por contração.....	30
2.4.2 Modelo do envelhecimento por erosão.....	32
2.4.3 Efeito da dispersão e floculação dos pigmentos.....	33
2.4.4 Efeito do PVC inicial.....	34
2.5 Mecanismos de proteção em tintas.....	35
2.5.1 Proteção por inibição.....	36
2.5.2 Proteção por barreira.....	36
2.6 Fenômenos de transporte e a absorção em filmes poliméricos.....	37
2.6.1 Caso de transporte em que $D_i$ é constante.....	41
2.6.1.1 Permeação em estado estacionário.....	41
2.6.1.2 Absorção em estado não-estacionário para tempos relativamente grandes.....	45
2.6.2 Transporte de água através de filmes poliméricos contendo sólidos.....	47
2.6.3 Permeabilidade iônica.....	51
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Materiais Estudados.....	55
3.2 Preparação das amostras.....	57
3.3 Caracterização Físico-Química dos materiais.....	58
3.3.1 Análise Térmica.....	58
3.3.2 Difração de Raios-X.....	59

3.3.3 Microscopia.....	60
3.4 Metodologia de estudo para filmes livres.....	61
3.4.1 Transporte de água.....	61
3.4.2 Sorção de água.....	63
3.4.3 Transporte de íons.....	67
3.4.4 Envelhecimento UV.....	70
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	71
4.1 Caracterização das amostras.....	71
4.1.1 Análise Térmica.....	71
4.1.2 Difração de Raios-X.....	74
4.2 Transporte de água.....	77
4.3 Sorção de água.....	88
4.3.1 Gravimetria.....	88
4.3.2 Termogravimetria.....	99
4.4 Microscopia.....	101
4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	101
4.4.2 Microscopia de Força atômica (MFA).....	112
4.5 Estudos complementares dos sistemas que apresentaram melhores resultados de transporte e sorção de água.....	116
5 CONCLUSÕES.....	121
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	125
7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	127
APÊNDICE A.....	131
APÊNDICE B.....	137
APÊNDICE C.....	145
APÊNDICE D.....	151
APÊNDICE E.....	153
APÊNDICE F.....	163
APÊNDICE G.....	165
APÊNDICE H.....	167

## ÍNDICE DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1.1 – Volume físico de tinta produzido no Brasil, em milhões de litros.....	2
Tabela 1.2 – Faturamento (em milhões de dólares).....	2
Tabela 1.3 – Pigmentos orgânicos e inorgânicos e suas propriedades.....	9
Tabela 2.1 – Estrutura química para diferentes Poliisocianatos Alifáticos.....	17
Tabela 2.2 – Faixa característica de composição dos cromatos de chumbo.....	23
Tabela 2.3 – Propriedades típicas de pigmentos de óxido de ferro natural.....	26
Tabela 3.1 – Descrição dos materiais fornecidos.....	56
Tabela 4.1 – Porcentagem de sólidos encontrada para cada sistema via TGA.....	73
Tabela 4.2 – Porcentagem de água absorvida obtida por gravimetria, para cada sistema estudado.....	93
Tabela 4.3 – Valores obtidos de %H <sub>2</sub> O, V <sub>b</sub> , S <sub>b</sub> e %H <sub>2</sub> O ideal para os sistemas estudados.....	94
Tabela 4.4 – Porcentagem de água absorvida para cada sistema, via TGA e via Gravimetria.....	100
Tabela 4.5 – Permeabilidades obtidas para o sistema AC-35M novo e após 4 tempos de envelhecimento.....	116
Tabela 4.6 – Valores de $J_{ions}$ , $P_{ions}$ e $D_{ions}$ obtidos para os sistemas AC e PA puros e nas concentrações de 5%, 10% e 35% com OFV e 35% com OFM.....	118

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Componentes de uma tinta.....	6
Figura 2.1 – Comparação entre ângulos de contato para três casos: a) molhabilidade boa, b) molhabilidade aceitável; e c) molhabilidade ruim.....	21
Figura 2.2 – Efeito <i>Flip flop</i> e orientação das partículas de alumínio, ou de óxido de ferro micáceo.....	30
Figura 2.3 – Representação do modelo de envelhecimento por contração (a) Filme não envelhecido. (b) Após alguma degradação, mas sem perda de pigmento. (c) Após degradação avançada; início da perda de pigmento....	31
Figura 2.4 – Representação do modelo de envelhecimento por erosão (a) Filme não envelhecido. (b) Após alguma degradação, mas sem perda de pigmento. (c) Após degradação avançada; início da perda de pigmento.....	32
Figura 2.5 – Representação de tintas não envelhecidas e após envelhecimento (já em processo de <i>chalking</i> ) para: a) pigmentos dispersos e b) pigmentos agregados.....	33
Figura 2.6 – Efeito do PVC inicial na perda de massa durante o envelhecimento em um meio alquídico com pigmentos dispersíveis.....	34
Figura 2.7 – Elemento de volume.....	40
Figura 2.8 Esquema representativo do perfil de concentrações no filme, para as condições de contorno do caso de permeação em estado estacionário.....	42
Figura 2.9 Curva típica apresentada pela quantidade de difundente que passa através de um filme polimérico em função do tempo.....	44
Figura 2.10 Esquema representativo do perfil de concentrações no filme polimérico a distintos tempos.....	46
Figura 2.11 Esquema para descrição do estudo da permeação de água em filmes poliméricos contendo sólidos.....	48
Figura 2.12 Esquema para descrição do modelo para permeação de água em agregados porosos.....	51
Figura 3.1 – Esquema do espalhamento ( <i>casting</i> ).....	57
Figura 3.2 – Esquema de um extensor utilizado no <i>casting</i> . ....	57

Figura 3.3 – Representação do armazenamento dos filmes de tinta: a) moldura de papel; b) “varal” de secagem.....	58
Figura 3.4 – Esquema de um copo de <i>Payne</i> . ....	61
Figura 3.5 – Sistema usado no ensaio de permeação.....	62
Figura 3.6 – Exemplo de obtenção de fluxo (sistema PA-05V) .....	62
Figura 3.7 – Exemplo de obtenção da variação da massa com o tempo, durante o ensaio de secagem. Sistema PA-05V.....	65
Figura 3.8 – Variação da massa de água absorvida em função do tempo para uma amostra do sistema PA-05V, indicando a massa no equilíbrio, $m_{\infty}$ .....	65
Figura 3.9 – Exemplo de obtenção da porcentagem de água absorvida em um gráfico de TGA.....	67
Figura 3.10 – Sistema de ensaio de permeação.....	68
Figura 3.11 – Gráfico típico de permeação iônica mostrando a região no estado estacionário (Sistema PA-05V).....	69
Figura 4.1 – Curva DSC, 1ª e 2ª varredura para a resina AC pura.....	71
Figura 4.2 – Curva DSC, 1ª e 2ª varredura para a resina PA pura.....	72
Figura 4.3 – Exemplo de obtenção da porcentagem de resíduo via TG. Sistema PA-05V.....	72
Figura 4.4 – Difração de Raios-X para o resíduo dos sistemas PA-35M e PC-35M.....	75
Figura 4.5 – Difração de Raios-X para o resíduo dos sistemas PA-35V e PC-35V.....	76
Figura 4.6 – Exemplo de obtenção do fluxo de água através do sistema PA-5V (PU alifática com 5% de OFV). A linha em vermelho representa a regressão linear dos pontos, cuja inclinação corresponde a $J_xA$ .....	77
Figura 4.7 – Permeabilidade da água em função da concentração de óxido de ferro: a) sistemas PA/OFV, e b) sistemas PA/OFM.....	78
Figura 4.8 – Transporte de água para o sistema AC/OFV com concentração de 5%.....	80
Figura 4.9 – Permeabilidade em função da concentração de óxido de ferro; a) sistemas AC/OFV, e b) sistemas AC/OFM.....	81

Figura 4.10 – $P_t$ em função de $\lambda_p$ a) para os sistemas PA, e b) para os sistemas AC.....	84
Figura 4.11 – Variação de $P_t$ em função de $\lambda_p$ para os sistemas após envelhecimento: a) sistemas PA, e b) sistemas AC.....	87
Figura 4.12 – Coeficiente de difusão de água em função da concentração de óxido de ferro a) para os sistemas PA, e b) para os sistemas AC.....	88
Figura 4.13 – Coeficiente de solubilidade em função da concentração de óxido de ferro para os sistemas estudados: a) sistemas PA e b) sistemas AC.....	89
Figura 4.14 - %H <sub>2</sub> O em função de $\lambda_p$ para as diferentes concentrações de OFV e OFM a) na resina PA, e b) na resina AC.....	95
Figura 4.15 – a) $V_b$ em função de $\lambda_p$ , e b) $\log V_b$ em função de $\lambda_p$ .....	95
Figura 4.16 – $S_b$ em função de $\lambda_p$ : a) sistemas PA, e b) sistemas AC.....	96
Figura 4.17 – $S_t$ em função de $\lambda_p$ : a) para os sistemas PA e b) para os sistemas AC.....	97
Figura 4.18 – $D_t$ em função de $\lambda_p$ : a) para os sistemas PA e b) para os sistemas AC.....	98
Figura 4.19 – Resultado típico de um ensaio de TGA para os sistemas estudados. Sistema PA-05V. Velocidade do ensaio: 10°C/min; gás de arraste: N <sub>2</sub> (balança:10ml/min / forno: 90ml/min) .....	99
Figura 4.20 – Porcentagem de água absorvida em função da concentração de óxido de ferro para todos os sistemas estudados, a) obtenção via gravimetria, e b) obtenção via TGA.....	100
Figura 4.21 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura: a) PA-05V (superfície); b) PA-05V (fratura); c) PA-10V (superfície); e d) PA-10V (fratura). Aumento de 3000x. ....	101
Figura 4.22 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura: a) PA-15V (superfície); b) PA-15V (fratura); c) PA-35V (superfície); e d) PA-35V (fratura). Aumento de 3000x.....	103
Figura 4.23 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos sistemas PA após envelhecimento: a) PA-05V;	

b) PA-10V; c) PA-15V; e d) PA-35V. Aumento de 3000x.....	104
Figura 4.24 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura para o sistemas PA/OFM: a) PA-05M (superfície); b) PA-05M (fratura); c) PA-35M (superfície); e d) PA-35M (fratura). Aumentos de 200x, 1000x, 200x e 500x, respectivamente.....	105
Figura 4.25 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos sistemas PA/OFM após envelhecimento: a) PA-05M e b) PA-35M. Aumentos de 200x.....	106
Figura 4.26 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura: a) AC-05V (superfície); b) AC-05V (fratura); c) AC-10V (superfície); e d) AC-10V (fratura). Aumento de 3000x.....	107
Figura 4.27 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura: a) AC-15V (superfície); b) AC-15V (fratura); c) AC-35V (superfície); e d) AC-35V (fratura). Aumento de 3000x. ....	108
Figura 4.28 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície para o sistemas AC após envelhecimento: a) AC-05V; b) AC-10V; c) AC-15V; e d) AC-35V. Aumento de 3000x.....	109
Figura 4.29 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura para o sistemas PA/OFM: a) PA-05M (superfície); b) PA-05M (fratura); c) PA-35M (superfície); e d) PA-35M (fratura). Aumentos de 200x, 400x, 500x e 1000x, respectivamente.....	110
Figura 4.30 – Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos sistemas AC/OFM após envelhecimento: a) AC-05M e b) AC-35M. Aumentos de 200x.....	111
Figura 4.31 – Imagens tridimensionais obtidas via MFA: a) superfície do sistema AC-35V após envelhecimento; b) superfície do sistema AC-35V novo; c) superfície do sistema PA-35V após envelhecimento; e d) superfície do sistema PA-35V novo. Áreas de 2500 $\mu\text{m}^2$ .....	113
Figura 4.32 – Perfil da rugosidade obtido através de análise de MFA para o sistema AC-35V: a) novo e b) após envelhecimento.....	114
Figura 4.33 – Perfil da rugosidade obtido através de análise de MFA para o sistema PA-35V: a) novo e b) após envelhecimento.....	115

Figura 4.34 – Variação da condutividade ( $k$ ) obtida em função do tempo ( $t$ ) para os sistemas: a) PA-35V e b) AC-35M, demonstrando a obtenção do <i>time-lag</i> , ( $\tau$ ).....	117
Figura 4.35 – Resultados de transporte iônico para os sistemas PA-10V, PA-35M e PC-35V, dos quais não foram obtidos os valores de $\tau$ com precisão.....	119



## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

**AC** – resina poliuretana acrílica

**AC-05V** – sistema à base de resina poliuretana acrílica carregada com 5% de óxido de ferro do tipo vermelho.

**AC-10V** – sistema à base de resina poliuretana acrílica carregada com 10% de óxido de ferro do tipo vermelho.

**AC-15V** – sistema à base de resina poliuretana acrílica carregada com 15% de óxido de ferro do tipo vermelho.

**AC-35V** – sistema à base de resina poliuretana acrílica carregada com 35% de óxido de ferro do tipo vermelho.

**AC-05M** – sistema à base de resina poliuretana acrílica carregada com 5% de óxido de ferro do tipo micáceo.

**AC-35M** – sistema à base de resina poliuretana acrílica carregada com 35% de óxido de ferro do tipo micáceo.

**AC/OFV** – sistema à base de resina poliuretana acrílica carregada com óxido de ferro do tipo vermelho.

**AC/OFM** – sistemas à base de resina poliuretana acrílica carregada com óxido de ferro do tipo micáceo.

**OFV** – óxido de ferro vermelho

**OFM** – óxido de ferro micáceo

**PA** – resina poliuretana alifática

**PA-05V** – sistema à base de resina poliuretana alifática carregada com 5% de óxido de ferro do tipo vermelho.

**PA-10V** – sistema à base de resina poliuretana alifática carregada com 10% de óxido de ferro do tipo vermelho.

**PA-15V** – sistema à base de resina poliuretana alifática carregada com 15% de óxido de ferro do tipo vermelho.

**PA-35V** – sistema à base de resina poliuretana alifática carregada com 35% de óxido de ferro do tipo vermelho.

**PA-05M** – sistema à base de resina poliuretana alifática carregada com 5% de óxido de ferro do tipo micáceo.

**PA-35V** – sistema à base de resina poliuretana alifática carregada com 35% de óxido de ferro do tipo micáceo.

**PA/OFV** – sistemas à base de resina poliuretana alifática carregada com óxido de ferro do tipo vermelho.

**PA/OFM** – sistemas à base de resina poliuretana alifática carregada com óxido de ferro do tipo micáceo.

**PVC** – Pigment Volume Concentration (Concentração em Volume de Pigmento)

# 1 INTRODUÇÃO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo comparativo entre sistemas de pintura anticorrosiva com dois tipos de veículo – poliuretana alifático e poliuretana acrílico – carregados com diferentes concentrações de óxido de ferro do tipo vermelho e do tipo micáceo. Pretende-se avaliar o desempenho quanto à resistência ao transporte de água para os diferentes sistemas, novos e após envelhecimento acelerado por radiação UV.

A partir dos resultados obtidos, uma comparação será feita tanto entre os dois veículos empregados, como entre os dois tipos de pigmento. Da mesma forma, será avaliada a contribuição de cada pigmento para a melhoria das propriedades dos sistemas, comparando-se as resinas puras com as que contêm sólido, além de avaliar a influência da concentração inicial de volume de pigmento (PVC) em cada sistema.

O óxido de ferro do tipo micáceo ainda é pouco estudado como sólido em tintas, segundo pesquisa bibliográfica realizada. Sua principal diferença entre o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  convencional (vermelho) está no formato de suas partículas, que preferencialmente possuem morfologia lamelar, bastante favorável ao mecanismo de barreira para o qual esses sólidos são utilizados. Neste sentido também será avaliada via MEV e MFA a morfologia dos compósitos veículo/pigmento.

## 1.1 Setor de Tintas no Brasil

A indústria brasileira de tintas vem evoluindo desde o seu primeiro empreendimento, em 1886, sendo considerada atualmente um dos setores mais sólidos da economia do país.

Durante todos esses anos, vários segmentos na indústria de tintas foram se estruturando, com a aceleração do progresso tecnológico dos fabricantes.

As primeiras empresas dedicaram-se à linha imobiliária; posteriormente surgiram segmentos como o das tintas industriais e a linha de pintura e repintura automotiva.

A rápida industrialização e urbanização no Brasil exigiram que o setor de tintas evoluísse para acompanhar o ritmo de crescimento e expectativas. Atualmente, com capacidade produtiva de quase 900 milhões de litros e faturamento de 1,3 bilhão de dólares, os fabricantes respondem, de forma direta, por mais de 15,9 mil empregos envolvendo indiretamente um universo estimado em 300 mil profissionais [1].

As Tabelas 1 e 2 mostram, respectivamente, a produção em volume do setor de tintas nos seus vários ramos de aplicação e o faturamento (em milhões de dólares), nos últimos 5 anos. [1]

Tabela 1.1 Volume físico de tinta produzido no Brasil, em milhões de litros. [1]

<b>Ano</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
<b>Imobiliária</b>	641	653	654	663	662	702
<b>Repintura Autom.</b>	30	30	32	33	34	36
<b>Ind Automotiva</b>	22	28	30	30	31	37
<b>Ind. Geral</b>	108	119	127	131	133	138
<b>Total</b>	801	830	843	857	860	913

Tabela 1.2: Faturamento (em milhões de dólares) [1]

<b>Ano</b>	<b>1999</b>	<b>2000</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
<b>Imobiliária</b>	891	910	837	672	792	892
<b>Repintura Autom.</b>	135	140	128	101	119	135
<b>Ind Automotiva</b>	85	90	90	67	79	107
<b>Ind. Geral</b>	328	380	350	280	330	366
<b>Total</b>	1.439	1.520	1.405	1.120	1.320	1500

A indústria de tintas vem acompanhando o desenvolvimento econômico e tecnológico do país. Várias tendências já foram apontadas em congressos e, na maioria dos casos, as metas foram atingidas ou até mesmo superadas.

Após uma fase de dificuldades, incluindo a grave crise de 1990, a indústria de tintas vem retomando seu crescimento, fato que pode ser verificado a partir de vários sinais. Dois deles é a redução do *déficit* habitacional e o aumento do poder aquisitivo, que está promovendo um efeito multiplicador no consumo de tintas.

No Brasil, as tecnologias de ponta já estão disponíveis, e segundo a Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, a ABRAFATI, o setor já está capacitado para reproduzir essas tecnologias, e o mercado brasileiro, pronto para absorvê-la [1, 2].

Segundo o Sindicato de Tintas e Vernizes de São Paulo, o SITIVESP, há previsão de desenvolvimento de uma política setorial para o crescimento do mercado de tintas e vernizes no período de 2004 a 2007, a fim de alavancar a indústria de tintas através de iniciativas institucionais.[1]

A partir da representatividade conferida pelas empresas associadas, o sindicato pretende aumentar o seu poder de influência para mudar o quadro atual da conjuntura econômica brasileira, que dificulta o desenvolvimento das indústrias de tintas.

Outro plano do sindicato consiste na intensificação de ações que possam contribuir para o aumento do consumo per capita de tintas, através de campanhas para sensibilizar consumidores, difundindo a idéia de que a repintura valoriza o objeto, agrega valor econômico e que a tinta é um elemento para a melhoria da qualidade de vida.[1]

## **1.2 Pigmentos ecologicamente viáveis**

A preocupação com o meio ambiente na indústria de tintas tem ganhado forças desde a década de 80. Os projetos desenvolvidos atualmente são orientados para a descoberta de tintas que representem menor poluição e melhores condições de segurança e higiene, tanto na fase de produção quanto durante sua aplicação. Essa nova tendência satisfaz tanto a pressões externas

de certas organizações políticas, quanto à legislação protetora do meio ambiente e consumidor.

Portanto, torna-se claro a necessidade do desenvolvimento de tintas mais seguras, menos poluentes, e sempre que possível, obtidas a partir de insumos provenientes de fontes renováveis.

Vários estudos têm sido feitos a fim de reduzir ou eliminar as substâncias poluentes presentes nas tintas, com resultados bastante promissores. Contudo, os produtos obtidos apresentam certas deficiências em suas propriedades, o que os torna significativamente limitados.[1,3].

As tintas podem prejudicar o meio ambiente basicamente através de dois dos seus componentes, o solvente e o pigmento, que atuam contra o meio ambiente em fases distintas da utilização das tintas. Os solventes podem ser ecologicamente prejudiciais na fase da preparação da tinta, uma vez que a maioria dos solventes utilizados ainda são orgânicos e, portanto, altamente voláteis. Já os pigmentos agredem o meio ambiente durante a vida útil da tinta, ou seja, após a aplicação. À medida que a tinta se desgasta pela ação de intemperismos, os pigmentos são expostos ao meio ambiente.

Esses problemas podem ser minimizados com o desenvolvimento de tintas à base de água ou à base de resinas melamínicas (que liberam menos formol durante a cura), sistemas com propriedades similares às dos poliuretânicos (porém sem a necessidade de isocianatos), bem como a utilização de pigmentos não tóxicos., sendo este último caso o tratado no presente trabalho.

### **1.3 Função das tintas e um breve histórico de sua evolução**

Durante muitos séculos as tintas foram utilizadas por razões estéticas, mas o seu emprego como barreira de proteção de superfícies externas tem sido cada vez mais freqüente. Com o aumento da industrialização nos grandes centros urbanos, o nível de agressividade do ar atmosférico tem aumentado progressivamente com conseqüente redução na vida útil das superfícies

externas de materiais. Tal fato incentivou o crescimento do uso de tintas com proteção contra intempéries.

Assim, os objetivos principais da utilização de tintas e vernizes são proteção, embelezamento, sinalização, codificação, identificação e propaganda [4].

Há relatos de que os orientais foram os primeiros a dominar as técnicas de fabricação das tintas, onde as primeiras receitas eram constituídas de azurita, negro de fumo, litargírio, caulim, pó de ouro e outros, geralmente misturados com algum ligante adequado, como goma arábica ou óleo de linhaça. Mais tarde, os ligantes da fórmula original perderam espaço para óleos sintéticos, o que facilitou a secagem das tintas. Anos depois, o uso de resinas tornou a fórmula mais estável. As tintas produzidas atualmente secam com maior velocidade, seja por evaporação do solvente ou pela cura através da ação infravermelha e ultravioleta [1, 5, 2].

As primeiras fábricas de verniz foram estabelecidas na Inglaterra, em 1770; na França, em 1820; na Alemanha, em 1830 e na Áustria, em 1843, sendo que, a Holanda e a Grã-Bretanha foram as pioneiras na produção de vernizes com técnicas mais apuradas.

Contudo, foi no século XX que a indústria de tintas e vernizes sofreu grande impacto científico e tecnológico. Foi nesta fase que surgiram novos pigmentos, melhoria dos óleos secativos, resinas celulósicas e sintéticas e uma grande variedade de componentes, que contribuíram para um aumento significativo das classes de revestimentos orgânicos [5].

#### **1.4 Composição básica de uma tinta**

Em termos gerais, pode-se dizer que uma tinta é constituída basicamente por resina (polímero) e pigmento, responsável pela intensidade e tonalidade da cor. As características mais específicas ficam por conta de outros componentes, como solventes, amaciantes e outros aditivos que continuam melhorando a evolução das tintas.[5]

Os principais componentes de uma tinta são [2]:

- *resina*: parte não volátil da tinta que serve para dispersar as partículas de pigmento;

- *solvente*: líquido volátil utilizado para dissolver a resina;

- *veículo*: conjunto resina + solvente;

- *pigmento*: material sólido dividido em finas partículas, insolúvel no meio;

- *aditivo*: proporciona características especiais às tintas ou melhorias nas suas propriedades.

A seguir serão comentados de forma mais detalhada cada uns destes componentes.

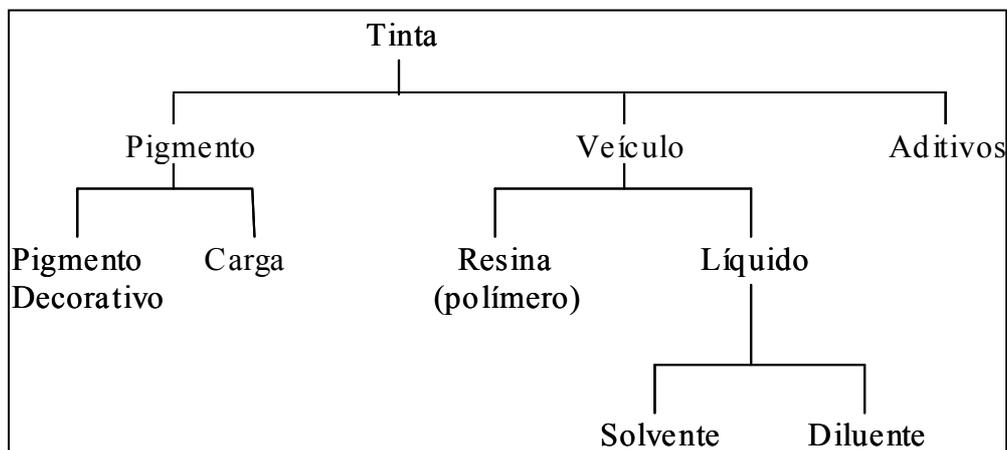


Figura 1.1: Componentes de uma tinta [2].

#### 1.4.2 Resina

As resinas (ou polímero) geralmente são empregadas de cinco maneiras diferentes, que são:

- I) em forma sólida, sem uso de voláteis;
- II) em solução, dissolvidos em solventes orgânicos;
- III) em dispersão, dispersos em solventes orgânicos;
- IV) em solução aquosa;
- V) em emulsão na qual a água está presente como fase contínua.

Estas cinco formas de uso dos polímeros são divididas em aquosas (que devem ser aplicadas em substratos hidrofílicos), e não aquosas (aplicadas em substratos organofílicos). A boa dispersão da resina é obtida através de aditivos, e principalmente do processo de produção.

Alguns dos polímeros mais utilizados são os sistemas epóxi, alquídicos, poliuretânicos, de borracha clorada, acrílicos e betuminosos, entre outros.[2].

### 1.4.3 Solventes

O solvente orgânico é o componente da tinta que fornece as condições para aplicação. Tendo em vista que representam um custo sem proveito real - são perdidos por evaporação - e a redução da espessura do filme de tinta causada por esta evaporação, além do fato de serem tóxicos, a tendência é reduzir cada vez mais a quantidade de solventes orgânicos presente nas formulações de tintas.

Para se avaliar um solvente orgânico, há basicamente cinco parâmetros importantes: ponto de ebulição: influenciará no tempo de secagem e no processo de formação de filme seco, além da técnica de aplicação a ser escolhida; ponto de inflamação: condiciona as formas e procedimento de utilização do solvente; poder de solubilidade: limita o uso de resinas e concentrações (que implica na viscosidade) em que pode ser usado o solvente; custo e disponibilidade.

Os solventes são classificados em três grandes grupos [2,6]:

- I) ativos: são os solventes capazes de solubilizar o polímero por si só.
- II) auxiliares: são adicionados aos solventes ativos para auxiliar a solubilização do polímero.
- III) diluentes: não têm capacidade de dissolver o polímero, porém permitem maior controle da viscosidade do sistema.

Com relação às características químicas os solventes são divididos em hidrocarbonetos aromáticos, hidrocarbonetos saturados e hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta. Todos eles são derivados do petróleo, e os aromáticos também podem ser derivados do carvão [6].

#### 1.4.4 Pigmentos

Os pigmentos são partículas sólidas que não se dissolvem no veículo. Sua função pode estar associada tanto a decoração como proteção.

Algumas das principais funções dos pigmentos podem ser: fornecer cor, melhorar a adesão, aumentar a durabilidade e resistência a intempéries, reduzir brilho, modificar a viscosidade e outras propriedades de aplicação.

A escolha de um pigmento dependerá de suas propriedades, como: tamanho e forma das partículas, poder de cobertura, índice de refração, reatividade química, densidade específica, toxicidade e outras.

Eles podem ser naturais ou sintéticos. Os naturais são encontrados na forma de cristais na natureza, são mais suscetíveis à contaminação com impurezas (enquanto os sintéticos são puros ou quase puros), além de possuírem uma distribuição de tamanho de partículas muito maior, já que os sintéticos são produzidos sob condições controladas, e por isso apresentam partículas com pouca diferença de tamanho entre si.

Também podem ser orgânicos ou inorgânicos. A Tabela 1.3 relaciona algumas propriedades e o tipo de pigmento (orgânico ou inorgânico) indicado.

Tabela 1.3 Pigmentos orgânicos e inorgânicos e suas propriedades[7].

<b>Propriedade</b>	<b>Tipo de pigmento</b>	<b>Razões</b>
Brilho e claridade	Orgânico	As cores mais atrativas e limpas só são obtidas com compostos orgânicos.
tintas pretas e brancas	Inorgânico	Não há compostos orgânicos que proporcionam as cores branca e preta.
Sem sangria	Inorgânico	Têm pouca solubilidade em solventes orgânicos.
Estabilidade térmica	Inorgânico	Compostos orgânicos são instáveis, a temperaturas muito altas.

#### 1.4.5 Aditivos

Os aditivos são capazes de proporcionar às tintas uma grande variedade de características desejáveis ao mesmo tempo. Em geral, são substâncias adicionadas em pequenas porcentagens, e sua efetividade dependerá tanto da sua formulação química como de sua relação com os outros componentes.

Aqui eles serão classificados em 3 grupos, que variam de acordo com o momento em que atuam, desde a produção ao final da vida útil das tintas.

Assim, no primeiro grupo estão os aditivos utilizados no processo de produção de uma tinta, ou seja, umectantes, tensoativos, emulsificantes, tixotrópicos (anti-sedimentares, espessantes). Eles estão relacionados com o comportamento reológico do sistema de pintura, como dispersão, suspensão e flotação dos pigmentos.

Um segundo grupo é formado pelos aditivos que participam da formação do filme seco, que fornecem à tinta propriedades específicas, como secantes, nivelantes, gelificantes, anti-floculantes, catalisadoras, agente de antipele, etc.

No terceiro grupo estão os aditivos que agem durante a vida útil do filme: plastificantes, estabilizantes, antioxidante, retardador de chama, bactericida, antimofa, fungicida, etc.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Revisão de estudos relacionados

Aqui serão apresentados alguns dos trabalhos mais recentes relacionados com as tintas estudadas neste trabalho.

A quantidade de publicações na área de tintas que tratam de questões ambientais vem crescendo a cada ano. GRANIER e GARCIN [8] analisaram alguns estudos recentes de sistemas de poliuretana com alto teor de sólidos. Foi discutida no trabalho a possível combinação entre diferentes polióis comerciais com os poliisocianatos alifáticos de baixa viscosidade e auto-emulsificantes, a fim de se obter sistemas com alto teor de sólidos, reduzindo assim a porcentagem de VOC's necessária nas formulações.

Também relacionado com as novas exigências ambientais, o trabalho de ARAÚJO e colaboradores [9] apresentam a possível substituição de derivados petroquímicos por polióis naturais, como piche de alcatrão de eucalyptus e óleo de ricinus, na confecção de sistemas de poliuretana. Foram avaliadas diversas propriedades das películas obtidas, como estabilidade térmica, viscosidade, espessura e aderência, entre outras, que apresentaram resultados promissores, como boas propriedades anticorrosivas, resistência ao intemperismo e a raios UV.

Desenvolvimentos recentes e tendências mercadológicas de revestimentos de poliuretana de dois componentes foram revisados por PIRES [10]. Aspectos do mercado de repintura, onde estes sistemas são utilizados, foram discutidos. As tendências para a tecnologia destas tintas também foram avaliadas, com destaque para o desenvolvimento de novos polióis e poliisocianatos para melhoria das tintas de poliuretana de baixa emissão de VOC's.

Com relação a propriedades de barreira, BEIRO, COLLAZO, IZQUIERDO, NOVOA e PEREZ [11] estudaram o efeito do fosfato de zinco nas propriedades de barreira de diferentes tintas, usando EIS (espectroscopia de impedância eletroquímica) e técnicas de gravimetria. Os resultados obtidos em

ambas as técnicas mostraram que a incorporação deste pigmento levou a um significativo aumento das propriedades de barreira dos sistemas. Os autores também observaram que esta melhoria foi mais acentuada para tintas a base de borracha clorada, evidenciando a importância das interações veículo-pigmento.

RUVOLO-FILHO, INONE e GARCIA [12], realizaram medidas de permeação e sorção de água, resistência d.c. e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em tintas com veículo de epóxi-poliâmida. Os autores concluíram que as propriedades de barreira têm grande dependência da espessura dos filmes: em filmes espessos, o transporte de água ocorre predominantemente através de micro-vazios, não sendo governado pela difusão. Em filmes finos foram detectados macro-vazios através de medidas de resistência d.c. e EIS.

Ainda sobre o mesmo tema, PEREZ, BEIRO, COLLAZO, IZQUIERDO e NOVOA [13] avaliaram a incorporação de água (*water uptake*) em tanto em solução com 5% em peso de NaCl como em água parcialmente deionizada, de três sistemas de pintura: acrílico a base de água, borracha clorada e resinas alquídicas. Foi concluído que o processo de difusão apresenta um comportamento *Fickiano* em apenas um dos sistemas, enquanto que os outros dois apresentam desvios deste comportamento ideal. Os resultados também mostraram que o sistema a base de água possuem propriedades de barreira inferiores às dos outros dois sistemas.

Com relação à dispersão de partículas de sólido, FIORI, LEY e QUINN [14] examinaram o efeito da distribuição do tamanho de partículas em um sistema de poliuretana bi-componente à base de água. Os autores verificaram que partículas menores conferem melhores propriedades, tais como, tempo de secagem, dureza e resistência a solventes.

JOHNSON e COTE [15] estudaram a relação entre a variação de algumas propriedades de tintas de poliuretana e o tempo de exposição à radiação UV; avaliaram a influência do tempo no processo de formação de rugosidade e a sua relação com as mudanças no brilho.

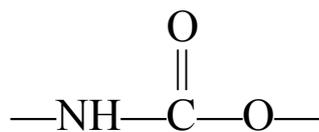
A permeabilidade de tintas contendo óxido de ferro micáceo foi estudada por HENDRY [16]. Sistemas epóxi contendo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  micáceo apresentaram uma excelente resistência à formação de bolhas e à corrosão, em relação a outros sistemas; também relacionou estas propriedades ao teor de PVC dos sistemas.

Assim, segundo os estudos recentes, a importância da interface sólido/veículo, da qualidade da dispersão e distribuição, do conteúdo e natureza química do sólido fica evidente, quando se pretende otimizar tanto as propriedades de barreira como o tempo de vida útil das tintas de acabamento, que é o caso a ser estudado neste trabalho.

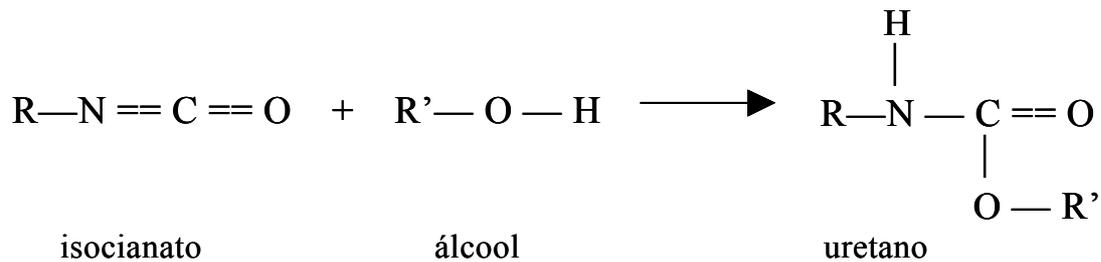
## 2.2 Tintas de Poliuretana ou Poliuretânicas [2,17]

As resinas de poliuretana estão entre as mais utilizadas e com maior proeminência no campo das tintas. Desde 1954, com o estabelecimento de várias companhias para a fabricação e desenvolvimento das resinas de poliuretana, o uso deste polímero tem aumentado regularmente, com aplicações em diversos campos, inclusive nas tintas.

As poliuretanas são caracterizadas pela ligação:



Podem conter outros grupos funcionais, como éster, éter, uréia e amida. A síntese deste polímero é feita a partir da polimerização de adição de isocianatos, que reagem com compostos hidroxilados di- ou polifuncionais, como poliésteres ou poliéteres terminados em hidroxilas. Assim, a reação fundamental para a formação deste material, conhecida por reação uretânica, é dada por:



O hidrogênio ativo do grupo hidroxila é transferido para o nitrogênio do grupo isocianato, enquanto que o resíduo do álcool (grupo alcóxi) é ligado ao carbono do grupo isocianato. Nesta reação, o átomo de hidrogênio ativo pode ser proveniente de qualquer composto hidroxilado, como polióis, ácidos carboxílicos, água, alguns poliéteres e poliésteres.

Através da reação de isocianatos polifuncionais com polióis, é possível a obtenção de poliuretanas tanto lineares como com ligações cruzadas, dependendo da funcionalidade dos reagentes. As propriedades das poliuretanas são dependentes da estrutura do poliól usado; por exemplo, com um simples triol, como glicerol, é possível a obtenção de um polímero duro e frágil, enquanto que um poliéster, ou um poliálcool de castor, com maior espaçamento entre os grupos hidroxila, fornece um polímero mais flexível. As propriedades finais do filme são afetadas tanto pelo sistema de solventes utilizado como pelas condições de cura (temperatura e umidade).

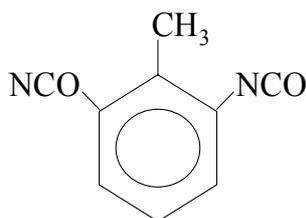
A combinação de diferentes isocianatos com a ampla quantidade de polióis existentes, em diferentes proporções NCO/OH, permite a formação de uma grande variedade de poliuretanas para diferentes aplicações. A fórmula ideal de uma tinta de poliuretana deve combinar todas as propriedades desejáveis, como brilho, resistência à abrasão e à corrosão, flexibilidade, entre outras que variam de acordo com a finalidade de cada tinta.

## 2.2.1 Principais compostos para a formação de tintas de poliuretana

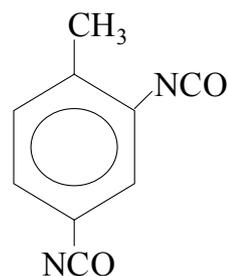
Serão apresentados neste item os compostos com isocianato na sua molécula e as resinas utilizadas para a formulação de tintas de poliuretana.

### 2.2.1.1 Diisocianato de Tolileno (TDI)

Trata-se do diisocianato fabricado em maior quantidade, já que é utilizado na fabricação de tintas, elastômeros, espumas, etc. É disponível comercialmente na forma de isômeros 2,4 e 2,6.

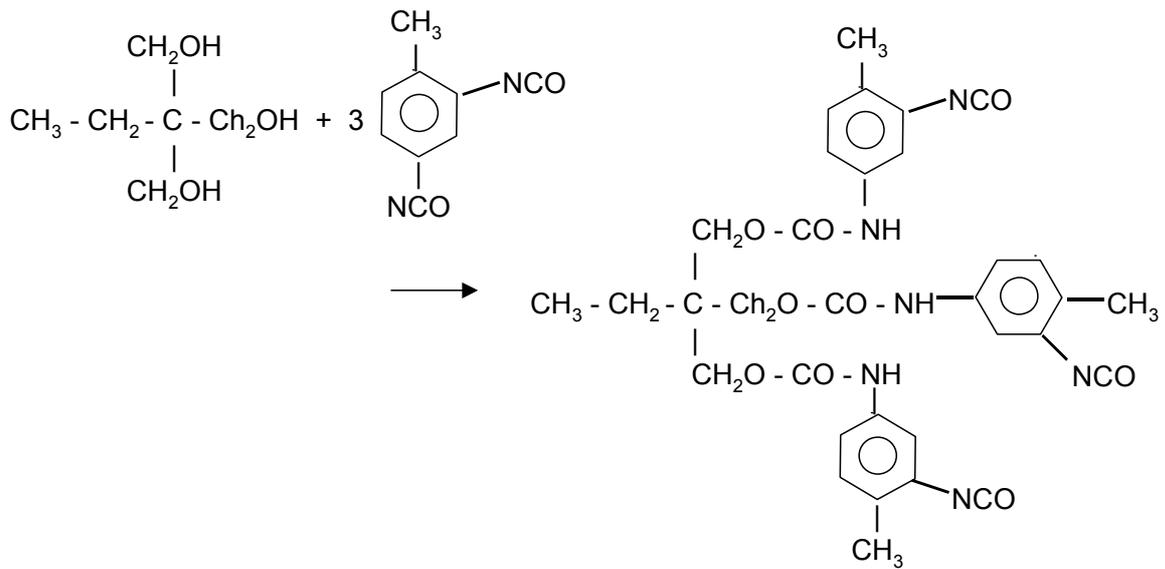


2,6 – diisocianato de tolileno



2,4 – diisocianato de

O TDI é utilizado na modificação de óleos vegetais e resinas alquílicas. Em sistemas bicomponentes, o TDI é usado na forma de adutos, que são produto da reação do isocianato com um poliálcool (geralmente um triálcool), na relação de uma hidroxila para uma molécula de TDI. O aduto formado, que geralmente será um triisocianato, proveniente desta reação é bem menos tóxico que o TDI, devido à sua baixíssima volatilidade.



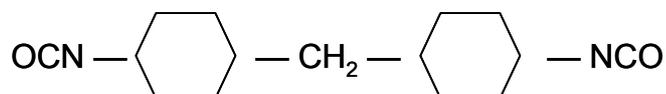
### 2.2.1.2 Poliisocianatos Alifáticos

As tintas de poliuretana obtidas a partir de poliisocianatos alifáticos e ciclo-alifáticos, que são geralmente bicomponentes, possuem excelente resistência às intempéries, além de apresentarem boa estabilidade da cor. Já os poliisocianatos aromáticos não apresentam tais vantagens, pois possuem baixa resistência à radiação ultravioleta. Os poliisocianatos alifáticos mais comuns são:

Tabela 2.1 Estrutura química para diferentes Poliisocianatos Alifáticos

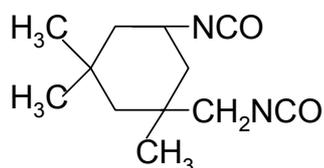
---

4,4'- Diisocianato de di-ciclohexil-metano:



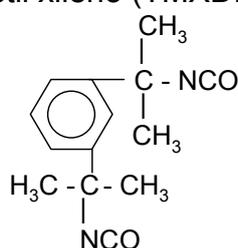

---

Diisocianato de isoforona – IPDI:



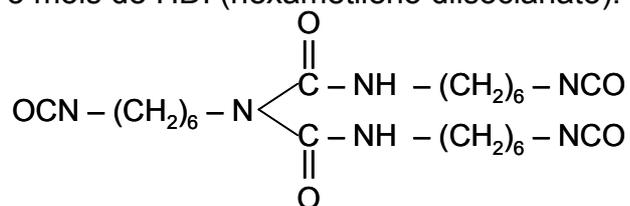

---

m-Diisocianato de tetrametil xileno (TMXDI):



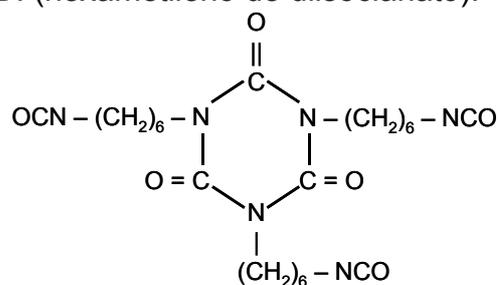

---

Biuretano de 3 mols de HDI (hexametileno diisocianato):



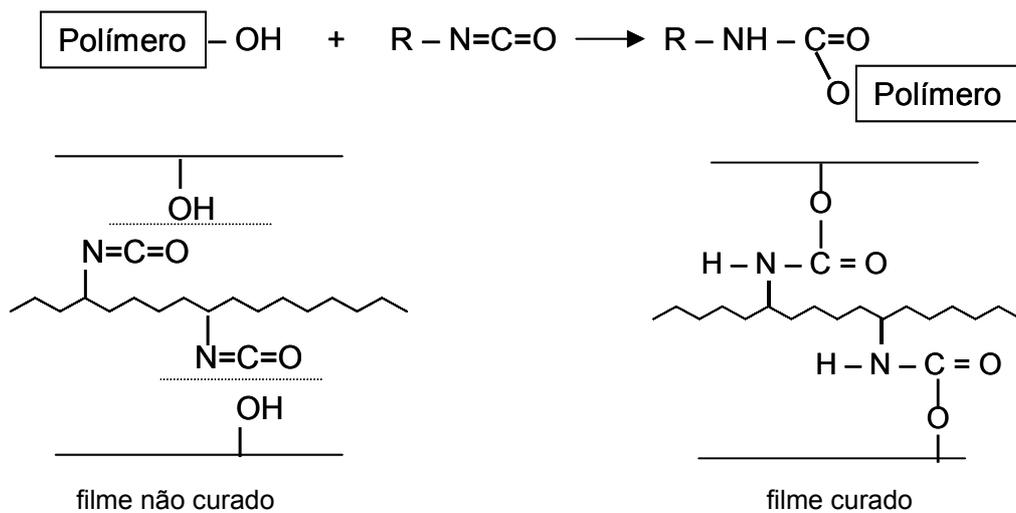

---

Isocianurato de HDI (hexametileno de diisocianato):



### 2.2.1.3 Resinas Hidroxiladas

A reação do isocianato com a hidroxila é fundamental na obtenção da estrutura tridimensional nos sistemas bicomponentes de cura à temperatura ambiente ou a baixa temperatura:



Neste caso, as propriedades da tinta de poliuretana são função do tipo de polímero hidroxilado (poliésteres saturados, resinas alquídicas, acrílicas, epóxi, etc.), do tipo do poliisocianato (aromático ou alifático) e da funcionalidade do sistema (tem influência na densidade de ligações na formação da estrutura tridimensional).

As resinas devem ter baixo índice de acidez para que a reação seja preferencialmente entre o isocianato e a hidroxila. O índice de hidroxila também é importante, sendo que o valor ideal varia dependendo da aplicação. Por exemplo, para tintas com alta resistência química, o índice de hidroxila deve ser maior que 200.

### 2.2.2 Classificação das tintas de poliuretana

As tintas de poliuretana podem ser classificadas em cinco diferentes categorias:

-Tipo 1: Monocomponente pré-reagido – não possuem grupos isocianatos livres. São polímeros obtidos por policondensação do tipo alquídico. Podem ser considerados apenas como uma classe de resinas alquídicas.

-Tipo 2: Monocomponente de cura através da umidade - têm grupos isocianato capazes de promover a cura da película reagindo com a umidade do ar.

-Tipo 3: Monocomponente de cura sob a ação do calor em temperaturas e tempos adequados – os isocianatos só são liberados quando em condições favoráveis de cura (tempo e temperatura), e reagem com a resina doadora de hidrogênio.

-Tipo 4: Bicomponente catalisado – um dos componentes deste sistema é um polímero uretânico com grupos isocianatos livres para reagir com um agente reticulante, como poliálcoois e poliaminas monoméricas.

-Tipo 5: Bicomponente, sendo um o polioliol – trata-se de um sistema formado por uma resina hidroxilada capaz de reagir com o outro componente, que contém isocianatos, à temperatura ambiente.

No presente trabalho ambos os sistemas estudados pertencem ao tipo 5 da classificação acima.

### **2.3 Sólidos – cargas e pigmentos**

Como já descrito anteriormente, os pigmentos são materiais sólidos finamente divididos e insolúveis no veículo. São empregados para diversos fins, como conferir cor, opacidade, resistência, entre vários outros efeitos. Podem ser do tipo coloridos (empregados principalmente para conferir cor), não-coloridos, ou ainda anticorrosivos (conferem proteção aos metais) [2,6].

As chamadas cargas são pigmentos inertes que melhoram as propriedades físicas dos filmes de tinta (em especial as mecânicas), as propriedades químicas, aumentando a impermeabilidade dos filmes e sua resistência às intempéries. Também ajudam a aumentar a espessura do filme sem a utilização de veículos ou pigmentos mais caros. O seu uso indiscriminado em concentrações acima das aceitáveis pode comprometer as propriedades anticorrosivas.[6]

As cargas mais utilizadas são: óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ), óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e sílica ( $\text{SiO}_2$ ), entre outras.

O poder de cobertura das cargas e pigmentos está diretamente relacionado com o índice de refração (I.R.), sendo que os pigmentos coloridos devem possuir I.R. superior a 1,5, que é o I.R. médio das resinas utilizadas em tintas. As cargas possuem I.R. igual ou ligeiramente superior a 1,5 sendo, portanto, transparentes ou translúcidos.[2]

### 2.3.1 Interface sólido/veículo

Ao se escolher o sólido para uma determinada formulação de tinta, deve ter-se em conta a reatividade veículo-pigmento; a resistência aos agentes externos; a absorção de água e íons; o tamanho, a forma e a estrutura das partículas; sua capacidade de dispersão no veículo e finalmente, seu custo [6].

A concentração de volume de pigmento, chamada de PVC (*pigment volume concentration*) é usada para expressar o conteúdo de sólidos de uma tinta, e também está relacionada com o seu poder de recobrimento e, portanto, seu rendimento. Assim, dado que o veículo geralmente possui um custo alto, o melhor seria aquele com maior PVC. Porém, estudos já comprovaram a existência de um PVC crítico, ou CPVC, acima do qual se perdem algumas propriedades antes conferidas pelos pigmentos.

Quando em concentrações inferiores ao CPVC, os pigmentos reduzem a velocidade de passagem de água através do filme, sendo a interação pigmento-veículo-água, portanto, de grande importância. PERERA e SOLIER [18] propuseram a existência de três tipos de interação:

- I) O veículo molha a superfície do pigmento: interação resistente à água, gerando filmes de boas propriedades anticorrosivas. Neste caso, a distância entre partículas não tem muita importância.
- II) As ligações sólido-veículo podem ser hidrolisadas na presença de água: ocorre a formação de um filme capilar de água em volta do

pigmento. Assim, com um teor de sólidos muito elevado, os capilares de água se interconectam, aumentando a permeação.

- III) Formação de bolhas de ar na interface pigmento/veículo: ocorre devido à falta de absorção do veículo pelo pigmento, com o aumento do PVC. Essas bolhas logo serão preenchidas por água, aumentando a corrosão.

Assim, fica evidente a importância da molhabilidade entre a matriz e o sólido. Quanto maior a molhabilidade, os ângulos de contato entre as partículas sólidas e o polímero são mais próximos de  $180^\circ$ , como ilustra a Figura 2.1, resultando em uma interface polímero/sólido muito resistente à penetração de água, que é o caso das interações do grupo I citado acima. Por isso que, nas condições do grupo II e III, há uma distância mínima entre as partículas sólidas, para que as propriedades de barreira sejam atingidas. Caso essa distância seja muito pequena, e dada à baixa molhabilidade entre sólido/matriz, o filme capilar de água formado em volta dos sólidos pode se encontrar, formando um caminho livre médio preenchido por água ao longo da espessura do filme. Portanto, nos casos II e III, é fundamental que haja uma boa dispersão e distribuição dos sólidos [6,18,19].

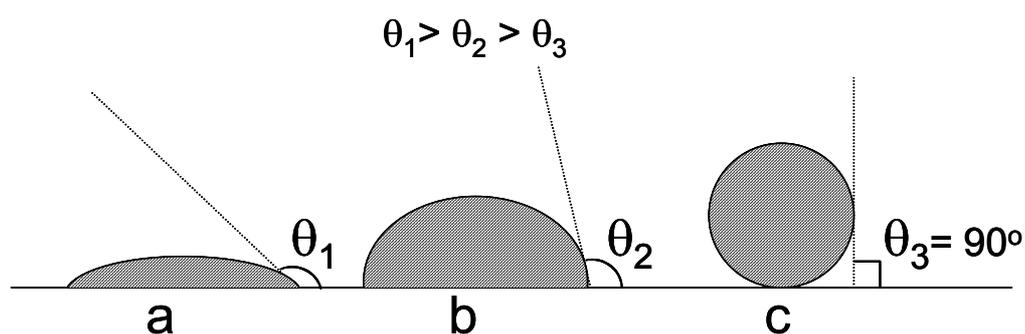


Figura 2.1 Comparação entre ângulos de contato para 3 casos: a) molhabilidade boa, b) molhabilidade aceitável e c) molhabilidade ruim.

A maior parte dos pigmentos e cargas mais utilizados é de natureza hidrofílica, o que não favorece a molhabilidade destes com as matrizes

poliméricas. Esta característica dos sólidos é função basicamente de sua natureza química, de sua área superficial e de sua geometria. A área superficial dos sólidos é relativamente grande quando comparada à das matrizes, fator que dificulta a molhabilidade. Quanto à geometria, quanto mais assimétricas as partículas, mais hidrofílicas e, portanto, menor será a molhabilidade.

Um outro fator que também influencia no ângulo de contato entre matriz e partículas sólidas é o grau de degradação por radiação UV sofrida pelo polímero. Quanto maior a degradação fotoquímica da matriz, maior a diferença entre a sua densidade e a densidade da matriz não degradada, e assim, mais próximo de  $180^\circ$  será o ângulo de contato entre polímero e pigmento (maior a molhabilidade).

Para aumentar a distribuição de sólido e também, a sua molhabilidade (e, portanto sua dispersão) são empregados aditivos do tipo tensoativos, capazes de aumentar a tensão superficial dos sólidos, tornando-os menos lábeis à hidratação.

Do ponto de vista de sua função fundamental, os pigmentos estão divididos em três grandes grupos: os que atuam através de reações químicas que inibem a corrosão direta ou indiretamente, os que atuam como barreira e os que atuam por inibição, cujos mecanismos de proteção serão discutidos em item posterior.

Nos itens seguintes serão comentados alguns dos pigmentos e cargas mais empregados, tanto os que atuam quimicamente, como os que atuam como barreira e por inibição.

### 2.3.2 Pigmentos que atuam quimicamente [2,6]

#### 2.3.2.1 Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) é um pigmento branco utilizado em ampla faixa de aplicações, como tintas arquitetônicas, industriais e de impressão, plásticos, borrachas, papéis, etc. O  $\text{TiO}_2$  apresenta polimorfismo, sendo

encontrado na natureza em três formas cristalinas diferentes: rutilo tetragonal, prisma tetragonal (anatase) ou bruquita ortorrômbica, sendo a primeira a mais importante em termos de volume.

Como todo pigmento branco, a propriedade mais importante do  $\text{TiO}_2$  é a habilidade de opacificar e branquear o meio no qual é disperso, que depende basicamente do índice de refração do pigmento e do tamanho de suas partículas. Devido a isso é que o pigmento na forma de rutilo é o de maior importância, pois como apresenta o maior índice de refração entre as três formas cristalinas, possui a maior capacidade opacificante e estabilidade exterior.

### 2.3.2.2 Cromatos de Chumbo

São uma classe de pigmentos inorgânicos amarelos e laranja com uma vasta gama de tonalidades, desde o amarelo de cromo claro até o laranja de molibdato. Estas tonalidades diferentes dependem do tamanho das partículas, da composição e da forma cristalina que o cromato de chumbo pode assumir, ou seja, ortorrômbica, tetragonal ou monoclinica.

Tabela 2.2: Faixa característica de composição dos cromatos de chumbo [6].

	<b>Médio (%)</b>	<b>Claro (%)</b>	<b><i>Primrose</i> (%)</b>	<b>Laranja de Molibdato (%)</b>	<b>Laranja de Cromo (%)</b>
$\text{PbCrO}_4$	90-94	61-75	65-71	69-80	58
$\text{PbMoO}_4$	0	0	0	3-7	0
PbO	0	0	0	0	38
Forma Cristalina	Monoclinico	Monoclinico	Ortorrômbico	Tetragonal	Monoclinico

Sendo uma das classes mais versáteis de pigmentos, os cromatos de chumbo apresentam diversas propriedades como tipos de alta limpidez, alta opacidade, boa resistência, boas propriedades reológicas, não apresenta sangria em solventes e ainda um baixo custo comparado a outros pigmentos coloridos.

A principal desvantagem destes pigmentos é a limitação de uso pela toxicidade que apresentam. Eles podem causar danos à saúde devido ao acúmulo de sais de chumbo no organismo. Dependendo da capacidade do organismo de dissolver o composto, ele pode ou não se tornar susceptível à absorção. Se a substância permanecer insolúvel, ela será expelida pelo organismo num curto período de tempo.

Há estudos que comprovam a associação entre alguns tipos de câncer em pessoas expostas a cromo hexavalente, o que faz do cromato de chumbo um dos compostos considerados potencialmente carcinogênicos.

### 2.3.2.3 Óxido de Chumbo

É formado principalmente pelo minio ( $Pb_3O_4$ ), em quantidades que vão desde 88% a 97%, sendo o restante constituído por litargírio ( $PbO$ ) ou plumbato de chumbo ( $Pb_2PbO_4$ ). Este pigmento atua como protetor de tintas através de três mecanismos: gerando um meio alcalino que neutraliza a acidez de certos veículos; gerando sabões que apresentam características hidrófobas e anticorrosivas; e através de sua ação oxidante, que permite a passivação do metal de base e assegura a proteção do aço na atmosfera.

Apesar do seu excelente desempenho como pigmento anticorrosivo, o óxido de chumbo é altamente tóxico e oneroso, devido principalmente à sua alta densidade. Como já descrito no item (2.5.3), a sua utilização está se tornando cada vez mais escassa, já que tendência na indústria de tintas é tentar substituir esses pigmentos por outros que não agridam o meio ambiente.

#### 2.3.2.4 Sulfetos de Cádmio

Bastante específica esta classe de pigmentos inorgânicos fornece uma gama de cores que vai desde o amarelo claro até o marrom. Por apresentarem propriedades específicas que os distinguem das outras classes, estes pigmentos competem fortemente com as classes de pigmentos orgânicos. Apresentam tipos brilhantes, resistência a álcalis e a ácidos diluídos, boa dispersibilidade e bom poder de tingimento.

Devido à sua alta estabilidade térmica, cerca de 80% dos pigmentos de cádmio destina-se ao segmento de plásticos. Também são utilizados em cerâmicas, envolvendo decorações cerâmicas vitrificadas, vidros coloridos, esmaltes e componentes eletrônicos.

Possuem boa afinidade com resinas epóxi, silicones e melaminas, usadas para pintura de superfícies industriais, conferindo resistência ao calor e a álcalis.

### 2.3.3 Pigmentos que atuam fisicamente [2,6,20]

#### 2.3.3.1 Óxidos de Ferro Naturais

Neste grupo o conteúdo de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) varia de tipo para tipo e depende da fonte na qual é encontrado. São utilizados principalmente como pigmentos de cores primárias em tintas industriais, plásticos, papel e cerâmica. Nas tintas para estruturas metálicas, são empregados os óxidos de ferro marrom metálico, que conferem cobertura de baixo custo, proteção do veículo orgânico contra a degradação de luz, intemperismo ácido e álcalis, e em alguns casos, também promovem uma barreira que ajuda a evitar a passagem de umidade até o substrato.

Tabela 2.3: Propriedades típicas de pigmentos de óxido de ferro natural [2].

Propriedades	Óxido Vermelho	Marrom Metálico	Ocre (Amarelo)	Siena Bruto	Siena Queimado	Umber Bruto	Umber Queimado
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	4,35	4,9	2,72	3,44	3,95	3,27	3,69
Absorção de óleo (g/100g)	13	14	32	29	28	44	56
Poder de cobertura (m <sup>2</sup> /Kg)	154	92	8	41	72	51	51
Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	4,7	7,1	-	36,2	33,1	102	87
Conteúdo de							
- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	74	98	19	60	70	50	52
- MnO <sub>2</sub> (%)	-	-	-	-	-	10	10

\* Os óxidos de ferro do tipo vermelho e do tipo marrom metálico foram os utilizados neste trabalho.

### 2.3.3.2 Óxido de Ferro Vermelho Sintético

Representa o maior segmento dos óxidos de ferro sintéticos e suas propriedades variam de acordo com o processo de fabricação, bem como o tipo de óxido de ferro obtido. Estes pigmentos podem ser obtidos através de quatro processos:

- I) A partir de sulfato ferroso (*copperas*) – é calcinado em duas etapas (desidratação e decomposição) a altas temperaturas, a fim de se obter uma linha de vermelhos conhecidos como *copperas reds*. Este processo permite a obtenção de partículas esferoidais, além de uma faixa de cores que varia dos claros aos escuros.

- II) Por precipitação – em meio aquoso; consiste na formação de germes cristalinos pela reação de sal de ferro e um álcali, através da nucleação. Os germes crescem na presença de solução de um sal ferroso, limalhas de aço e oxigênio. O ferro dissolvido é precipitado sobre os germes causando seu crescimento. A cor do produto final depende do tamanho das partículas, que são do tipo romboédricas. O produto obtido possui partículas macias e dispersíveis.
- III) A partir de óxido de ferro preto – o óxido de ferro preto é geralmente utilizado como fonte para o processo de calcinação. O produto é moído e embalado. O tamanho das partículas do óxido de ferro preto usado, bem como as etapas de calcinação e moagem, influenciarão no tamanho das partículas do óxido de ferro final, que apresentam formato esferoidal.
- IV) A partir do óxido de ferro amarelo – processo semelhante ao anterior, porém as partículas finais possuem formato acicular.

São utilizadas em plásticos, borrachas, cerâmicas e várias outras aplicações devido à sua resistência a ácidos e álcalis, pureza, estabilidade ao calor, etc. Como são fortes absorvedores de ultravioleta, ajudam na proteção dos veículos em tintas, plásticos, papel e outros produtos contra a degradação da luz [2,6].

### 2.3.3.3 Óxido de Ferro Amarelo Sintético

A fim de diminuir as desvantagens existentes nos depósitos do produto natural, como mudança de cor e pureza química, desenvolveu-se a síntese dos óxidos amarelos. As propriedades físico-químicas destes pigmentos dependem do processo de fabricação.

O óxido amarelo possui pequena faixa de distribuição de partículas, o que lhe confere grande pureza da cor. Como possui uma molécula de água de

hidratação, este pigmento está sujeito a limitações de temperatura – perde sua água de hidratação por volta de 180°C – o que pode torná-lo marrom ou vermelho. Porém, o fato de suas partículas serem aciculares faz com que tenha grande importância para a indústria de gravação na formulação de áudio e vídeo [2].

#### 2.3.3.4 Cromato de Zinco

Este pigmento tem como principal aplicação o seu uso em *primers*. São produzidos em duas classes: amarelo de zinco (complexo cromato de zinco e potássio hidratado) e cromato básico de zinco ou tetroxicromo de zinco.

Atuam como protetores contra a corrosão através da liberação de íons cromato quando em contato com água. Por apresentarem certa solubilidade, agirão como passivadores anódicos (proteção anódica) evitando a propagação da corrosão. Quando em contato com a umidade, o pigmento libera cromato, que oxida os íons ferrosos formando uma camada protetora de óxido de ferro sobre o ferro metálico, impedindo a propagação da corrosão.

Assim como os cromatos de chumbo, também são altamente tóxicos, devido à presença de íons Cr em sua composição, e devido a isso, sua produção e utilização têm sido cada vez mais limitadas. Vários estudos têm sido desenvolvidos a fim de se obter possíveis substitutos ecologicamente mais viáveis para este pigmento [2].

#### 2.3.3.5 Óxido de Ferro Micáceo

Trata-se de um tipo de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) com estrutura cristalina similar à da mica, por isso o nome “micáceo” é utilizado. Tem características específicas que o distinguem dos óxidos de ferro convencionais. Possui uma aparência

metálica brilhante e quando observado através de microscópio apresenta partículas floculares, isto é, finos fragmentos lamelares.

A formação deste óxido aconteceu durante o período geológico Carbonífero, ao mesmo tempo em que os depósitos de carvão mineral da Europa foram formados, devido à alta pressão metamórfica causada pelos intensos movimentos geológicos deste período.

Quando utilizado como pigmento em tintas, as finas partículas lamelares são orientadas paralelamente à aplicação da tinta no substrato. Esta orientação produz um aumento na resistência à permeação da água através do filme de tinta.

Nos últimos anos, este pigmento tem sido considerado uma forma alternativa de combate à corrosão, pois devido à sua morfologia de partículas em formas de flocos, contribuem para o aumento do caminho livre médio dos agentes de corrosão, como mostra a Figura 2.2 [20].

#### 2.3.3.6 Óxido de Alumínio

O óxido de alumínio é muito utilizado em sistemas de acabamento, ou seja, tintas responsáveis pelas características estéticas de cor e brilho, além da proteção promovida às camadas subseqüentes. Este pigmento atua como protetor através do efeito *flip-flop*, ilustrado na figura 2. Os flocos de pigmento posicionam-se paralelos ao substrato, formando uma barreira refletora da luz solar, o que confere um aspecto metálico à tinta. Porém, este efeito só é possível com uma viscosidade relativamente baixa para que as partículas possam se acomodar na orientação desejada (paralelas ao substrato), o que exige um alto teor de solvente na formulação.

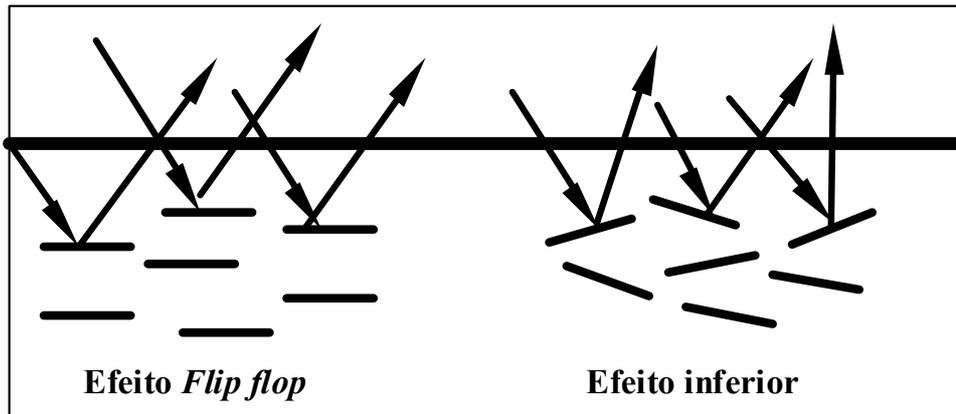


Figura 2.2: Efeito *Flip flop* e orientação das partículas de alumínio, ou de óxido de ferro micáceo [19].

## 2.4 Processos de degradação em tintas [21]

Neste item serão apresentados alguns modelos para degradação usados em tintas, como o modelo de contração e o modelo de erosão. Também serão discutidos alguns fatores que influenciam na degradação, como a radiação UV, a dispersão de sólidos e o efeito fotocatalítico dos pigmentos.

Os sistemas de tintas mais estudados consistem em um pigmento razoavelmente durável em um veículo fotodegradável. Neste caso, o efeito de proteção do pigmento é de grande importância, e será evidenciado nos modelos apresentados a seguir.

### 2.4.1 Modelo do envelhecimento por contração

Segundo este modelo, os raios UV atingem não apenas a superfície da tinta, mas também camadas inferiores, até uma certa espessura  $l$ . Essa espessura é função basicamente da estrutura da matriz, chegando a vários microns em alguns casos. A radiação é mais intensa na superfície, diminuindo ao longo de  $l$  (Figura 2.3a).

À medida que as camadas atingidas vão se degradando devido à radiação, elas vão se contraindo. Esse fenômeno ocorre porque o material formado pela degradação possui um módulo de *Young* consideravelmente maior que o do material original, e, portanto, mais rígido. Como o filme de tinta está aplicado sobre uma superfície metálica, exposta a ambientes com variações de temperatura (entre outros parâmetros), ele fica sujeito a tensões constantes. Sendo assim, os novos módulos de *Young* da matriz após a degradação permitem solicitações mecânicas inferiores às de antes, ou seja, o material não mantém a sua capacidade de deformação, provocando uma contração diferencial entre as camadas degradadas, levando a micro-fissuras no filme de tinta.

Essas micro-fissuras, além de permitirem o aumento da difusão de água, íons e oxigênio, também permitem que as partículas de pigmento movam-se para camadas inferiores, perdendo suas posições em relação à superfície original. Como resultado, há um aumento progressivo do PVC na nova superfície, deixando-a susceptível ao efeito de *chalking* (degradação pulverulenta), como ilustram as figuras 2.3a e 2.3b. Dependendo da espessura do filme, este tipo de degradação pode chegar a uma situação máxima em que todas as camadas de tinta sejam atingidas, expondo o substrato.

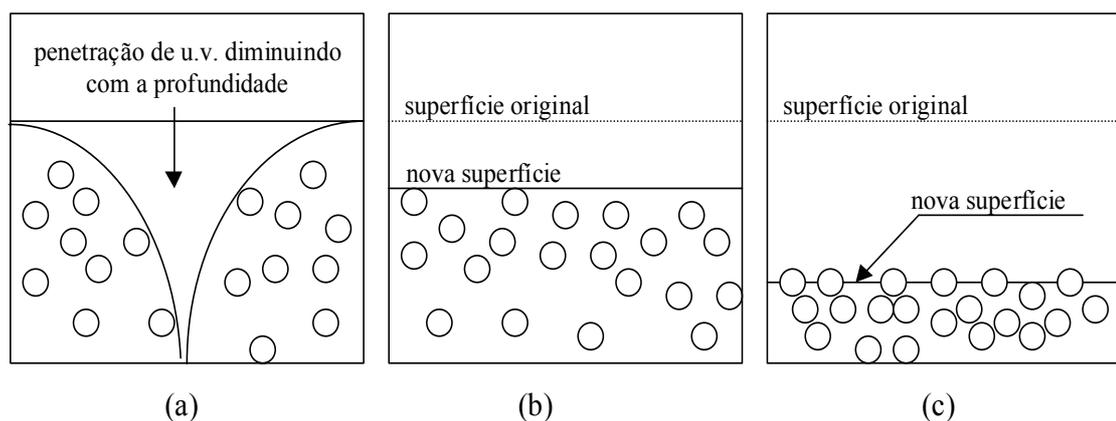


Figura 2.3: representação do modelo de envelhecimento por contração. (a) Filme não envelhecido. (b) Após alguma degradação, mas sem perda de pigmento. (c) Após degradação avançada; início da perda de pigmento [21].

Durante o mecanismo de contração, a película de tinta passa por três fases com diferentes velocidades de perda de massa: no início do processo, o filme perde massa rapidamente e aos poucos essa velocidade diminui, passando para uma segunda fase, com velocidade praticamente constante. Quando o material entra em processo de *chalking*, ou seja, começa a perder sólido, inicia-se então, uma terceira fase, onde a velocidade de perda de massa volta a crescer.

#### 2.4.2 Modelo do envelhecimento por erosão

De acordo com este modelo a radiação UV atinge apenas a camada superficial, e assim, a degradação se propaga da superfície para as camadas seguintes. A camada superficial continuamente se degrada e é removida, dando origem a uma nova superfície.

Dessa forma, é assumido que o PVC na superfície permanece praticamente inalterado ao longo da degradação e que antes do início da perda de pigmento, a degradação é bem menor em relação ao modelo anterior. A figura 3 ilustra o processo de erosão.

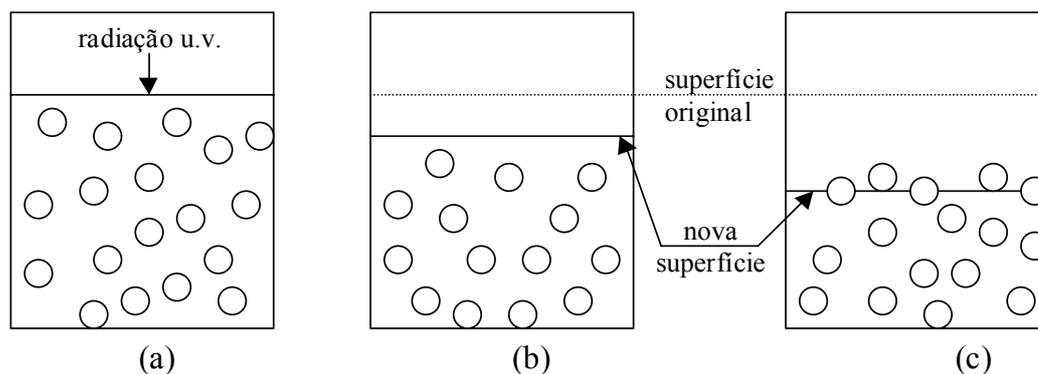


Figura 2.4: representação do modelo de envelhecimento por erosão. (a) Filme não envelhecido. (b) Após alguma degradação, mas sem perda de pigmento. (c) Após degradação avançada; início da perda de pigmento [21].

### 2.4.3 Efeito da dispersão e floculação dos pigmentos

Segundo COLLING e DUNDERDALE [21], a boa dispersão dos pigmentos ajuda na retenção do brilho, porém causa pouco efeito na perda de massa antes do início do efeito *chalking* (figuras 2.5a e 2.5b), o que pode ser facilmente interpretado no modelo de envelhecimento por contração. A figura 5 ilustra esquematicamente tintas com pigmentos dispersos e agregados, antes e depois do envelhecimento.

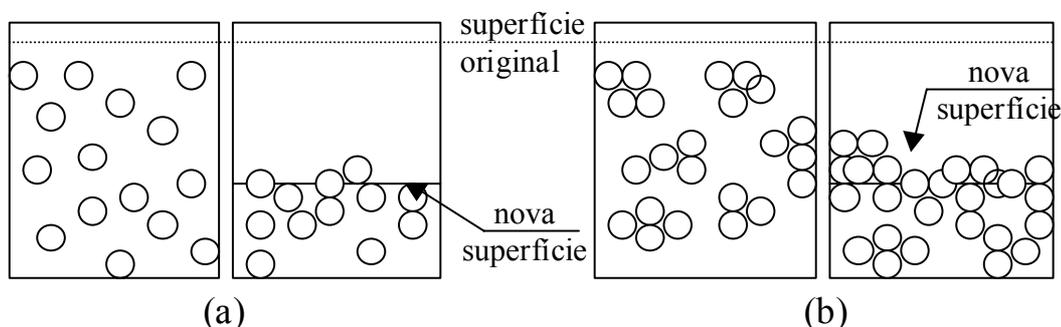


Figura 2.5 Representação de tintas não envelhecidas e após envelhecimento (já em processo de *chalking*) para: a) pigmentos dispersos e b) pigmentos agregados [21].

Com o avanço do envelhecimento, segundo o modelo da contração, ocorre um aumento gradual do PVC na região da superfície, causando um enrugamento na mesma, porém sem rompê-la. Assim, é evidente que uma má dispersão, como no caso da figura (2.5b), torna-se um fator crítico ao provocar maior distorção da superfície, e, portanto, diminuir o seu brilho.

Por outro lado, esse aumento do PVC na superfície também aumenta o efeito protetor dos pigmentos, o que faz com que a perda de massa por degradação nos estágios intermediários do envelhecimento sejam mais lentos. No caso de sistemas bem dispersos, esse aumento de PVC aumenta o índice de refração da superfície, e conseqüentemente, o brilho, apesar do aumento da rugosidade. Em sistemas mais agregados, a rugosidade prevalece, devido aos macro-agregados acumulados na superfície, e assim, ocorre uma redução acentuada do brilho.

Porém, segundo BALFOUR, citado por COLLING e DUNDERDALE [21], após os estágios iniciais do envelhecimento por contração, apesar da diferença de brilho entre os sistemas disperso e agregado, e apesar do sistema disperso oferecer maior proteção durante os estágios iniciais do envelhecimento, os pigmentos promovem essencialmente o mesmo grau de proteção ao volume do filme, em ambos os casos, em estágios mais avançados da degradação.

#### 2.4.4 Efeito do PVC inicial [21]

Nas etapas do envelhecimento anteriores ao efeito *chalking*, tintas com altos valores de PVC perdem massa em uma taxa menor. A figura a seguir ilustra o efeito da concentração de PVC com o tempo de envelhecimento.

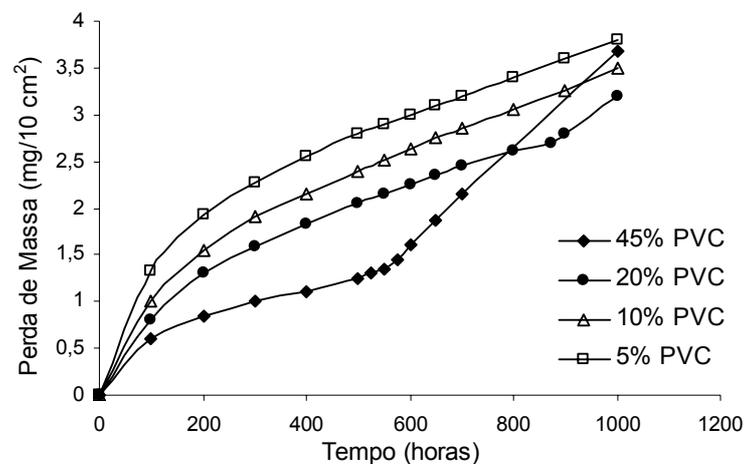


Figura 2.6 Efeito do PVC inicial na perda de massa durante o envelhecimento em um meio alquídic com pigmentos dispersíveis [21].

No caso de sistemas com baixo PVC inicial, a penetração de raios UV será maior do que em sistemas com teores normais de PVC, além de ser heterogênea ao longo da superfície, devido à localização aleatória de concentração dos pigmentos.

Portanto, no decorrer do envelhecimento, a superfície não será capaz de formar camadas uniformes com alto PVC antes de começar o *chalking*; isto levará à formação de “pedestais” na superfície, ou seja, aglomerados verticais de sólido.

Para sistemas com alto teor de PVC, a superfície torna-se essencialmente mais uniforme antes de começar a perder pigmento, o que evita efeitos de rugosidade, como os pedestais [21].

## **2.5 Mecanismos de proteção em tintas [6, 12, 19]**

A proteção anticorrosiva das tintas pode ocorrer a partir de vários mecanismos, como: através da formação de uma barreira contra agentes agressivos (água, oxigênio e íons); através de sua alta resistência elétrica; e por meio da ação dos pigmentos anticorrosivos, que causam polarização catódica ou anódica.

Com relação à capacidade de proteção das tintas, elas podem ser divididas em 4 grandes grupos, a saber:

- I) Tintas que atuam como dielétrico com propriedades de barreira – a falha na capacidade de proteção desse tipo de tinta aparece com a penetração de soluções condutoras no filme através da difusão.
- II) Tintas que possuem caminhos de condução, que permitem um contato imediato entre o substrato e a solução eletrolítica – esses caminhos (poros e fissuras) são formados durante a evaporação do solvente e exposição à atmosfera, e devem ser considerados como um defeito potencial que facilita a passagem de soluções eletrolíticas.
- III) Tintas em processo avançado de degradação, com grande quantidade de poros e fissuras – capacidade de proteção é considerada desprezível neste caso.

- IV) Óleos a base de hidrocarbonetos e tintas protetivas – são hidrofóbicos, não possuem poros ou fissuras, as possuem características do grupo (I), mesmo quando aplicados em camadas muito finas. Quando são expostos a soluções eletrolíticas, estes materiais formam uma barreira por um longo período de tempo; porém, quando perdem esta característica, tornam-se permeáveis rapidamente.

A seguir serão detalhados os principais mecanismos de proteção em tintas anticorrosivas.

#### 2.5.1 Proteção por inibição

O mecanismo de proteção por inibição, também conhecido como proteção catódica, é largamente utilizado para combater a corrosão de instalações metálicas enterradas, submersas e em contato com eletrólitos. Sua aplicação torna-se extremamente mais econômica e simples quando o substrato a proteger é previamente revestido. Assim, a proteção catódica na maioria dos casos, tem como finalidade complementar os revestimentos, que por melhor e mais bem aplicados que sejam, sempre contém poros e defeitos.

Os pigmento de inibição são solúveis na água que penetra pelo filme e formam, sobre o substrato, uma camada passivante que inibe a passagem do metal pra a forma iônica. Eles impedem, portanto, a reação catódica ou anódica, ou ambas, dependendo do tipo de inibidor utilizado.

#### 2.5.2 Proteção por barreira

Consistem na introdução de pigmentos ou cargas impermeáveis capazes de promover proteção física contra a corrosão. Esse mecanismo acontece principalmente a partir do aumento do caminho livre para agentes

agressores no interior do filme, promovidos pelas partículas de sólido, que atuam como um obstáculo a esses agentes. Para isso, é necessário que as partículas estejam bem dispersas, distribuídas e aderidas à matriz, ou então, como já discutido, podem surgir vazios na interface pigmento/polímero.

Um outro mecanismo de barreira acontece quando os pigmentos atuam como refletores da luz solar, protegendo a tinta contra a radiação UV, sendo esta uma das principais responsáveis pela degradação da matriz. Há ainda, os pigmentos que absorvem radiação solar e, portanto, também protegem a matriz contra os raios UV, como por exemplo, o negro de fumo.

## 2.6 Fenômenos de transporte e a absorção em filmes poliméricos

O transporte de uma molécula através de um filme polimérico ocorre devido ao movimento randômico de moléculas individuais. Uma diferença de concentração entre duas fases, ou uma diferença de potencial químico, é o fenômeno que gera o processo de transporte, que envolve sorção e difusão. Assim, o processo de transporte tenta equalizar aos poucos essa diferença de concentração (ou diferença de potencial químico) entre as duas fases, através da membrana que as separa [22].

De uma forma geral, os fenômenos de transporte podem ser tratados utilizando a termodinâmica dos processos irreversíveis [23]. A equação que relaciona o fluxo unidirecional de uma espécie  $i$  ( $J_i$ ) com os fatores de movimento ( $X_r$ ) é expressa pela equação (2.1):

$$J_i = \sum_{r=1}^n K_{ir} X_r \quad (2.1)$$

onde

$$X_r = \frac{\partial X}{\partial x} \quad (2.2)$$

e X pode ser, por exemplo, o potencial químico, o potencial elétrico, a pressão, etc.  $K_{i\mu}$  representa os coeficientes de *Onsager*.

Para o transporte de um penetrante i, através de um filme polimérico, como resultado apenas de um gradiente de concentração, a equação (2.1) pode ser rescrita na forma:

$$J_i = -K_{i\mu} \cdot \frac{\partial \mu_i^f}{\partial x} \quad (2.3)$$

onde  $\mu_i^f$  é o potencial químico da espécie difundente, no filme, dado por:

$$\mu_i^f = \mu_i^{0,f} + RT \ln a_i^f \quad (2.4)$$

onde  $\mu_i^{0,f}$  e  $a_i^f$  são, respectivamente, o potencial químico da espécie difundente no estado padrão e sua atividade no filme polimérico.

O coeficiente de *Onsager* ( $K_{i\mu}$ ) pode ser relacionado com a concentração da espécie i no filme ( $C_i^f$ ), através da relação empírica citada por CRANK e PARK [24] e FRISCH [25]:

$$K_{i\mu} = K C_i^f \quad (2.5)$$

onde K é uma constante de proporcionalidade. Essa relação indica que o fluxo  $J_i$  é proporcional à concentração das espécies que difundem, para um gradiente de potencial químico constante.

Reescrevendo então a equação (2.3), obtém-se:

$$J_i = -K C_i^f \cdot \frac{\partial \mu_i^f}{\partial x} \quad (2.6)$$

$$J_i = -K C_i^f \cdot \frac{\partial (\mu_i^{0,f} + RT \ln a_i^f)}{\partial x} \quad (2.7)$$

ou

à temperatura e pressão constante;  $\mu_i^{0,f}$  será constante ( $\mu_i^{0,f} \neq f(x)$ ), logo:

$$J_i = -K C_i^f RT \cdot \frac{\partial \ln a_i^f}{\partial x} \quad (2.8)$$

ou

$$J_i = -K RT \cdot \frac{C_i^f}{a_i^f} \frac{\partial a_i^f}{\partial x} \quad (2.9)$$

Se a concentração da espécie difundente ( $C_i^f$ ) for diretamente proporcional a sua atividade ( $a_i^f$ ), então, o termo  $C_i^f/a_i^f$  é constante, sendo denominado coeficiente de difusão ( $D_i$ ). A equação (2.9) pode, então, ser escrita na forma:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{\partial C_i^f}{\partial x} \quad (2.10)$$

Esta condição de difusão é válida para um meio isotrópico (em qualquer ponto do sistema, sua estrutura e propriedades são as mesmas em qualquer direção) e é baseada na hipótese de que o fluxo da espécie difundente, através de uma unidade de área, é proporcional ao gradiente de concentração medido, normal a essa secção. A equação (2.10) define a primeira lei de *Fick*.

Uma equação diferencial mais geral, definida como segunda lei de *Fick*, para a difusão de espécies em um meio isotrópico, pode ser derivada como mostrado a seguir.

Seja considerado um elemento de volume de forma retangular (Figura 2.7), cujos lados são paralelos ao eixo das coordenadas e seus comprimentos dados respectivamente por  $dx$ ,  $dy$  e  $dz$  contendo um ponto  $P(x,y,z)$ , onde a concentração da espécie difundente é dada por  $C_i^f$ .

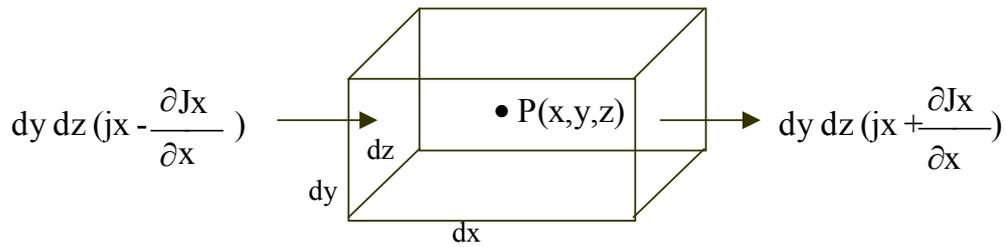


Figura 2.7 Elemento de volume.

O aumento da velocidade da espécie de difundente, na direção  $x$ , a partir das duas faces do elemento de volume, é dado por:

$$-dx \, dy \, dz \frac{\partial j_x}{\partial x} \quad (2.11)$$

Mas o aumento da quantidade de espécie difundente, no elemento de volume, no ponto  $P(x, y, z)$ , é dado por:

$$-dx \, dy \, dz \frac{\partial C_i^f}{\partial t} \quad (2.12)$$

Considerando o balanço de massa no elemento de volume, tem-se:

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} + \frac{\partial j_x}{\partial x} = 0 \quad (2.13)$$

Considerando a equação (2.10) válida para o meio isotrópico, ou para um volume diferencial do elemento analisado, pode-se reescrever a equação (2.13) na forma:

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 C_i^f}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

No presente trabalho serão analisadas em detalhes as soluções particulares das equações de difusão, relativas à 1<sup>o</sup> e 2<sup>o</sup> leis de *Fick*, nas quais tem-se como condição de contorno a constância do coeficiente de difusão.

Cabe assinalar, no entanto, que uma excelente bibliografia apresentada por CRANK [26] mostra detalhadamente inúmeros casos estudados envolvendo as soluções das equações de difusão considerando-se diferentes geometrias de amostra, soluções em estado não-estacionário, soluções onde  $D_i$  é variável, só para citar alguns exemplos.

### 2.6.1 Caso de transporte em que $D_i$ é constante

Para o caso em que o coeficiente de difusão  $D_i$  é constante, serão consideradas somente as soluções da equação (2.14) (2<sup>o</sup> lei de Fick), para condições de contorno de interesse deste trabalho. Para todos os casos, na solução da equação (2.14), além da suposição que  $D_i$  é constante, considerar-se-á que, geometricamente, o filme tem, comparativamente, uma área muito maior que sua espessura, podendo ser considerado, conseqüentemente, como uma lâmina de comprimento infinito [23].

Analisar-se-á dois tipos de casos: permeação e absorção. No caso da permeação serão analisadas as soluções para o estado estacionário e no caso da absorção, analisar-se-á os resultados para o estado não-estacionário a tempos relativamente grandes.

#### 2.6.1.1 Permeação em estado estacionário

Para a permeação em estado estacionário, supõe-se as seguintes condições de contorno, segundo a Figura 2.8:

- i)  $C_i^f(0,t) = K_i \cdot C_1$ , onde  $C_1$ , mantida constante, é a concentração da espécie difundente na face externa do filme, a partir da qual a espécie difunde.
- ii)  $C_i^f(l,t) = K_i \cdot C_2 \cong 0$ , onde  $C_2$ , mantida praticamente igual a zero, é a concentração da espécie difundente na face externa do filme, na direção da qual a espécie difunde.

- iii)  $C_i^f(x,0) = C_0 = 0$ , que é a concentração inicial de difundente no interior do filme.

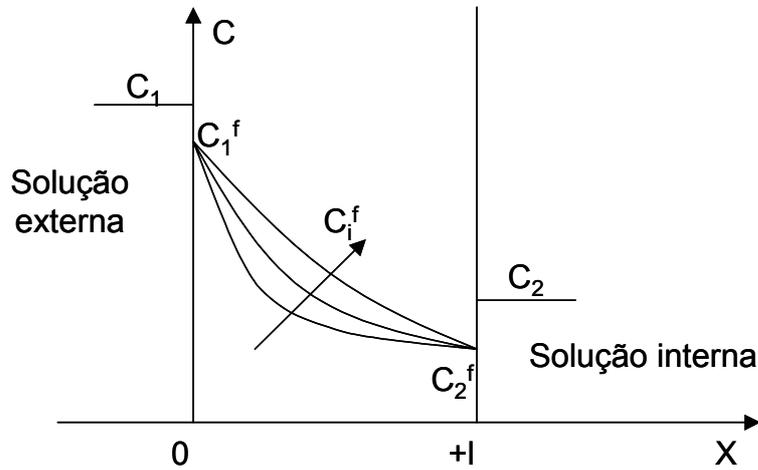


Figura 2.8 Esquema representativo do perfil de concentrações no filme, para as condições de contorno do caso de permeação em estado estacionário [23].

Para as condições de contorno descritas, a solução da 2<sup>o</sup> lei de *Fick* (equação 2.14), proposta por CRANK e PARK [24], é dada por:

$$C_i^f = C_1^f + (C_2^f - C_1^f) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2^f \cos(n\pi) - C_1^f}{n} \cdot \text{sen}\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp(-D_i n^2 \pi^2 t / l^2) + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)} \text{sen} \left| \frac{(2m+1) \pi x}{l} \right| \exp \{-D_i (2m+1)^2 \pi^2 t / l^2\} \quad (2.15)$$

Derivando-se esta equação em relação à variável  $x$ , tem-se:

$$\frac{\partial C_i^f}{\partial x} = \frac{(C_2^f - C_1^f)}{l} - \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} |C_2^f \cos(n\pi) - C_1^f| \cos\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \exp(-D_i n^2 \pi^2 t / l^2) + \frac{4C_0}{l} \sum_{m=0}^{\infty} \cos \left| \frac{(2m+1) \pi x}{l} \right| \exp \{-D_i (2m+1)^2 \pi^2 t / l^2\} \quad (2.16)$$

Através da multiplicação da equação derivada pelo coeficiente de difusão ( $D_i$ ) e fazendo  $x = l$ , obtém-se o fluxo para o difundente que emerge do filme, através de uma área  $A$ , na face interna (Figura 2.8):

$$-D_i A \left( \frac{\partial C_i^f}{\partial x} \right)_{x=l} = \frac{AD_i(C_2^f - C_1^f)}{l} + \frac{2AD_i}{l} \sum_{n=1}^{\infty} [C_2^f \cos(n\pi) - C_1^f] \cos(n\pi) \exp(-D_i n^2 \pi^2 t / l^2) + \frac{4AD_i C_0}{l} \sum_{m=0}^{\infty} \cos[(2m+1)\pi] \exp\{-D_i (2m+1)^2 \pi^2 t / l^2\} \quad (2.17)$$

Integrando-se em função do tempo, tem-se a quantidade total de difundente ( $q_t$ ) que passa através do filme num intervalo de tempo genérico  $\Delta t = t - 0 = t$ .

$$q_t = \frac{AD_i(C_2^f - C_1^f)}{l} t - \frac{2A}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{C_2^f - C_1^f (-1)^n [1 - \exp(-D_i (2m+1)^2 \pi^2 t / l^2)]}{n^2} \right\} + \frac{4C_0 A}{(2m+1)^2 \pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \{1 - \exp[-D_i (2m+1)^2 \pi^2 t / l^2]\} \quad (2.18)$$

Utilizando-se, na equação (2.18), a condição de contorno  $C_2 = 0$ , e, portanto,  $C_2^f = 0$ , e dado que  $C_1^f = K_i C_1$  (onde  $K_i$  é o coeficiente de partição), a mesma pode ser reescrita na forma:

$$q_t = \frac{D_i K_i A C_1 t}{l} + \frac{2 K_i A C_1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} |1 - \exp(-D_i (2m+1)^2 \pi^2 t / l^2)| \quad (2.19)$$

Para valores de  $t \rightarrow \infty$  esta equação reduz-se a:

$$q_t = \frac{D_i K_i A C_1 t}{l} + \frac{2 l K_i A C_1}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \quad (2.20)$$

Como a série  $(-1)^n / n^2$  tende a um valor limite de  $-0,80$ , então:

$$q_t = \frac{D_i K_i A C_1 t}{l} - \frac{2 K_i A C_1}{\pi} \cdot 0,80 \quad (2.21)$$

Ou

$$q_t = \frac{D_i K_i A C_1 t}{l} - \frac{l K_i A C_1}{6} \quad (2.22)$$

O coeficiente de permeabilidade ( $P_i$ ) pode ser definido por:

$$P_i = D_i \cdot K_i = D_i \cdot \frac{C_i^f}{C_i^s} \quad (2.23)$$

Reescrevendo a equação (2.22), utilizando a equação (2.23), tem-se:

$$q_t = \frac{P_i A C_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D_i} \right) \quad (2.24)$$

Dessa forma, um gráfico típico da quantidade de difundente ( $q_t$ ) que passa através do filme em função do tempo pode ser visto na Figura 2.9.

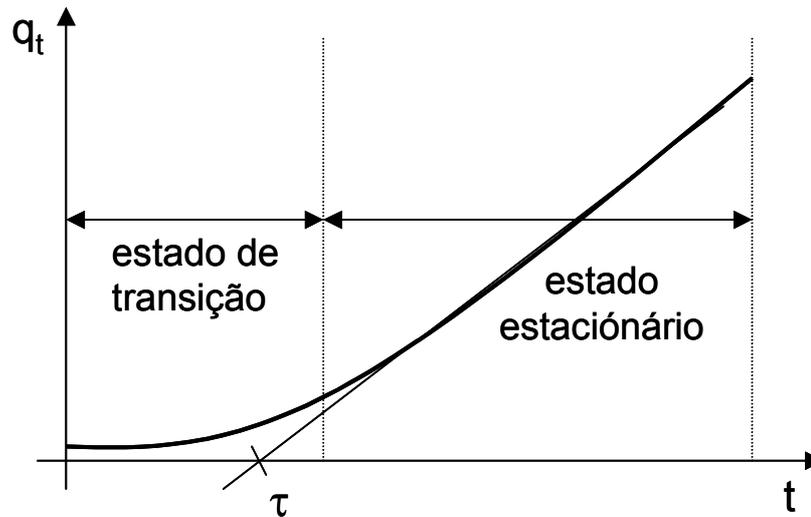


Figura 2.9 Curva típica apresentada pela quantidade de difundente que passa através de um filme polimérico em função do tempo [23].

Na figura 2.9, o valor de  $\tau$  corresponde à extrapolação da região linear da curva (região que representa o estado estacionário de difusão), sendo denominado retardamento temporal (*time lag*) ou período de embebição.

A partir do coeficiente angular ( $\partial q_t / \partial t$ ), no estado estacionário, é possível conhecer o valor do coeficiente de permeação ( $P_i$ ), através da relação:

$$P_i = \frac{\partial q_t}{\partial t} \cdot \frac{l A}{C_1} \quad (2.25)$$

onde A é a área geométrica para a difusão.

#### 2.6.1.2 Absorção em estado não-estacionário para tempos relativamente grandes.

Para o caso de absorção em estado não-estacionário para tempos relativamente grandes, supõe-se as seguintes condições de contorno, seguindo a figura 2.10:

- i)  $C_i^f(x, 0) = C_0$
- ii)  $C_i^f(x, \infty) = C_\infty^f$

- iii)  $C_i^f(0,t) = C_\infty^f$  para  $t > 0$
- iv)  $C_i^f(l,t) = C_\infty^f$  para  $t > 0$

Para essas condições de contorno, mostra-se na figura 2.10 curvas representativas do perfil de concentrações no filme, para distintos tempos.

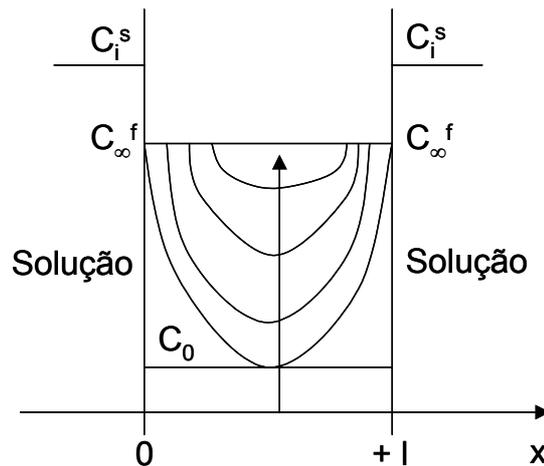


Figura 2.10 Esquema representativo do perfil de concentrações no filme polimérico a distintos tempos [23].

Segundo CARPENTER [27,28], considerando a difusão unidirecional de um penetrante em um filme polimérico de largura e comprimento infinitos, e espessura igual a  $h$ , uma possível solução para a segunda lei de *Fick* (equação (2.14)), é dada por:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{K D_i (q_\infty - q_0)}{h^2} \sum_{p,m,n=1}^{\infty} \Phi(p,m,n) \exp\left[-\Psi(p,m,n) D_i t / h^2\right] \quad (2.26)$$

onde  $D_i$  é o coeficiente de difusão do penetrante no polímero,  $q_0$ ,  $q_t$  e  $q_\infty$  são as quantidades de penetrante absorvidas pelo polímero a tempo zero, genérico e no equilíbrio, respectivamente;  $K$  é uma constante e  $\Phi(p,m,n)$  e  $\Psi(p,m,n)$  são funções de números inteiros positivos  $p,m,n$ .

As funções  $\Phi(p,m,n)$  e  $\Psi(p,m,n)$  são tais que o somatório da equação (xx) é convergente para todos os valores de  $D_i t / h^2$  e converge rapidamente

para valores elevados de tempo. Uma boa aproximação para o resultado desta convergência pode ser:

$$\frac{dq_t}{dt} = \frac{K D_i (q_\infty - q_0)}{h^2} \Phi(I) e^{-\Psi(I) D_i t / h^2} \quad (2.27)$$

ou na forma logarítmica, quando  $\log (dq/dt)$  em função de  $t$  seria linear:

$$\log (dq/dt) = \log \left( \frac{K D_i (q_\infty - q_0)}{h^2} \right) \Phi(I) - \Psi(I) D_i t / h^2 \quad (2.28)$$

Os valores de  $K \cdot \Phi(I)$  e  $\Psi(I)$ , dependem da forma geométrica do polímero. Considerando-se uma difusão unidirecional, onde o filme polimérico consiste em uma lâmina de comprimento e largura infinitos e espessura  $h$ :  $K \cdot \Phi(I) = 8$ ;  $\Psi(I) = \pi^2$ . Assim, a partir da representação gráfica de  $\log (dq_t / dt)$  em função de  $t$ , na região linear, pode-se determinar o coeficiente de difusão  $D_i$ , utilizando-se o valor do coeficiente angular (B):

$$B = \frac{\partial \log (dq_t / dt)}{\partial t} = \frac{\Psi(I) \cdot D_i}{h^2} \log e = - \frac{\pi^2 D_i \log e}{h^2} = \frac{-4,283 D_i}{h^2} \quad (2.29)$$

### 2.6.2 Transporte de água através de filmes poliméricos contendo sólidos

O transporte de água em filmes poliméricos contendo sólidos (às vezes cargas, outras pigmentos), depende da geometria do sólido, do seu grau de dispersão, de sua concentração volumétrica crítica (CPVC) e, fundamentalmente, da interação sólido-polímero-água, como discutido no item 2.3.1.

ROTHSTEIN [29] estudou a adsorção de resinas alquídicas por dióxido de titânio, sílica e ftalocianina em solventes de polaridade variável, encontrando que a espessura da camada adsorvida era função da massa molar da resina.

SHERWOOD e RYBICKA [30] estudaram as interações de dióxido de titânio com compostos próprios de resinas alquídicas, e concluíram que moléculas de baixa massa molar tendem a ficar nas vizinhanças das partículas dos sólidos, isolando-as e impedindo uma efetiva interação sólido-polímero.

Num caso relativamente simples, proposto por PERERA e SOLIER [18], um filme contendo sólido poderia ser considerado formado por duas fases: o polímero e o sólido impermeável, inerte e perfeitamente disperso. Com esse modelo, representado na figura 2.11, pode-se desenvolver uma teoria para a permeação de água em filmes poliméricos contendo sólidos [23].

Neste modelo, tem-se que um filme polimérico contendo sólidos é constituído por duas fases, o polímero e o sólido impermeável, inerte e perfeitamente disperso:

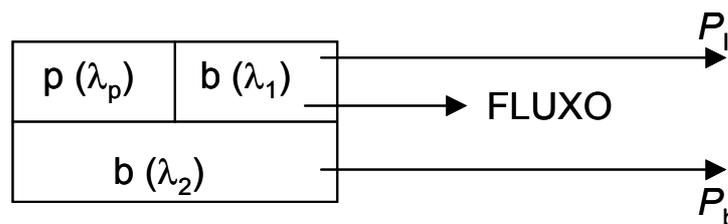


Figura 2.11 Esquema para descrição do estudo da permeação de água em filmes poliméricos contendo sólidos [23].

O sistema é então constituído por três partes: a) uma de polímero, com fração em volume  $\lambda_1$ ; b) uma parte em série com outra de sólido, cuja fração em volume é chamada de  $\lambda_p$ ; c) uma parte de polímero em paralelo com a) e b) e fração em volume dada por  $\lambda_2$ . Assim:

$$\lambda_1 + \lambda_p + \lambda_2 = 1 \quad (2.30)$$

O coeficiente de permeabilidade total  $P_t$  é dado por:

$$P_t = P(\lambda_1, \lambda_p, \lambda_2) = \lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_b \quad (2.31)$$

onde:  $P_b$  = coeficiente de permeabilidade relativo ao polímero;

$P_1$  = coeficiente de permeabilidade relativo à parte formada pelo sólido e pelo polímero, em série com fração volumétrica igual a  $\lambda_1$ ; e

$$\lambda_1 = \lambda_1 + \lambda_p.$$

Sendo a espessura representada por  $l$ , na região em série temos:

$$\frac{l}{P_l} = \frac{l_p}{P_p} + \frac{l_b}{P_b} \quad (2.32)$$

Considerando que a espessura de cada componente é proporcional à sua fração volumétrica, ou seja,  $l_p = \lambda_p \cdot l$  e  $l_b = \lambda_b \cdot l$ , então:

$$\frac{\lambda_b}{P_l} = \frac{\lambda_b}{P_b} + \frac{\lambda_p}{P_p} \quad (2.33)$$

ou:

$$P_l = \frac{(\lambda_b + \lambda_p) P_b P_p}{\lambda_b P_p + \lambda_p P_b} \quad (2.34)$$

Substituindo a equação (2.34) em (2.31):

$$P_t = \frac{(\lambda_b + \lambda_p)^2 P_b P_p}{\lambda_b P_p + \lambda_p P_b} + \lambda_2 P_b \quad (2.35)$$

Sendo  $\alpha$  o fator de repartição, e  $\lambda_b$  a fração volumétrica de polímero no filme, define-se então:  $\alpha = \lambda_b / \lambda_p$  e  $\lambda_b = \lambda_1 + \lambda_2$ . A equação (2.35) pode ser escrita novamente da seguinte maneira:

$$P_t = \frac{P_b P_p \lambda_p (1 + \alpha)^2}{\alpha P_p + P_b} + (\lambda_b - \alpha \lambda_p) P_b \quad (2.36)$$

Considerando o sólido impermeável, então  $P_p = 0$ , e a equação (2.36) reduz-se a:

$$P_t = (\lambda_b - \alpha \lambda_p) P_b \quad (2.37)$$

ou:

$$P_t = (\lambda_b - \lambda_1) P_b \quad (2.38)$$

Mas como  $\lambda_b + \lambda_p = 1$ , então:

$$P_t = (1 - \lambda_p - \alpha \lambda_p) P_b \quad (2.39)$$

ou:

$$P_t = [1 - (1 + \alpha) \lambda_p] P_b \quad (2.40)$$

e

$$\alpha = \frac{P_b - P_t}{P_b \lambda_p} - 1 \quad (2.41)$$

Assim, como  $P_b$  e  $P_t$  podem ser determinados separadamente,  $\alpha$  pode ser conhecido. Pode-se ainda, através das equações (2.40) e (2.41), determinar o fator de tortuosidade,  $K$ , ou seja, o aumento do caminho livre médio para a difusão de água pela incorporação das partículas de sólido no filme.

$$P_t = (1/K) [1 - (1 + \alpha) \lambda_p] P_b \quad (2.42)$$

O fator  $K$  dependerá da fração em volume do polímero e da geometria do sólido. Assumindo-se uma dispersão perfeita das partículas de sólido com tamanhos e formas bem definidas, como esferas, cubos e discos, a influência de  $\lambda_p$  em  $K$  pode ser calculada baseando-se em trabalhos já publicados.

Em uma condição hipotética de máximo empacotamento, ou seja,  $K \rightarrow 1$  e  $\alpha = \lambda_1/\lambda_p \rightarrow 0$ , a equação (2.42) resulta em:

$$P_t = (1 - \lambda_p) P_b \quad (2.43)$$

Comparando-se o modelo descrito pela equação (2.36) com o da equação (2.42), que contem o fator de tortuosidade, percebe-se que o primeiro tem a vantagem da possibilidade de predizer o valor máximo de permeabilidade (caso do filme constituído apenas por polímero), assim como um valor mínimo (caso do filme constituído por polímero mais sólido perfeitamente disperso, com fração volumétrica correspondente a CPVC).

A equação (2.42) apresenta dificuldades em sua aplicação, pois em muitos casos, as partículas de sólidos presentes nos filmes encontram-se em

forma de agregados, com diferentes tamanhos e geometrias, e, portanto, raramente o fator de tortuosidade  $K$  poderá ser conhecido nestas condições.

Já o modelo da equação (2.36) pode ser aplicado na condição descrita acima, onde  $K$  não é conhecido, mesmo quando os agregados de sólido forem permeáveis ao penetrante.

No segundo caso, onde as partículas de sólido não se encontram totalmente molhadas pelo polímero, e os agregados contém ar, considera-se um modelo de três componentes, denominado modelo de permeação em agregados porosos.

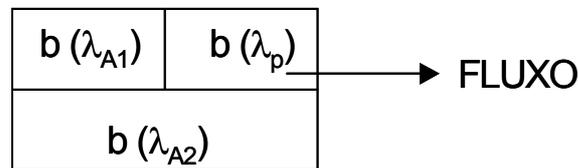


Figura 2.12 Esquema para descrição do modelo para permeação de água em agregados porosos [23].

Neste modelo a fração de partículas de sólido ( $\lambda_p$ ) está compartilhando a fase de polímero com uma certa fração de ar, de duas maneiras: em série ( $\lambda_{A1}$ ) e em paralelo ( $\lambda_{A2}$ ). Neste caso a equação (2.36) é dada por:

$$P_{tp} = \frac{(\lambda_{A1} + \lambda_p)^2 P_A P_p}{\lambda_{A1} P_p + \lambda_p P_A} + \lambda_{A2} P_A \quad (2.43)$$

Onde  $P_{tp}$ ,  $P_p$  e  $P_A$  são, respectivamente, os coeficientes de permeabilidade da água nos agregados porosos, das partículas de sólido e do ar. Mas se  $P_p = 0$ , então:

$$P_{tp} = \lambda_{A2} \cdot P_A \quad (2.44)$$

onde  $P_A \cong 10^{-4} \text{g.cm}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1}$ .

### 2.6.3 Permeabilidade iônica

O transporte de íons através de um sistema polimérico pode ser estudado quando este sistema é tido como uma barreira entre uma solução contendo uma certa concentração de íons e outra com concentração igual a zero (água pura). O gradiente de concentração entre uma solução e outra induz a passagem dos íons da solução concentrada para a de menor concentração, através da barreira que as separa – uma membrana polimérica – ou mais especificamente para este trabalho, um filme de tinta.

Para que esta passagem de íons através da tinta possa ocorrer, é necessário que exista no interior do filme um caminho livre para o transporte de água, que atua como o principal veículo para a locomoção dos íons. Este caminho livre pode ser formado através de mecanismos já discutidos no item 2.5.1, ou seja, na medida em que partículas agregadas de pigmento são envoltas por água, formam-se, ao longo da espessura do filme, canalículos que servem de passagem para a solução iônica. Assim, deve-se atentar mais uma vez para a importância de uma boa dispersão das partículas de sólido, que além de atuarem como barreira à umidade, também estão associados ao transporte de íons em tintas.

Também há a possibilidade de condensação de água em volumes livres existentes na própria matriz polimérica, e que também contribuem para a locomoção dos íons no interior do filme.

Neste sentido, o processo de transporte de íons ocorre em uma etapa da difusão em uma membrana em que esta se encontra previamente saturada com água, isto é, quando o filme já sofreu o processo de sorção de água. Isto porque a passagem de íons só ocorrerá quando os caminhos livres no interior da membrana estiverem preenchidos pelo veículo que os transporta – a água. Assim, os filmes livres devem ser mergulhados em água durante um certo período de tempo antes de atuarem como barreira entre as duas soluções.

Uma vez em contato com o substrato, ou seja, após ter percorrido o caminho livre no interior da membrana, a solução iônica atua como um agente agressor, dando início ao processo de corrosão.

O fluxo de íons ( $J_{ions}$ ) pode ser calculado através da relação que segue:

$$J_{ions} = \frac{\Delta C}{\Delta t \cdot A_d} \quad (2.45)$$

Onde  $\Delta C$  corresponde à variação de concentração iônica no intervalo de tempo  $\Delta t$ , e  $A_d$  a área de difusão (área em contato com a solução). Conhecendo-se o fluxo de íons  $J_{ions}$ , a espessura  $l$  do filme e a concentração  $\Delta C_i$  da solução ionizada, pode-se determinar a permeabilidade iônica  $P_{ions}$ . Substituindo-se o gradiente de pressão ( $p_1 - p_2$ ) pelo gradiente de concentração na equação [10], pode-se reescrevê-la da seguinte forma:

$$P_{ions} = \frac{J_{ions} \cdot l}{\Delta C_i} \quad (2.46)$$



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais Estudados

Os sistemas de pintura de acabamento utilizados neste trabalho foram gentilmente preparados e fornecidos pela BRASILUX TINTAS S.A..O material consiste em 14 diferentes sistemas de acabamento à base de resina poliuretana, reforçados com óxido de ferro vermelho (OFV) e óxido de ferro micáceo (OFM), que se diferenciam entre si pelo tipo de veículo, pela concentração de pigmento e pelo tipo de pigmento utilizado, resultando em um total de 14 sistemas. Foram utilizados dois diferentes tipos de veículo, quais sejam:

- I) Resina Poliuretana Alifática (PA): formulada à base de resina poliuretana alifática em combinação com resina poliéster modificada.
- II) Resina Poliuretana Acrílica (AC): formulada à base de resina acrílica hidroxilada.

Ambas as resinas pertencem ao grupo 5 na classificação descrita no item 2.2.2, sendo o agente de cura um poliisocianato alifático.

A Tabela 3.1 descreve os 14 sistemas estudados, designando para cada um: a nomenclatura adotada neste trabalho, o veículo, o tipo de pigmento e a respectiva concentração.

Tabela 3.1 Descrição dos materiais fornecidos.

<b>Nome do Sistema</b>	<b>Veículo</b>	<b>Pigmento</b>	<b>Concentração de Pigmento (%)</b>
PA-00	Resina Poliuretana Alifática (PA)	—	0
PA-05V	Resina Poliuretana Alifática (PA)	Óxido de ferro vermelho (OFV)	05
PA-10V	Resina Poliuretana Alifática (PA)	Óxido de ferro vermelho (OFV)	10
PA-15V	Resina Poliuretana Alifática (PA)	Óxido de ferro vermelho (OFV)	15
PA-35V	Resina Poliuretana Alifática (PA)	Óxido de ferro vermelho (OFV)	35
PA-05M	Resina Poliuretana Alifática (PA)	Óxido de ferro micáceo (OFM)	05
PA-35M	Resina Poliuretana Alifática (PA)	Óxido de ferro micáceo (OFM)	35
PC-00	Resina Poliuretana Acrílica (AC)	—	0
PC-05V	Resina Poliuretana Acrílica (AC)	Óxido de ferro vermelho (OFV)	05
PC-10V	Resina Poliuretana Acrílica (AC)	Óxido de ferro vermelho (OFV)	10
PC-15V	Resina Poliuretana Acrílica (AC)	Óxido de ferro vermelho (OFV)	15
PC-35V	Resina Poliuretana Acrílica (AC)	Óxido de ferro vermelho (OFV)	35
PC-05M	Resina Poliuretana Acrílica (AC)	Óxido de ferro micáceo (OFM)	05

PC-35M	Resina Poliuretana Acrílica (AC)	Óxido de ferro micáceo (OFM)	35
--------	-------------------------------------	---------------------------------	----

\*Os sistemas convencionais à base de óxido de ferro em geral apresentam concentração da ordem de 35%.

### 3.2 Preparação das amostras

Para se obter filmes livres dos diferentes sistemas, as tintas previamente homogeneizadas, são submetidas a um espalhamento (*casting*) (Figura 3.1) sobre um papel antiaderente, fixado sobre uma placa de vidro. O *casting* é feito com o auxílio de um extensor de 600  $\mu\text{m}$  (Figura 3.2).

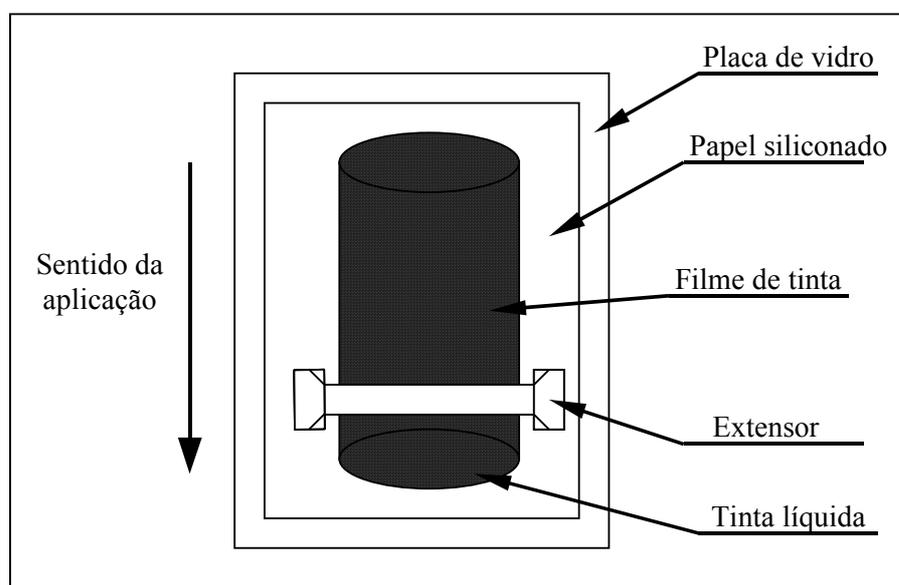


Figura 3.1 Esquema do espalhamento (*casting*).

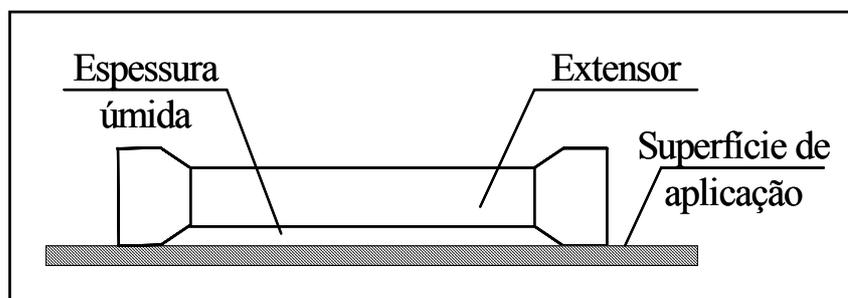


Figura 3.2 Esquema de um extensor utilizado no *casting*.

Em seguida ao espalhamento, o sistema vidro-papel-tinta é mantido em uma sala termostatzada a 30°C, com umidade relativa de 50%, durante 10 dias. Após esse período, os filmes são destacados do papel siliconado, colocados em molduras de cartolina (Figura 3.3a), e estas são suspensas em um “varal” (Figura 3.3b), ainda sob umidade relativa de 50% e à 30°C, para que ocorra a cura total dos filmes, que permanecem nestas condições até o momento da utilização.

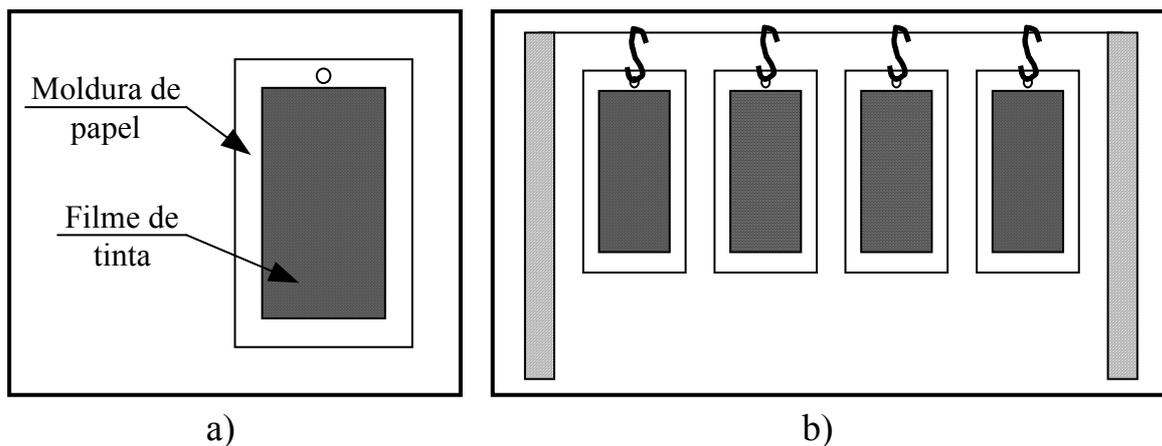


Figura 3.3: Representação do armazenamento dos filmes de tinta: a) moldura de papel; b) “varal” de secagem.

### 3.3 Caracterização Físico-Química dos materiais

#### 3.3.1 Análise Térmica

As resinas puras foram submetidas a ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a fim de se determinar a temperatura de transição vítrea, e os demais sistemas foram submetidos a ensaios de Termogravimetria (TGA), para se obter a quantidade de sólidos contida em cada sistema.

As análises de DSC foram realizadas utilizando um detector tipo TA Instruments Diferencial Scanning Calorimeter, DSC 2010 com uma resolução calorimétrica 1 $\mu$ W (r.m.s), precisão de 1% (baseado na determinação dos

pontos de fusão de padrões de IN, Sn e Pb) e ruído da linha base  $0,5\mu\text{W}$  (r.m.s). Foi utilizado um “porta amostra” de alumínio tampado, atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de  $75\text{ mL min}^{-1}$ . As massas utilizadas foram aproximadamente  $7,5\text{ mg}$  para cada resina, cortadas em forma de disco, as quais foram submetidas às condições acima e utilizada uma razão de aquecimento de  $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , numa faixa de  $-100$  a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ .

Na análise Termogravimétrica foi utilizado o seguinte aparelho: TA Instruments TGA 2050 Du Pont, com faixa de temperatura ambiente a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , trabalhando com uma sensibilidade de  $0,2\text{ }\mu\text{g}$ . Foi utilizado nitrogênio como gás de purga, a uma vazão de  $100\text{ mL min}^{-1}$ , sendo  $90\text{ mL min}^{-1}$  para o forno e  $10\text{ mL min}^{-1}$  para a balança. As massa utilizadas foram de aproximadamente  $20\text{ mg}$  para cada sistema.

### 3.3.2 Difração de Raios-X

Para o ensaio de difração de Raios-X, foram escolhidos quatro sistemas, quais sejam: PA-35V, PA-35M, PC-35V e PC-35M, os quais foram submetidos à queima em mufla. Após a queima, os resíduos foram recolhidos e submetidos ao ensaio de difração de Raios-X.

Os corpos de prova dos quatro sistemas selecionados, pesando cada um aproximadamente  $200\text{ mg}$ , foram cortados em pedaços com área aproximada de cerca de  $9\text{ mm}^2$ , e armazenados em cadinhos de porcelana, os quais foram colocados em seguida na mufla.

A mufla utilizada é do tipo da marca EDG, modelo EDG 3000. A temperatura da mufla foi ajustada para  $200^\circ\text{C}$ , temperatura na qual as amostras permaneceram durante 10 minutos; logo em seguida, a mufla foi reajustada para  $500^\circ\text{C}$ , permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos. O resfriamento foi gradual, onde a temperatura foi reduzida a uma taxa de  $100^\circ\text{C h}^{-1}$  até a temperatura ambiente.

Após resfriamento os cadinhos foram removidos, os resíduos foram armazenados em envelopes plásticos e submetidos à análise de difração de Raios-X. Os ensaios de difração de Raios-X foram realizados no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, LIEC, da Universidade Federal de São Carlos, em um aparelho RIGAKU, modelo Dmax 2500PC,  $K\alpha$  Cu, com monocromador de grafita e anodo rotatório,  $2\theta$ : 5 a  $35^\circ$ , velocidade de varredura de  $6^\circ \text{ s}^{-1}$ , voltagem de 40 kV e corrente de 150 mA.

### 3.3.3 Microscopia

Foram realizadas análises morfológicas via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para ambos os sistemas AC e PA em todas as concentrações de óxido de ferro vermelho e óxido de ferro micáceo, novos e após envelhecimento.

Foram observadas imagens da face lateral após fratura criogênica para os filmes novos, e da superfície dos filmes novos e dos envelhecidos, em um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss DSM-940A - Oxford Instruments, com tensão de 15 kV e ampliações de 200 a 3000 vezes.

Também foram realizadas análises de Microscopia de Força Atômica, em amostras do sistema AC-35V e do sistema PA-35V novos e envelhecidos, a fim de se verificar com maior precisão o efeito do envelhecimento por radiação UV. O equipamento utilizado foi um Nanoscope IIIa, da DIGITAL Instruments, no modo não-contato (*tapping*), para áreas com seção quadrada de  $2500 \mu \text{ m}^2$ . Essa análise fornece a rugosidade média da amostra, bem como imagens em 3D da superfície.

Ambas as análises de microscopia (MEV e MFA) foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Cerâmica e Eletroquímica, LIEC, da Universidade Federal de São Carlos.

### 3.4 Metodologia de estudo para filmes livres

#### 3.4.1 Transporte de água

O transporte de água é realizado sob condição de gradiente de atividade unitária da água, em todos os sistemas de tinta estudados, cujas amostras de filme livre possuem espessura individual de 130 a 200  $\mu\text{m}$ .

O ensaio de transporte de água obedece à norma ASTM E96-80, que consiste em um sistema composto por um copo de *Payne* montado conforme a figura 10 para cada um dos sistemas de tinta, mantido em um dessecador contendo pentóxido de fósforo (Figura 3.4). O sistema é mantido a 30°C e umidade relativa de 50%. Os copos de *Payne* são pesados, em média, a cada 4 horas, durante um período de aproximadamente 10 dias.

Este ensaio é feito no mínimo em duplicatas, ou seja, com dois copos para cada amostra, a fim de se obter repetibilidade nas medidas de fluxo.

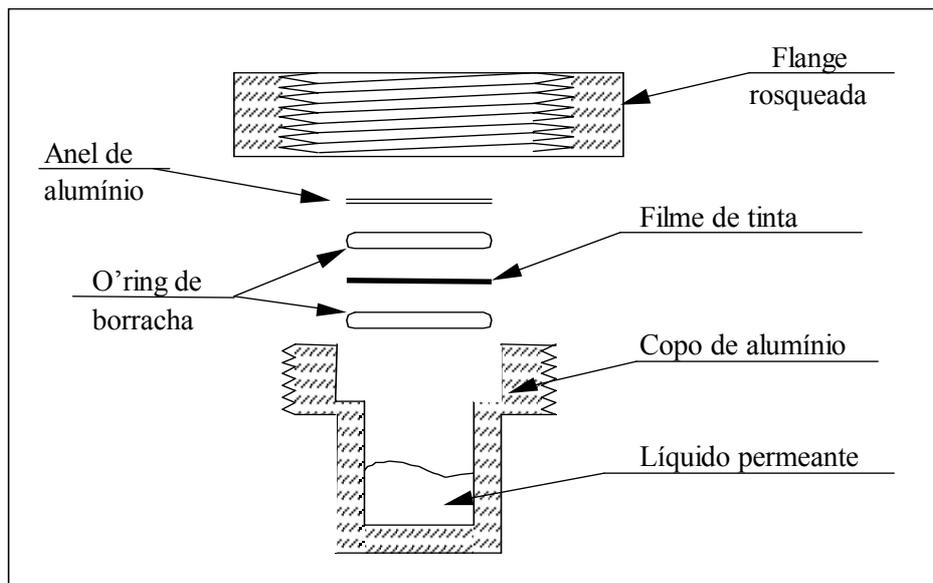


Figura 3.4 Esquema de um copo de *Payne*.

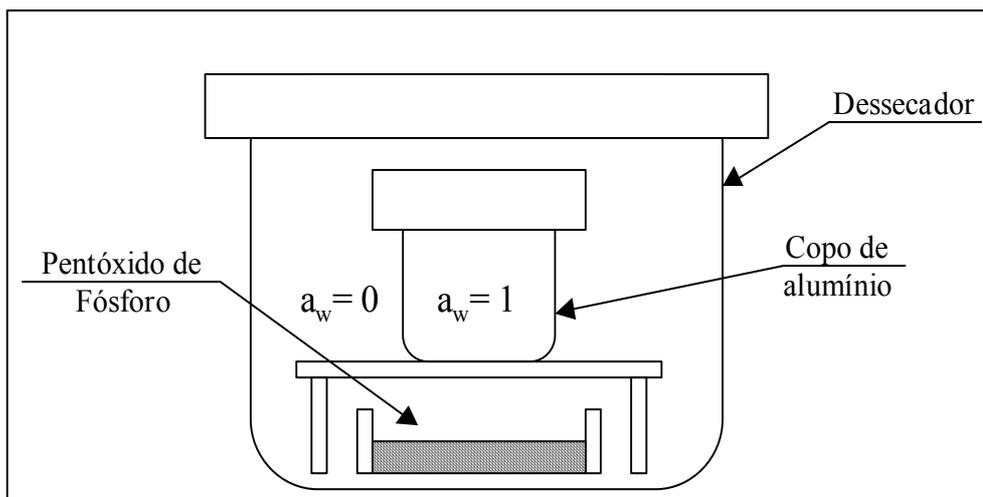


Figura 3.5 Sistema usado no ensaio de permeação.

Uma vez obtidos os dados experimentais de tempo e variação de massa, representa-se graficamente a variação de massa em gramas,  $\Delta m$ , em função do tempo em horas. Em seguida, faz-se a regressão linear dos pontos experimentais e o fluxo ( $J$ ) é obtido pela inclinação da reta obtida, como exemplifica a Figura 3.6.

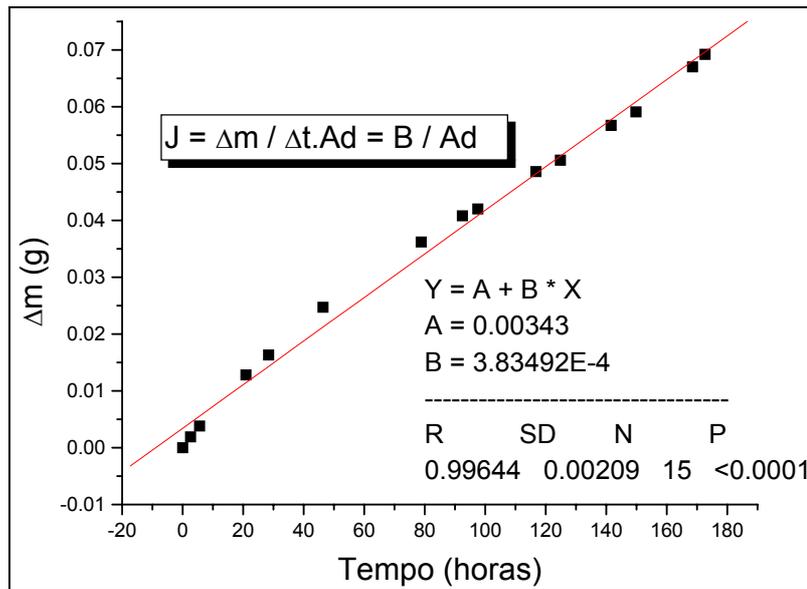


Figura 3.6 Exemplo de obtenção de fluxo (sistema PA-05V).

As medidas de fluxo foram feitas à temperatura de 30° C em condições isopiésticas onde o gradiente de pressão é constante e unitário, isto é, se a pressão de vapor da água no exterior do copo é igual a zero, devido ao P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, então o gradiente de pressão de vapor de água total é igual à pressão de vapor de água no interior do copo. Então:

$$\Delta P_v (\text{água}) = P_v (\text{água, interior}) - P_v (\text{água, exterior}) = P_v (\text{água, interior})$$

onde:  $P_v (\text{água, exterior}) = 0$ , devido ao secante P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

O fluxo de água através do filme polimérico no copo de *Payne* é dado por:

$$J_i = \frac{\Delta m}{\Delta t \cdot Ad} \quad (3.1)$$

onde  $\Delta m$  é variação da massa no interior do copo,  $\Delta t$  a variação no tempo e  $Ad$  a área geométrica através da qual ocorre a permeação, que é constante para todas as amostras e é igual a 3,14 cm<sup>2</sup>.

A concentração  $C_1$  na equação 2.25 é dada por:

$$C = P_v(T) / RT \quad (3.2)$$

onde  $P_v(T)$  é a pressão de vapor da água no interior do copo de *Payne*, na temperatura do experimento,  $R$  é a constante dos gases e  $T$  a temperatura.

Combinando as equações (2.25), (3.1) e (3.2), a permeabilidade  $P$  da água através do filme polimérico no copo de *Payne* pode ser escrita como:

$$P = \frac{J_i \cdot l \cdot R \cdot T}{P_v(T)} \quad (3.3)$$

onde  $l$  é a espessura da amostra e  $P_v(T) = 23.8$  mmHg para  $T = 25^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Sorção de água

O ensaio de sorção de água foi realizado nos 14 sistemas separadamente. A metodologia para realização deste ensaio consta na imersão em água pura ( $a_w=1$ ) das amostras previamente secas sob vácuo, a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  na presença de pentóxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), por um período mínimo de 72 horas.

Foi realizado o acompanhamento temporal da quantidade de água sorvida, até que se atinja o equilíbrio, através de análise de termogravimetria (TGA).

Preparou-se dois corpos de prova, com área total de  $4\text{ cm}^2$  cada um, a partir dos filmes livres de cada um dos 14 sistemas. Os 28 corpos de prova foram mantidos sob vácuo em um dessecador, e este conjunto permaneceu em uma estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 60 dias, para que ocorresse a secagem total das amostras.

Através da análise de DSC realizada para cada resina, foi possível determinar a temperatura de transição vítrea para os materiais, conforme será apresentado nos item correspondente aos resultados e discussões, e conseqüentemente, escolher uma faixa de temperatura adequada para a realização da secagem das amostras. Assim, tendo em vista que a faixa de temperatura de transição vítrea obtida para as resinas foi de  $25$  a  $65^\circ\text{C}$  em ambas, a temperatura para a secagem foi de  $50^\circ\text{C}$ , a fim de promover boa

mobilidade às cadeias poliméricas das resinas, facilitando a saída de água e resquícios de material volátil, que não foram eliminados durante a cura, sem alterar a história de processamento.

Durante a secagem, as amostras eram pesadas a cada 48 horas, até que atingissem uma massa constante. A Figura 3.7 mostra a representação gráfica da variação da massa em função do tempo para um dos sistemas estudados, durante sua secagem. O tempo necessário para a secagem das amostras foi entre 50 a 70 dias.

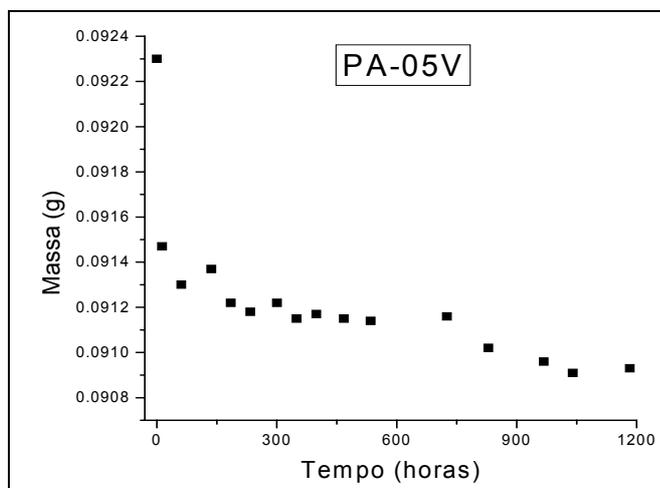


Figura 3.7 Exemplo de obtenção da variação da massa com o tempo, durante o ensaio de secagem. Sistema PA-05V.

Após atingirem uma massa constante, as amostras foram armazenadas em recipientes contendo água pura, para que o processo de sorção ocorresse.

As massas foram acompanhadas a cada 4 horas nas primeiras 16 horas e após esse período, a cada 12 horas aproximadamente. As pesagens foram realizadas até que as amostras atingissem a massa no equilíbrio, como mostra a Figura 3.8.

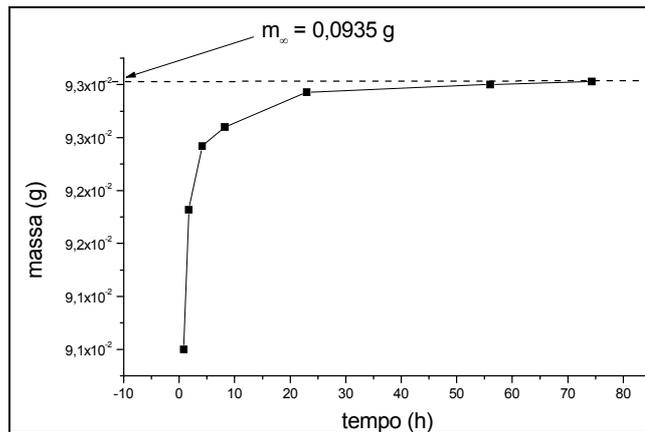


Figura 3.8 Variação da massa de água absorvida em função do tempo para uma amostra do sistema PA-05V, indicando a massa no equilíbrio,  $m_{\infty}$ .

A partir do coeficiente angular B do logaritmo da derivada de  $\Delta m \times \Delta t$ , isto é,  $B = \partial \log(\Delta m / \Delta t) / \partial t$ , é possível calcular o coeficiente de difusão  $D_i$ , em  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ , segundo a equação 2.29, que pode ser reescrita como:

$$D_i = \frac{B \cdot l^2}{-4,283} \quad (3.4)$$

Ainda, com o valor de  $D_i$  e P para cada sistema, é possível calcular a respectiva solubilidade, S ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{mmHg}^{-1}$ ), através da relação a seguir [23]:

$$S = \frac{P}{D_i} \quad (3.5)$$

O coeficiente de solubilidade também pode ser estimado a partir das seguintes relações [23]:

$$S_p = \frac{\text{massa de água sorvida}}{P_v \cdot V_p} \quad (3.6)$$

$$S_b = \frac{\text{massa de água sorvida}}{P_v \cdot V_b} \quad (3.7)$$

e é definido como coeficiente de solubilidade relativo ao volume de pigmento ( $V_p$ ) ou ao volume de veículo ( $V_b$ ), sendo  $P_v$  a pressão de vapor da água em mmHg.

O volume  $V_b$  relativo à componente matriz pode ser calculado para todas as faixas de concentração de sólido a partir da relação:

$$\lambda_p = \frac{V_p}{V_p + V_b} \quad (3.8)$$

onde  $\lambda_p$  é a fração em volume de pigmento, e  $V_p$  é obtido a partir da densidade do pigmento.

Após a realização do ensaio de sorção via gravimetria, as amostras foram submetidas a ensaios de TGA, a fim de se determinar a quantidade de água contida e assim, comparar os resultados com aqueles obtidos via gravimetria. Os ensaios foram realizados nas mesmas condições descritas no item 3.3.1, logo após as amostras atingirem uma massa constante durante o ensaio de gravimetria. A partir das curvas de TGA foi possível a determinação da quantidade de água contida em cada sistema, como mostra a Figura 3.9.

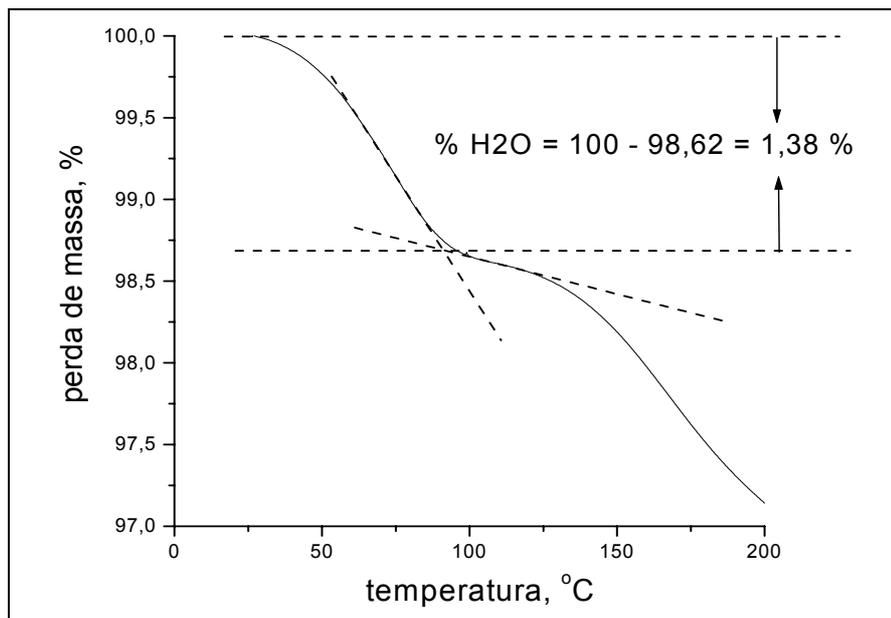


Figura 3.9: Exemplo de obtenção da porcentagem de água absorvida em um gráfico de TGA.

### 3.4.3 Transporte de íons

Este ensaio de transporte iônico é realizado em uma cela apropriada (Figura 3.10) utilizando-se um eletrólito NaCl 3.5% e água bidestilada deionizada ( $k = 1 \mu\text{S}$ ). A cela é mantida a temperatura de 25°C em todos os experimentos, com o auxílio de uma camisa termostatizada.

O ensaio foi realizado em todos os sistemas de tinta estudados, com espessura individual média de 150  $\mu\text{m}$ . Os filmes previamente cortados já no tamanho da cela serão acondicionados em água, por um período mínimo de 10 dias, antes de serem submetidos ao transporte iônico. O objetivo é que o ensaio de transporte iônico seja realizado após que todas as amostras já contenham uma quantidade de água correspondente ao equilíbrio.

A concentração de eletrólito é monitorada no compartimento da célula preenchido com água, com o auxílio de um condutímetro MICRONAL B330. Para a conversão da condutividade em concentração utiliza-se um curvo padrão cuja equação de correlação, para o eletrodo de platina com  $l/A = 1.027$ ,

é dada por: Um típico resultado de transporte iônico, dado em condutividade em função do tempo, é mostra na Figura 3.11.

$$\log K = 4,82327 + 0,86438 * \log C \quad (3.9)$$

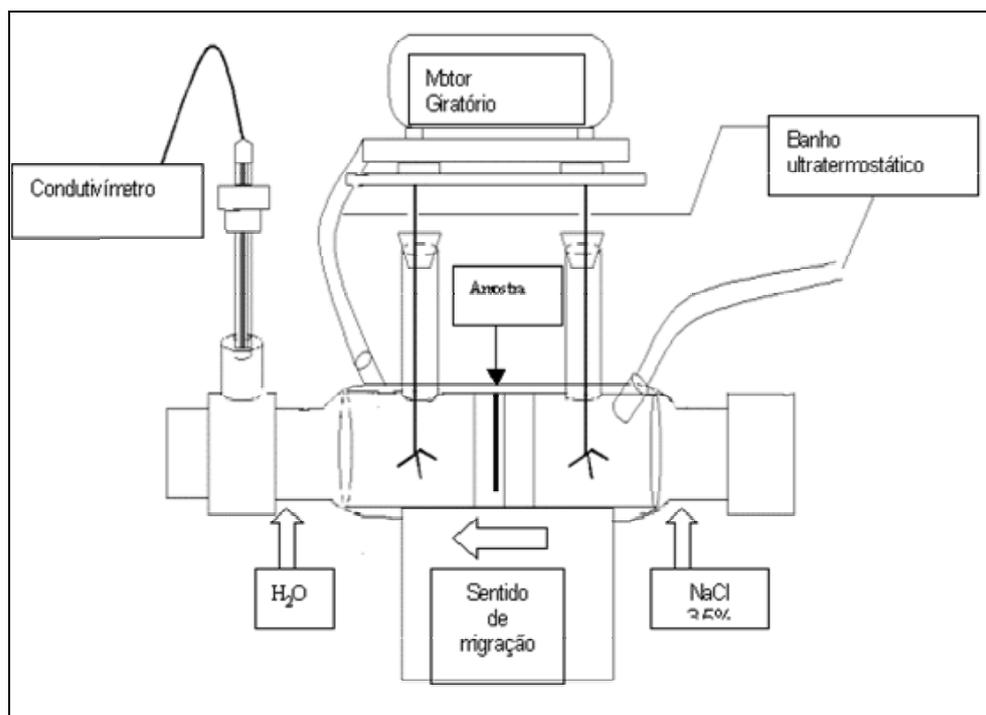


Figura 3.10: Sistema de ensaio de permeação

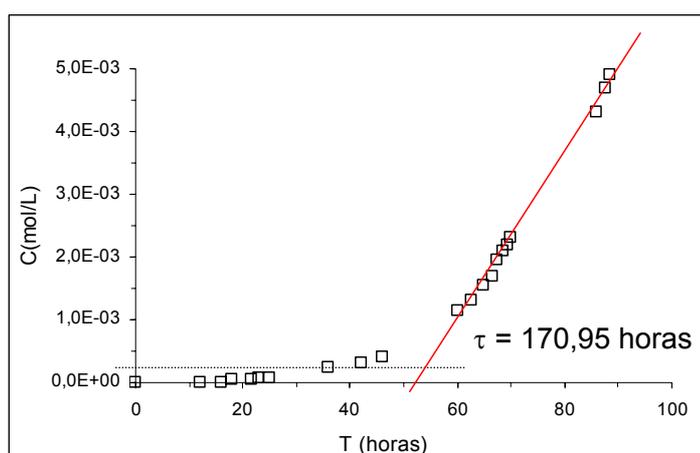


Figura 3.11 Gráfico típico de permeação iônica mostrando a região no estado estacionário (Sistema PA-05V).

Da região linear do gráfico é determinado o fluxo de íons com auxílio da relação (2.45), que pode ser reescrita como:

$$J_{ions} = \frac{B}{A_d} \quad (3.10)$$

Onde B = inclinação da reta, ou seja  $B = \Delta C / \Delta t$ .

A partir da equação (2.46) pode-se determinar a permeabilidade iônica. Substituindo-se (3.10) em (2.46), tem-se:

$$P_{ions} = \frac{B \cdot h}{A_d \cdot \Delta C} \quad (3.11)$$

Para que  $P_{ions}$  seja expressa em unidades de  $[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$ , a equação (3.11) pode ser reescrita como:

$$P_{ions} = \frac{\Delta C}{\Delta t} h \left( \frac{M \cdot V_{cela}}{A_d \cdot 3600} \right) \quad (3.12)$$

Na equação 3.12 M é a massa molecular do sal utilizado, que no caso, é o NaCl, sendo o valor de M igual a 58,44 g mol<sup>-1</sup>. O valor de  $V_{cela}$  corresponde ao volume do compartimento da cela de transporte iônico onde a condutividade é medida. Para todos os ensaios este volume foi de 100 ml.  $A_d$  é a área da amostra através da qual ocorre a difusão iônica, sendo para todos os ensaios igual a 2,011 cm<sup>2</sup>.

O coeficiente de difusão  $D_{ions}$  pode ser obtido a partir da relação abaixo:

$$D_{ions} = h^2 / (6 \cdot \tau) \quad (3.13)$$

Na equação (3.13),  $\tau$  é o tempo para estabelecimento do transporte em regime estacionário de difusão, também chamado de *time-lag*.

#### 3.4.4 Envelhecimento UV

A fim de simular um envelhecimento por radiação UV natural, foi realizado um envelhecimento acelerado em uma câmara apropriada, por 300 horas em cada um dos sistemas. A lâmpada UV empregada é do tipo vapor de mercúrio da marca GERMITEC, modelo G10T5172L ultrapura, com comprimento de onda na ordem de 290 nm e 30 Watts de potência.

Foram cortados dois corpos de prova de cada sistema com área de 3,14 cm<sup>2</sup>, correspondente ao tamanho dos copos de *Payne*, para serem envelhecidos. Os corpos de prova foram posicionados na câmara de envelhecimento a 15 cm da lâmpada, e permaneceram nestas condições por 300 horas.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização das amostras

#### 4.1.1 Análise Térmica

Amostras das resinas puras foram submetidas a ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), para a obtenção da temperatura de transição vítrea, nas condições descritas no item 3.3.1. Foram realizadas duas varreduras em cada amostra, a fim de eliminar ao máximo a presença de voláteis, e assim, obter um resultado mais preciso das transições que ocorrem nas resinas durante o aquecimento.

As curvas de DSC encontradas são apresentadas na figuras 4.1 e 4.2, indicando as respectivas regiões de transição vítrea. Os valores encontrados foram utilizados no ensaio de sorção via gravimetria.

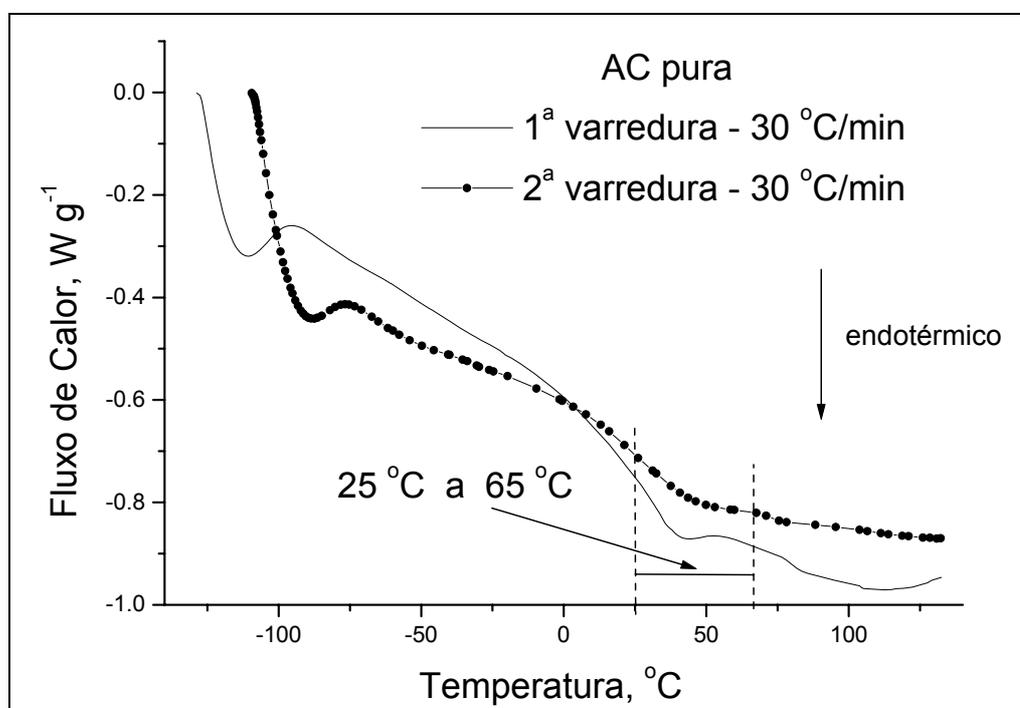


Figura 4.1 Curva DSC, 1ª e 2ª varredura para a resina AC pura.

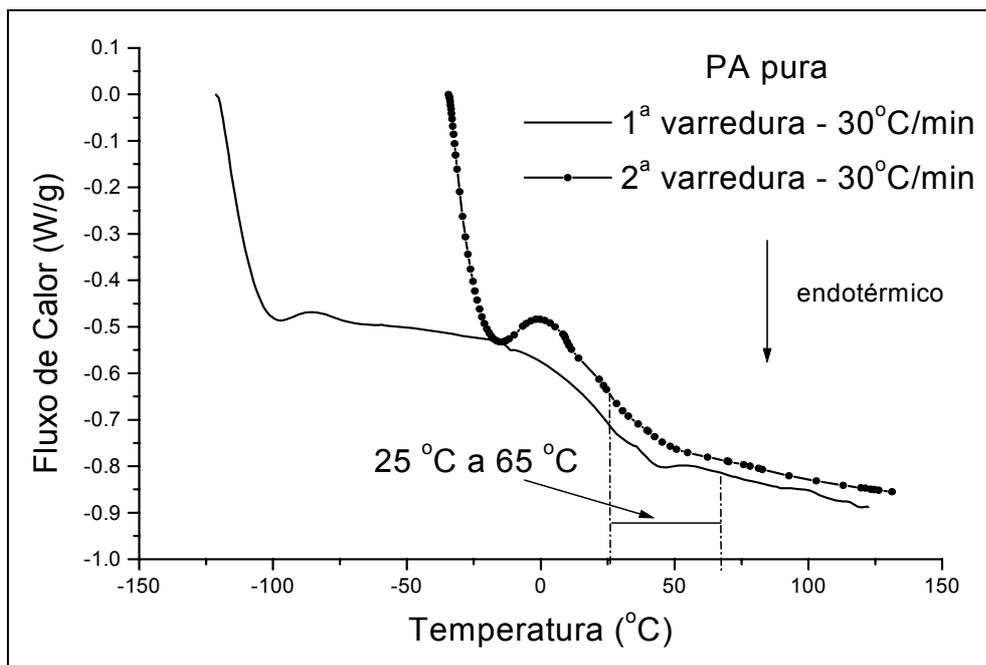


Figura 4.2 Curva DSC, 1ª e 2ª varredura para a resina PA pura.

Ensaio de termogravimetria (TG) foram realizados para todos os sistemas estudados, a fim de se obter a quantidade real de sólidos contida em cada sistema. Um exemplo de obtenção desta porcentagem é mostrado na Figura 4.3. Os gráficos encontram-se no Apêndice A, e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.1.

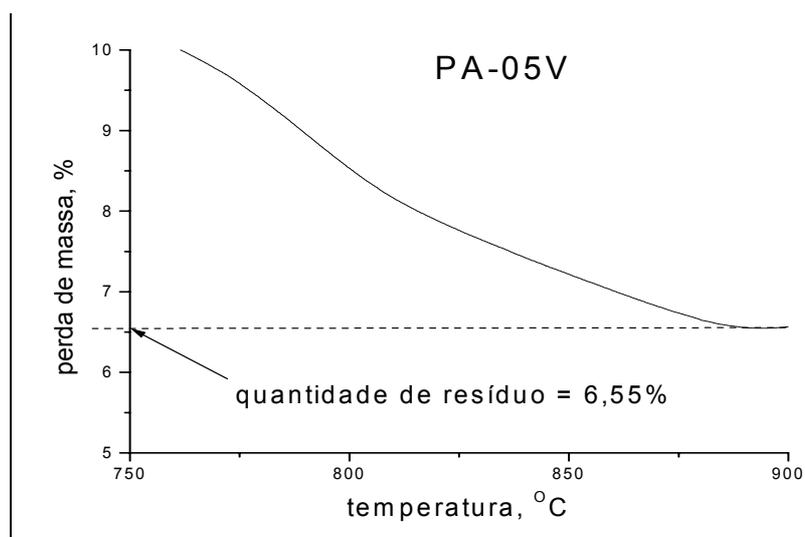


Figura 4.3 Exemplo de obtenção da porcentagem de resíduo via TG. Sistema PA-05V.

Tabela 4.1 Porcentagem de sólidos encontrada para cada sistema via TGA.

SISTEMA	% de SÓLIDOS	% ESPECIFICADA DE PIGMENTO	DIFERENÇA
PA-05V	6,55	5	1,55
PA-10V	13,53	10	3,53
PA-15V	21,13	15	6,13
PA-35V	47,15	35	12,15
PA-05M	6,20	5	1.2
PA-35M	38,82	35	3.82
PC-05V	6,80	5	1,8
PC-10V	12,39	10	2,39
PC-15V	20,75	15	5,75
PC-35V	46,0	35	11
PC-05M	6,45	5	1,45
PC-35M	41,52	35	6,52

Como resultado de informações fornecidas pelo fabricante das tintas utilizadas de que foram utilizados agentes antisedimentantes na formulação dos sistemas, a possível explicação para a diferença encontrada entre a porcentagem de óxido de ferro especificada e a porcentagem de sólido obtida via TG é relativa a estes agentes utilizados. Esta hipótese foi confirmada através de difração de Raios-X, conforme será discutido no item seguinte.

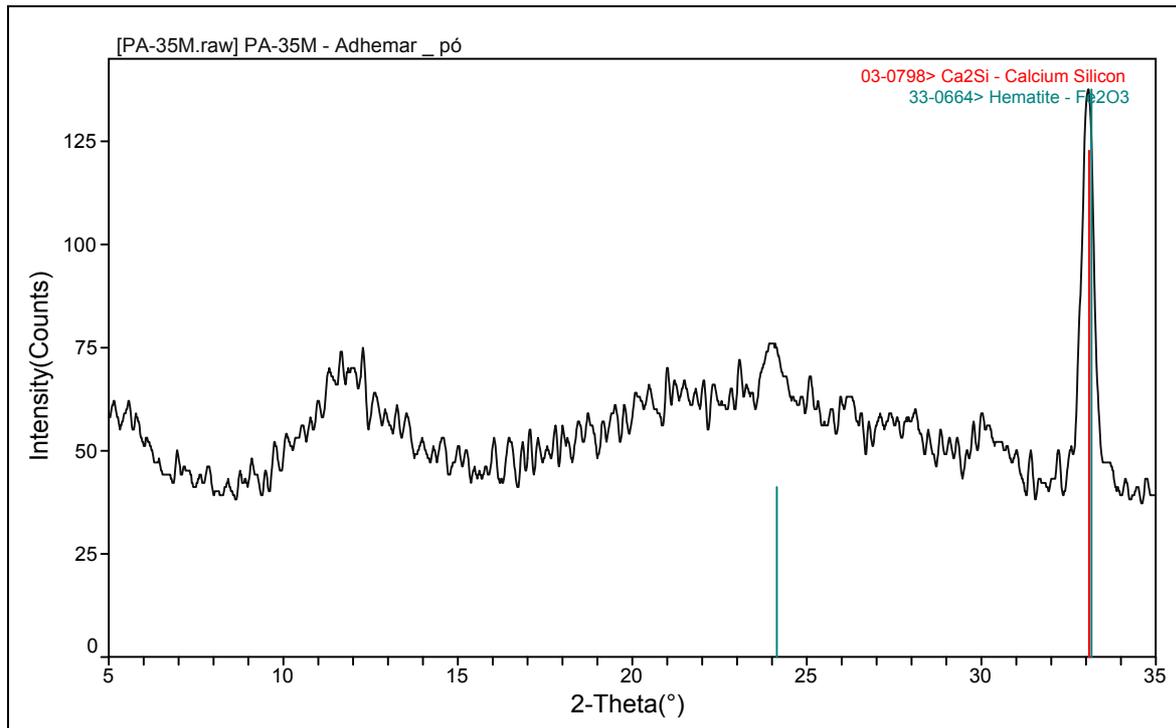
As diferenças observadas sugerem que é possível, além do constatado (presença do antisedimentante), existirem outros aditivos inorgânicos e/ou orgânicos.

#### 4.1.2 Difração de Raios-X

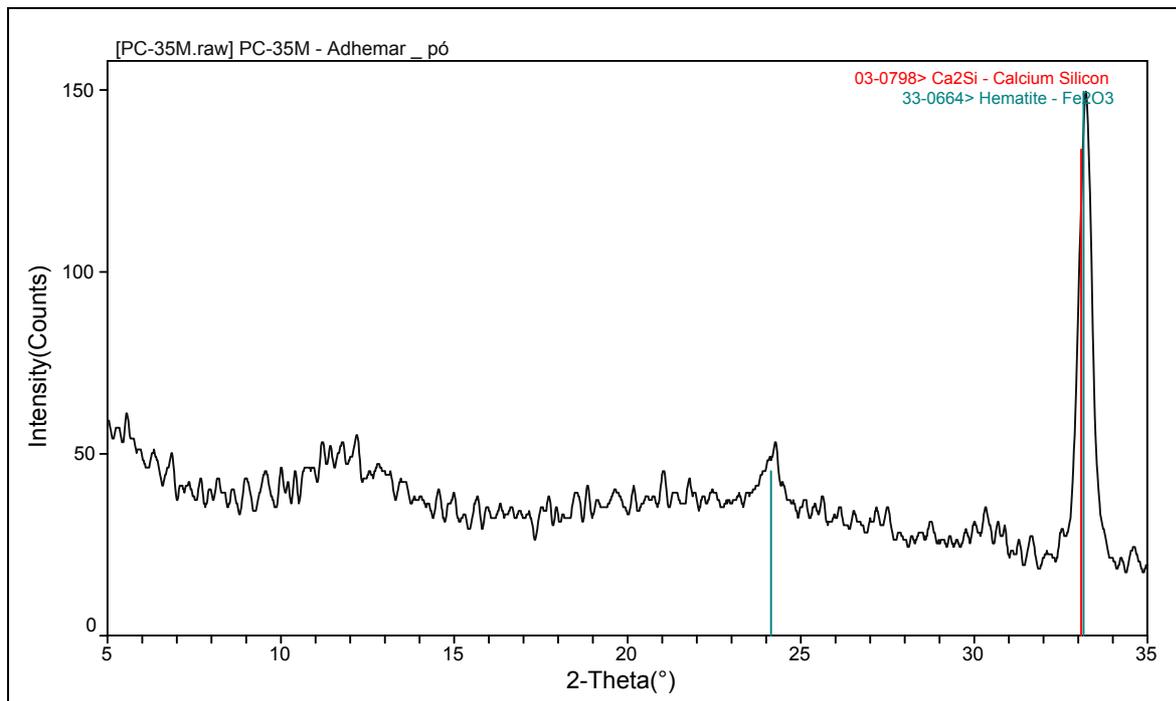
Foram selecionados quatro sistemas para a análise de difração de Raios-X, quais sejam PA-35V, PA-35M, AC-35V e AC-35M, que foram previamente submetidas à queima, como descrito no item 3.3.2. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.4 e 4.5.

Os resultados revelaram não apenas a presença de óxido de ferro, como era o esperado, mas também a presença de silicato de cálcio, representado pelo pico em vermelho. Este resultado, paralelamente aos resultados obtidos através das análises de TG, indica a presença de aditivos nos sistemas utilizados, no caso, aditivos antisedimentantes, fato que também pôde ser confirmado com o fabricante das amostras estudadas, BRASILUX TINTAS.

Neste sentido, as formulações originais (5%, 10%, 15% e 35%) de óxido de ferro estão corretas, uma vez que nas porcentagens de sólido obtidas via TGA, estão incluídas as quantidades de aditivos adicionadas nos sistemas para estas concentrações.

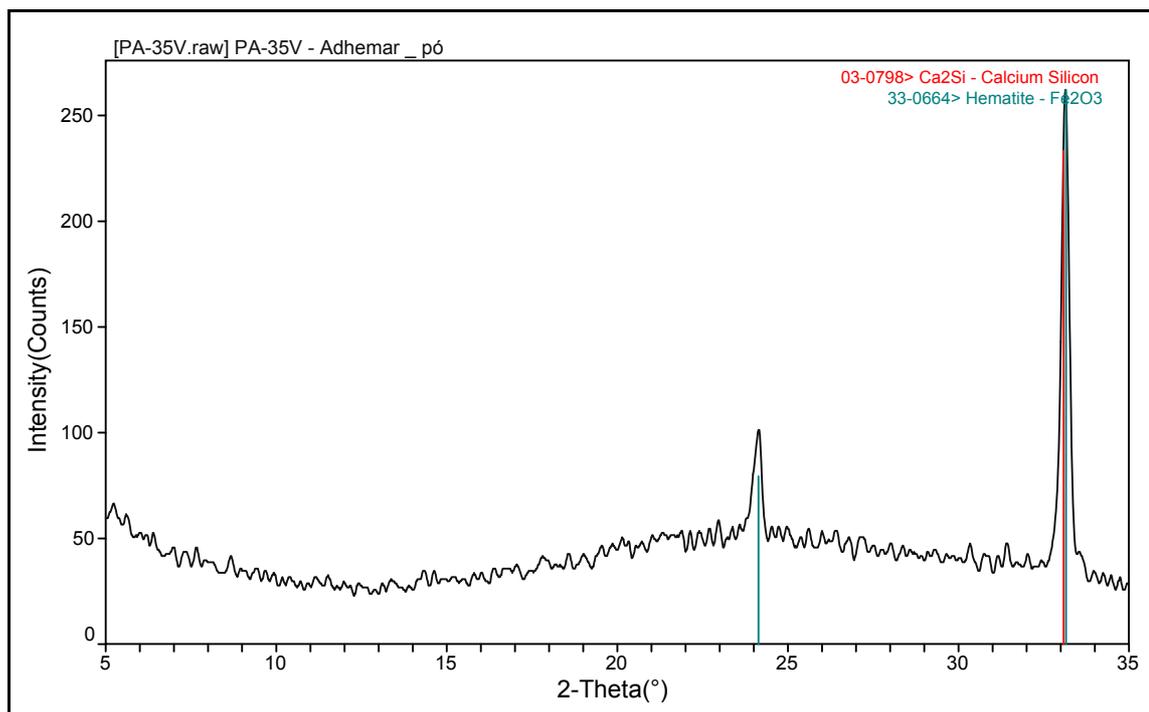


(a)

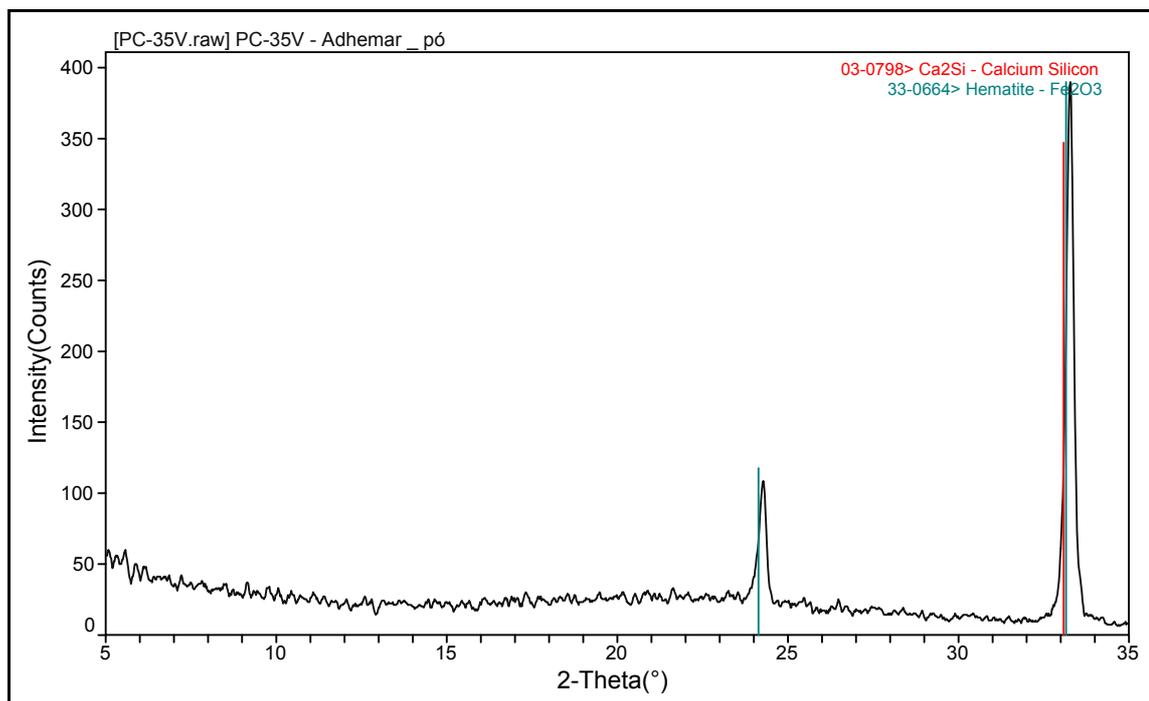


(b)

Figura 4.4 Difração de Raios-X para o resíduo dos sistemas PA-35M e PC-35M.



(a)



(b)

Figura 4.5 Difração de Raios-X para o resíduo dos sistemas PA-35V e PC-35V.

## 4.2 Transporte de água

Os resultados de transporte de água foram analisados através dos dados de permeabilidade para todos os sistemas estudados, novos e envelhecidos, segundo metodologias descritas no item 3.4.1. Também foi utilizado o modelo descrito no item 2.6.2 para analisar os resultados de permeabilidade.

Um resultado típico do transporte de água para o sistema PU alifática/óxido de ferro (PA-OF) é apresentado na Figura 4.6.

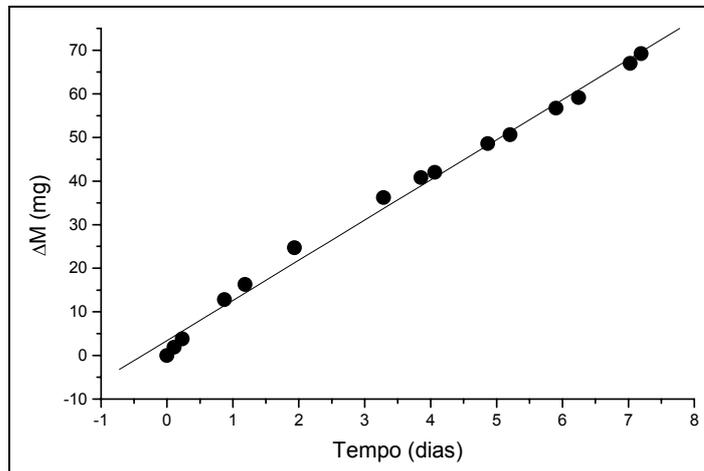
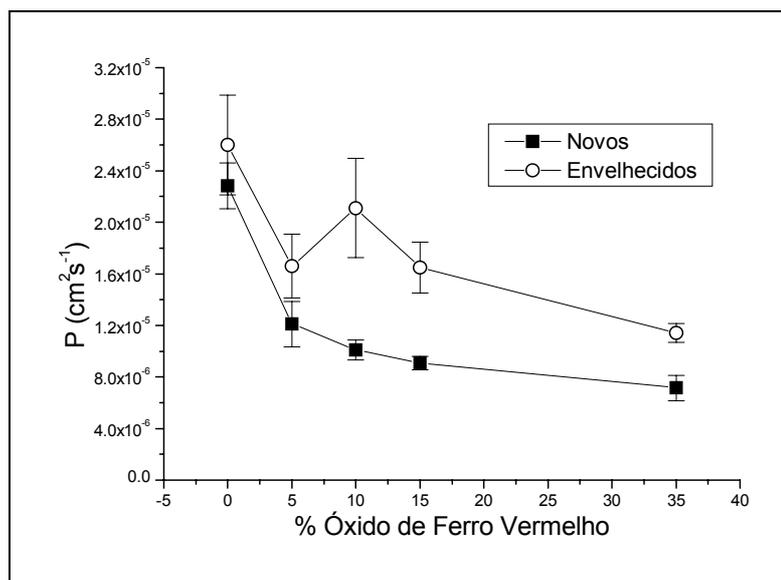
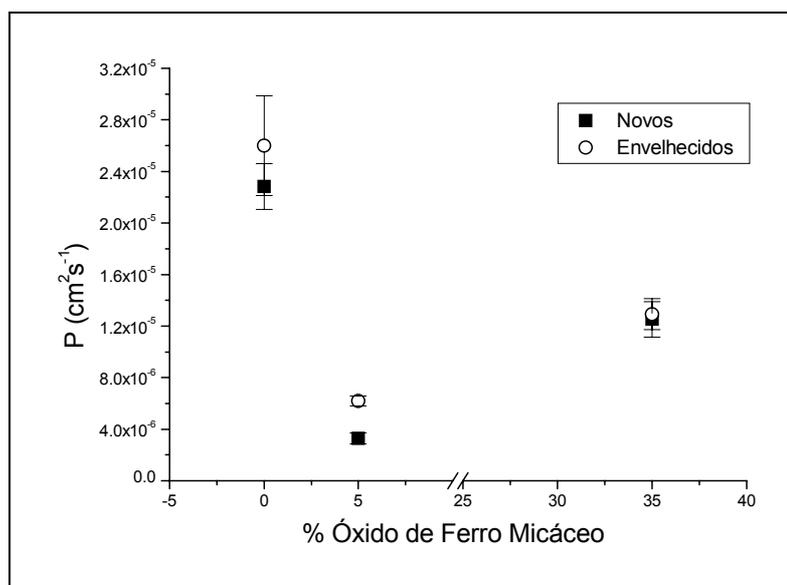


Figura 4.6 Exemplo de obtenção do fluxo de água através do sistema PA-5V (PU alifática com 5% de OFV). A linha em vermelho representa a regressão linear dos pontos, cuja inclinação corresponde a  $J_{xA}$ .

A partir da equação 3.3, descrita no item 3.4.1, calculou-se as permeabilidades para cada um dos sete sistemas. As permeabilidades obtidas estão representadas nas Figuras 4.7a e 4.7b em função da concentração de OFV e OFM.



(a)



(b)

Figura 4.7 Permeabilidade da água em função da concentração de óxido de ferro: a) sistemas PA/OFV, e b) sistemas PA/OFM.

Os resultados de transporte de água como variação da massa em função do tempo estão nos Apêndices B e C. Tanto nos sistemas novos como nos envelhecidos, os resultados mostraram uma diminuição da permeabilidade em relação à resina pura. No entanto, algumas observações específicas devem ser assinaladas, comparando-se os dois pigmentos. No caso do sistema com

OFM, considerando-se que no estudo utilizou-se apenas as concentrações de 5% e 35%, observa-se um acentuado aumento na permeabilidade a 35%, comparativamente àquela obtida a 5%, sendo também neste caso, ambos os valores menores que o da resina pura.

Os valores de permeabilidade do sistema com 35% de OFM (PA-35M), antes e após envelhecimento, são maiores que os encontrados na mesma concentração, porém com OFV (PA-35V). No entanto, para a concentração de 5%, o sistema com PA-05M apresenta valores menores de permeabilidade ( $3,29 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ) como comparação numérica à permeabilidade do sistema PA-05V ( $1,21 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ ).

O fato de se ter encontrado um valor de permeabilidade maior para o sistema com OFM na concentração de 35%, em relação ao sistema com OFV na mesma concentração, pode ser um indicativo de que tanto a molhabilidade como a dispersão e distribuição de OFV sejam melhores do que aquelas do OFM na resina PU alifática.

É interessante observar que para toda a faixa de concentrações de óxido de ferro estudadas, o aumento das permeabilidades após envelhecimento com radiação UV é muito mais pronunciado nos sistemas contendo OFV. Este fato corrobora a maior eficiência em proteção à radiação UV, principalmente o espalhamento dos raios, quando se utiliza pigmentos com geometria do tipo escamas, como é o caso do OFM, comparativamente à forma acicular do OFV.

De maneira análoga, a mesma análise pode ser feita para a resina AC, cujo comportamento típico de transporte de água está representado na Figura 4.8.

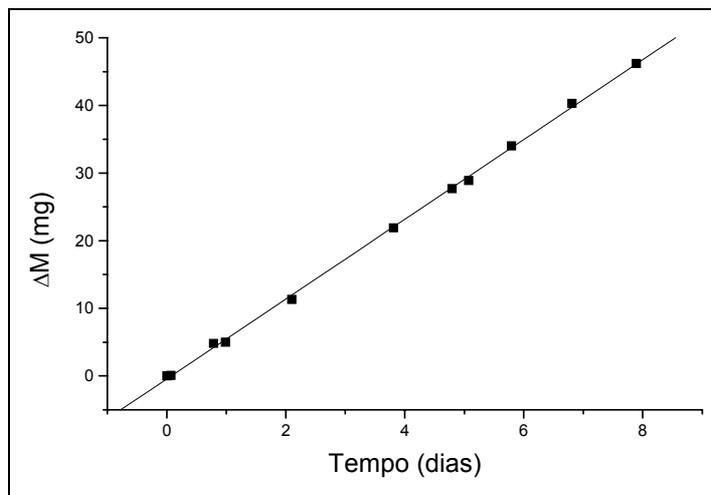
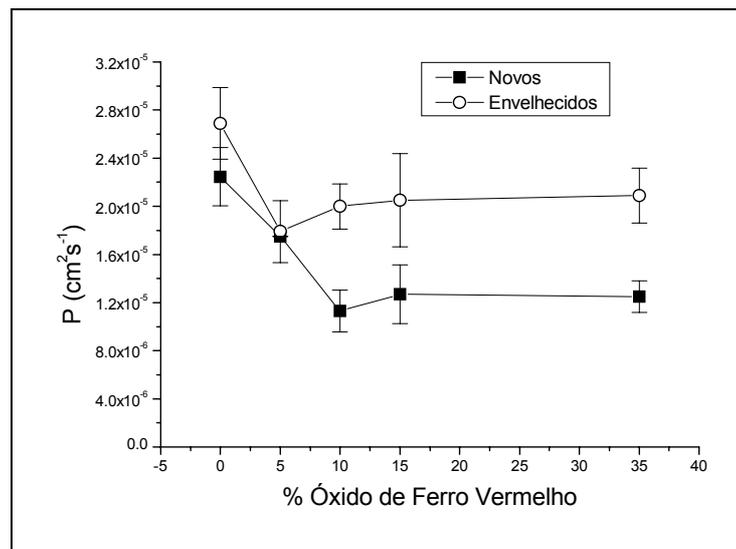
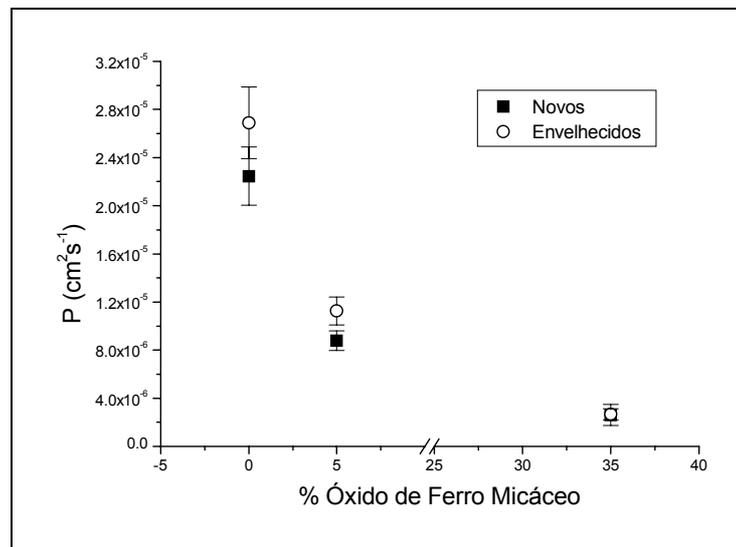


Figura 4.8 Transporte de água para sistema PU acrílica/OFV com concentração de 5%. A linha cheia representa a regressão linear dos pontos, cuja inclinação corresponde à  $J_xA$ .

Utilizando a mesma metodologia descrita no item anterior, determinou-se o valor da permeabilidade em função da concentração de OFV e OFM, para os distintos sistemas estudados, antes e após envelhecimento sob radiação UV, e cujos resultados são apresentados na Figura 4.9.



(a)



(b)

Figura 4.9 Permeabilidade em função da concentração de óxido de ferro; a) sistemas AC/OFV, e b) sistemas AC/OFM.

A partir dos resultados, é possível observar que nos sistemas AC/OFV há uma redução acentuada da permeabilidade até 10% nos sistemas novos e até 5% nos sistemas envelhecidos. Acima destas concentrações observa-se um sutil aumento seguido por uma leve tendência a permanecer constante.

No caso do OFM dois aspectos tornam o resultado surpreendente. O primeiro é que, em relação à resina AC pura, o sistema AC-35M apresenta uma

permeabilidade cinco vezes menor que o sistema PA-35M em relação à resina PA pura.

Outro aspecto interessante é que a variação na permeabilidade entre o sistema novo e envelhecido é praticamente desprezível principalmente no sistema AC-35M. Uma possível explicação para esse fato poderia ser que o envelhecimento atue como um catalisador para a cura total da resina, ou seja, as regiões da tinta onde ainda há partículas de solvente sofrem a foto-cura quando expostas à radiação UV. Isso facilita predominantemente o fenômeno da reticulação, ao invés de quebra de cadeias, por isso o sistema torna-se mais resistente.

Assim, pode-se afirmar que há uma combinação de dois fatores que atuam positivamente no desempenho deste sistema envelhecido como barreira à permeação de água: a) o efeito *flip-flop*; e b) a reticulação formada pela ação dos raios UV. É importante assinalar que no caso dos sistemas com OFV observa-se um aumento acentuado na permeabilidade após envelhecimento para todas as concentrações, principalmente nas faixas de 10% a 35%.

Os valores de permeabilidade para o sistema AC/OFV, comparativamente ao sistema AC/OFM, na concentração de 5%, é cerca de 2 vezes maior tanto no sistema novo como no envelhecido, e na concentração de 35%, a permeabilidade é 4,5 vezes maior para o sistema novo, e cerca de 7 vezes maior no envelhecido.

Como mostram os resultados apresentados acima, os melhores sistemas para proteção anticorrosiva, são o PA-5M e o AC-35M, levando-se em conta apenas as permeabilidades obtidas. No entanto, o fator custo deve ser também analisado na escolha de um sistema de pintura.

Caso seja desejável reduzir a quantidade de resina do sistema, a fim de se obter um menor custo, os sistemas com altas concentrações de pigmento são indicados. Neste caso, comparando-se os quatro sistemas estudados com 35% de óxido de ferro (a maior concentração estudada), destacam-se os sistemas AC-35M e PA-35V, que apresentaram menores permeabilidades em relação aos outros dois, AC-35V e PA-35M. Deve-se assinalar ainda que o sistema AC-35M apresenta maior resistência à radiação UV, devido ao formato

em escamas do pigmento OFM comparativamente ao sistema PA-35V, pigmentado com OFV.

Caso seja necessário resguardar o custo em pigmentos, deve-se utilizar os sistemas com menores concentrações. Entre os quatro sistemas com 5% de óxido de ferro estudados, as menores permeabilidades encontradas são nos sistemas com OFM, que apresentaram valores de 4 vezes (PU alifática) e 2 vezes (PU acrílica) menores que os sistemas correspondentes com OFV.

Ainda, a partir do modelo descrito no item 2.6.2, é possível fazer uma outra análise dos resultados de permeabilidade. Sendo  $P_t$  a permeabilidade total de um dado sistema, que seja formado por uma matriz polimérica mais um sólido inerte, a relação (2.42) pode ser utilizada, lembrando que, nesta equação:

$K$  = fator de tortuosidade;

$\lambda_p$  = fração volumétrica de sólido em série com a matriz;

$P_b$  = permeabilidade da resina pura;

$\alpha$  = parâmetro de repartição

Considerando-se uma situação ideal, isto é, de máximo empacotamento, em que o fator de tortuosidade tende a 1 e o parâmetro de repartição tende a zero, ou seja:  $K \rightarrow 1$  e  $\alpha \rightarrow 0$ , então:

$$P_t = (1 - \lambda_p) P_b \quad (4.1)$$

Esta situação corresponde a uma perfeita molhabilidade, dispersão e distribuição dos sólidos na matriz polimérica, condição também chamada de ideal.

Lembrando que:

$\lambda_1$  = fração volumétrica da matriz em série com o sólido; e

$\alpha = \lambda_1/\lambda_p$ ,

a condição  $\alpha \rightarrow 0$ , ou seja,  $\lambda_1/\lambda_p \rightarrow 0$ , corresponde teoricamente a  $\lambda_p$  tendendo a um número muito grande, ou seja, é como se o sólido formasse uma barreira contínua e totalmente impermeável ao longo de todo o volume do sistema.

A representação gráfica da correlação ideal entre  $P_t$  em função de  $\lambda_p$  deve ser uma reta.

No caso de um sistema real, ou seja, onde não ocorre um empacotamento máximo, o que se tem é um gráfico que desvia desta reta correspondente ao sistema ideal, de acordo com as características do sistema. Os gráficos de  $P_t$  em função  $\lambda_p$ , para os sistemas estudados, bem como os gráficos teóricos (ideal) estão representados na Figura 4.10.

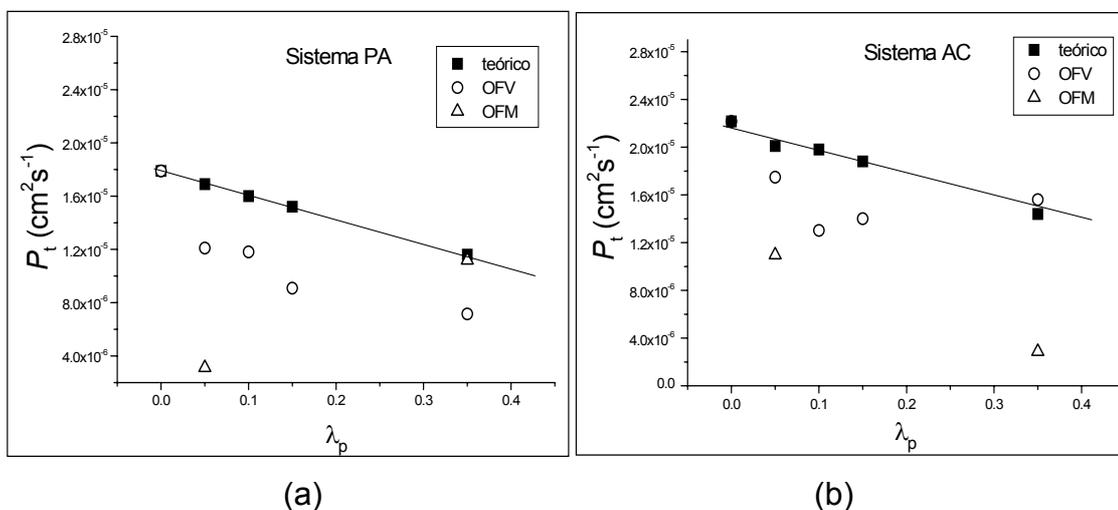


Figura 4.10  $P_t$  em função de  $\lambda_p$  a) para os sistemas PA, e b) para os sistemas AC. Os pontos quadrados representam o comportamento do sistema ideal.

Em ambos os gráficos, os pontos quadrados correspondem ao comportamento ideal do sistema, ou seja:

$$P_{t(\text{ideal})} = P_b (1 - \lambda_p) \quad (4.2)$$

Estes pontos são uma referência para os dados obtidos experimentalmente, isto é, os quadrantes superior e inferior a esta reta representam duas regiões importantes para a análise de pontos experimentais. Quanto mais os pontos experimentais (círculos e triângulos na Figura 4.10) se

aproximarem desta reta, mais o sistema se aproxima de um comportamento teórico ideal.

O quadrante superior é a região em que  $P_t$  varia pouco com o aumento de  $\lambda_p$ . Assim, pontos experimentais situados neste quadrante são um indicativo de que a concentração de pigmento não tem uma contribuição muito efetiva na permeabilidade do sistema. A situação extrema corresponde a uma reta horizontal em  $P_t = P_b$ , ou seja, um aumento em  $\lambda_p$  não promoveria nenhuma redução na permeabilidade.

Já o quadrante inferior à reta teórica é a região na qual  $P_t$  varia muito com um aumento de  $\lambda_p$ , isto é, a % de pigmento tem grande influência na permeabilidade do sistema. Quanto mais os dados experimentais se afastarem da reta teórica neste quadrante (em direção ao eixo de  $\lambda_p$ ), maior esta influência. A situação extrema corresponde a uma reta muito próxima ao eixo de  $P_t$ , onde uma pequena % de pigmento promoveria uma queda brusca na permeabilidade.

Analisando os dados experimentais obtidos, que estão representados pelos pontos em círculo e em triângulo Figura 4.10, observa-se que todos os sistemas estudados, com exceção apenas do sistema AC-35V, encontram-se no quadrante inferior das retas teóricas.

No caso dos sistemas PA/OFV (pontos circulares na Figura 4.10a), os pontos experimentais estão situados a uma distância significativa da reta teórica. Este resultado é um indicativo de que o pigmento OFV possui boa molhabilidade na matriz de poliuretana alifática, formando um sistema com boa dispersão e distribuição.

No caso da resina AC os resultados obtidos para o pigmento OFV foram inferiores comparativamente à poliuretana alifática, pois estão situados mais próximos da reta teórica. Ainda assim, os valores encontrados estão no quadrante inferior do gráfico, indicando boa molhabilidade, dispersão e distribuição, com exceção do sistema AC-35V, que se encontra acima da reta teórica.

Os resultados para o OFM também foram bastante satisfatórios, pois em ambas as resinas os dados experimentais encontram-se no quadrante inferior

do gráfico, com exceção do sistema PA-35M, cujo valor de permeabilidade encontrado é muito próximo ao teórico, situando-se, portanto, no limite entre os dois quadrantes.

Ainda analisando o comportamento dos sistemas com OFM, algumas características devem ser analisadas, comparando-se as duas resinas. Como já descrito ambas apresentaram bons resultados de permeabilidade, porém assim como no caso do OFV, as permeabilidades são dependentes da concentração e apresentam comportamentos distintos para 5% e 35%.

No caso da resina poliuretana alifática observa-se um aumento na permeabilidade com o aumento da % de OFM, isto é, o sistema PA-35M apresentou maior permeabilidade do que o sistema PA-5M. Este resultado pode ser um indicativo de que ocorre uma queda da molhabilidade do OFM na matriz de poliuretana alifática a altas concentrações.

Um fenômeno inverso ocorre na resina poliuretana acrílica, isto é, a permeabilidade cai à medida que a concentração de pigmento aumenta. Da mesma forma, este resultado indica que a molhabilidade, a dispersão e a distribuição do OFM nesta resina são acentuadas, mesmo para valores elevados de concentração.

Estes resultados serão verificados em itens subseqüentes, com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a observação da morfologia das tintas.

A mesma análise pode ser feita para os sistemas após envelhecimento UV. A Figura 4.11 mostra  $P_t$  em função de  $\lambda_p$  para os sistemas envelhecidos.

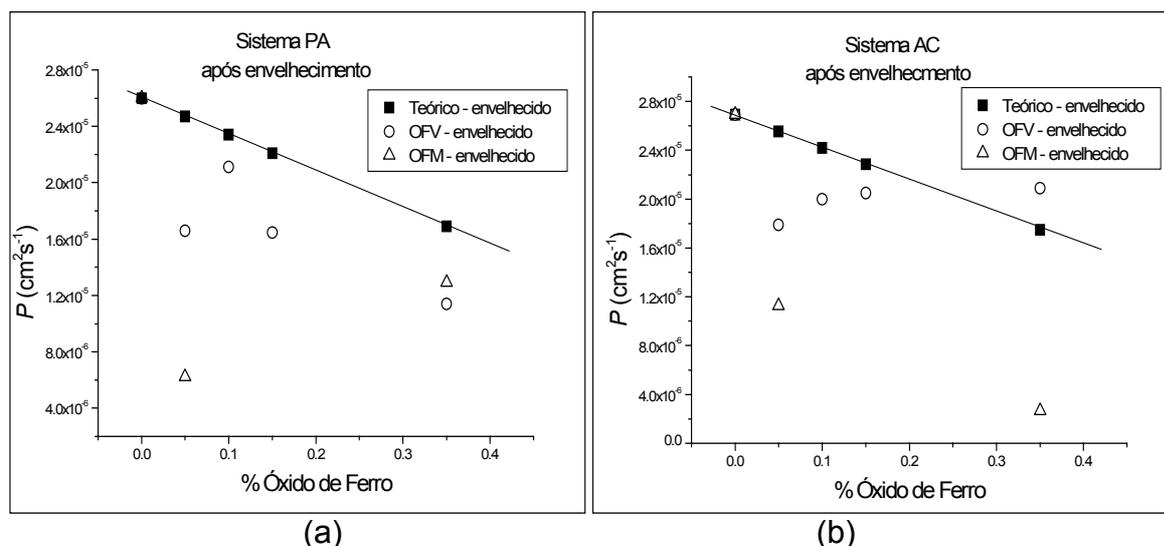


Figura 4.11 Variação de  $P_t$  em função de  $\lambda_p$  para os sistemas após envelhecimento: a) sistemas PA, e b) sistemas AC.

Os dados obtidos após envelhecimento encontram-se deslocados para cima, em comparação com os dados das amostras novas, isto é, as permeabilidades aumentaram após envelhecimento em toda a faixa de concentrações, principalmente para os sistemas contendo OFV.

No caso do sistema PA/OFV as permeabilidades após envelhecimento apresentaram uma distância da reta teórica semelhante àquela apresentada pelos pontos das amostras novas, com exceção do sistema PA-10V, que, envelhecido, encontra-se muito próximo do valor teórico de  $P_t$ .

Ainda sobre a mesma resina, porém contendo OFM, ambos os sistemas (PA-5M e PA-35M) envelhecidos, estão a uma distância do valor teórico maior que a apresentada pelos mesmos sistemas, porém antes envelhecimento. Este resultado indica a eficiência do pigmento OFM na proteção contra radiação UV.

O mesmo pode ser observado na resina poliuretana acrílica com OFM. Assim como na resina poliuretana alifática, as permeabilidades seguem a mesma tendência antes a após envelhecimento. Contudo, nos sistemas envelhecidos estes valores estão mais distantes dos valores teóricos e, como já mencionado este fato mostra que os sistemas com este tipo de pigmento apresentam boa resistência à radiação UV.

### 4.3 Sorção de água

#### 4.3.1 Gravimetria

Foram realizados ensaios de sorção nos 14 sistemas estudados, de acordo com a metodologia descrita no item 3.4.2. O acompanhamento da massa das amostras durante a secagem é apresentado em gráficos no Apêndice D. Após atingirem uma massa constante durante a secagem, as amostras foram submetidas ao ensaio de gravimetria, e o acompanhamento da massa das amostras durante este ensaio está apresentado em gráficos no Apêndice E.

A partir dos resultados de sorção de água, obtidos como gráficos de variação de massa em função do tempo, é possível calcular o coeficiente de difusão  $D_i$ , de acordo com a relação 3.4. Os valores obtidos de  $D_i$  obtidos para cada sistema são apresentados na Figura 4.12.

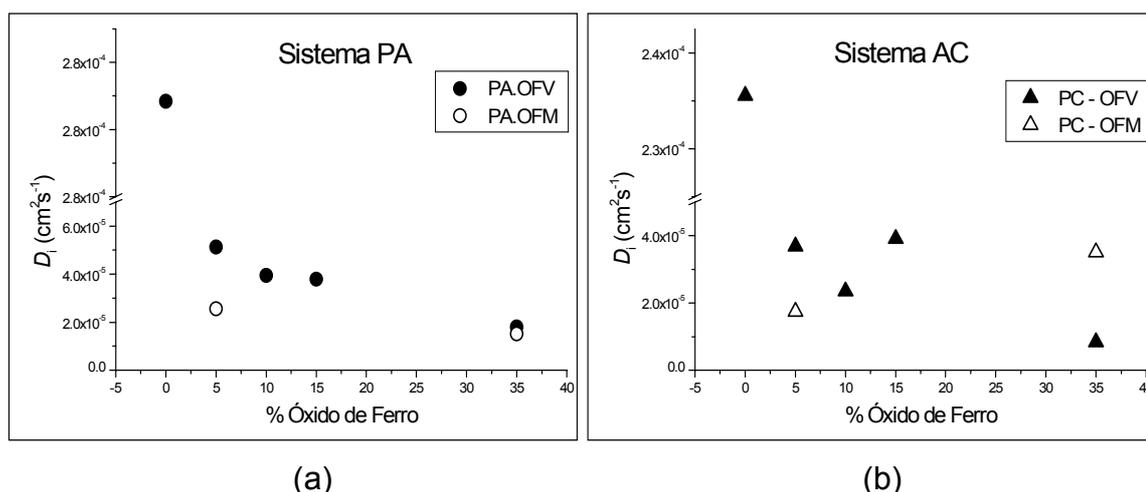


Figura 4.12 Coeficiente de difusão de água em função da concentração de óxido de ferro a) para os sistemas PA , e b) para os sistemas AC.

A partir dos valores obtidos do coeficiente de difusão, das permeabilidades (em  $[\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mmHg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ ) e utilizando a relação 3.5, foi possível

calcular a solubilidade,  $S$  em  $[\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{mmHg}^{-1}]$ , para cada sistema. Os valores encontrados de  $S$  estão apresentados na Figura 4.13.

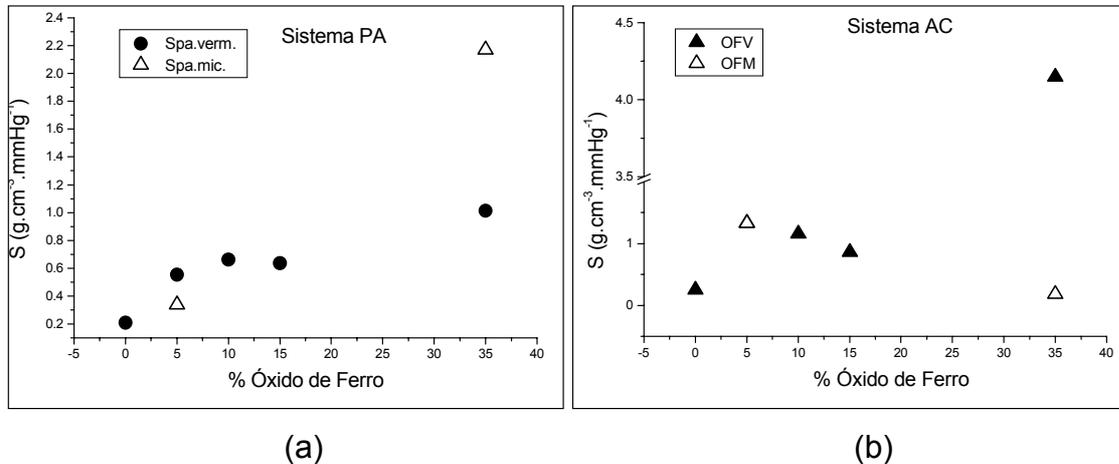


Figura 4.13 Coeficiente de solubilidade em função da concentração de óxido de ferro para os sistemas estudados: a) sistemas PA e b) sistemas AC.

Analisando os resultados obtidos, o que se observa é um aumento de  $S$  com o aumento da concentração de óxido de ferro, de uma forma geral para ambas as resinas estudadas.

O aumento na solubilidade do sistema pode estar associado a três fatores principais:

- Hidrólise da superfície do pigmento. Se o pigmento não apresentar boa molhabilidade com a matriz polimérica, a tendência é que a água seja alojada na interface sólido/polímero - uma vez que os óxidos de ferro utilizados têm natureza hidrofílica - aumentando a quantidade de água no interior da tinta, e conseqüentemente, aumentando  $S$ . Além deste fato, se a dispersão das partículas ou agregados de pigmentos for ruim, ou seja, se a distância entre eles ao longo do volume da matriz não for suficientemente grande, a formação de canalículos de água (através do filme superficial de água adsorvido nas partículas do pigmento) será facilitada, levando a um aumento também no coeficiente de difusão.
- Formação de agregados porosos. Caso os sólidos não estejam bem dispersos, isto é, estejam formando agregados porosos, há uma grande possibilidade de ocorrer a condensação de água (clusters de

água) nos poros no interior dos agregados. Portanto, quanto maior a quantidade destes agregados, maior a solubilidade, pois maior será a quantidade de água no interior do sistema. Ainda, se estes agregados não possuírem boa distribuição, isto é, se a distância entre eles for suficientemente pequena, o transporte de água de um agregado a outro poderá ser facilitado, elevando, portanto, o coeficiente de difusão.

- c) Interação da água com grupos polares da resina. Neste caso a interação água-matriz polimérica, através de pontes de hidrogênio favorecerá o aumento do coeficiente de solubilidade da água.

No caso da poliuretana alifática com OFV, o aumento observado em  $S$  é praticamente contínuo em toda faixa de concentrações de OFV, variando de  $0.22 \text{ g.cm}^{-3}.\text{mmHg}^{-1}$  (resina pura) a  $1.01 \text{ g.cm}^{-3}.\text{mmHg}^{-1}$  (sistema PA-35V). Para o OFM, esse aumento é mais acentuado, sendo  $S$  do sistema PA-35M cerca de 6 vezes maior que o do sistema PA-05M.

Este aumento em  $S$  observado pode estar associado principalmente aos itens a) e b) mencionados acima, uma vez que a absorção de água no caso do item c) está relacionada com a resina, e portanto, um aumento na concentração de sólidos significaria redução da quantidade de resina, reduzindo também a solubilidade, o que não é o caso dos sistemas PA.

Analisando paralelamente os coeficiente de difusão, para os sistemas PA, pode-se observar uma redução contínua para este parâmetro com o aumento da concentração de óxido de ferro. Portanto, se for considerado que o caso a) seja predominante nos sistemas PA, então, a diminuição observada nos valores de  $D_i$  sugerem que a distancia partícula-partícula do óxido de ferro seja suficientemente elevada, correspondendo a um sistema com bom grau de dispersão.

Por outro lado, se o caso b) for predominante, isto é, se há a formação de agregados porosos, então estes agregados possivelmente estariam bem dispersos, dificultando a formação de canalículos de água, situação esta revelada pela queda em  $D_i$ .

Uma melhor decisão entre os casos a) ou b) poderá ser melhor avaliada após analisar-se os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Para os sistemas PA/OFM onde o aumento de  $S$  é bastante acentuado, a queda em  $D_i$  é suave, ou seja, o aumento em  $S$  não é proporcional à queda em  $D_i$ . Uma vez que estes dois parâmetros estão associados à permeabilidade ( $P=S.D_i$ ), e se  $S$  aumenta muito enquanto  $D_i$  cai pouco, o resultado é um aumento em  $P$ , corroborando com as discussões já apresentadas no item 4.2.

Assim, tanto para sistemas PA/OFM como para sistemas PA/OFV, quando se aumenta a concentração de óxido de ferro, o que se observa é um aumento de  $S$ , devido à hidrólise das partículas de pigmento e/ou à formação de agregados porosos. Como consequência, a diminuição observada nos valores de  $D_i$  com o aumento da concentração de óxido de ferro, sugerem que o grau de dispersão em ambos sistemas pode ser considerado bom (aumento da distância partícula-partícula de pigmento).

Fazendo a mesma análise para os sistemas AC/OFV, também se observa um aumento em  $S$ , e uma queda sutil em  $D_i$ . Estes resultados são explicados seguindo o mesmo raciocínio feito para a resina PA, isto é, o aumento em  $S$  pode estar associado à hidrólise dos pigmentos e /ou à formação de agregados porosos. Porém vale salientar que no caso da resina AC, este aumento foi acentuado no sistema AC-35V, o que não ocorreu no sistema PA-35V. Este fato pode indicar que o pigmento OFV tem menor molhabilidade na resina AC do que na PA, uma vez que  $S$  aumenta de maneira mais acentuada com aumento de OFV nos sistemas AC do que nos sistemas PA. Pelo mesmo motivo, este aumento em  $S$  pode indicar ainda que o OFV é mais susceptível à formação de agregados porosos na resina AC do que na PA. Esta hipótese estaria relacionada com as diferentes morfologias destes pigmentos.

Analisando agora os sistemas AC/OFM, os resultados apresentam uma queda em  $S$  e um aumento em  $D_i$  com o aumento da concentração de OFM, diferentemente dos sistemas anteriores. Este resultado pode ser um indicativo de que há boa molhabilidade do OFM com a resina AC. Por outro lado é um resultado intrigante, uma vez que, esperar-se-ia que havendo boa

molhabilidade na interface pigmento/matriz polimérica, com o aumento da concentração de sólido e considerando sua morfologia lamelar, o coeficiente de difusão deveria diminuir em consequência do aumento da tortuosidade.

No entanto é necessário que se considere as possíveis diferenças entre os sistemas AC/OFV e AC/OFM já na etapa de formação do filme. Durante evaporação do solvente a solidificação da matriz AC, na interface OFV/matriz e OFM/matriz consolida-se de forma diferente, uma vez que o OFV tem morfologia acicular e o OFM morfologia lamelar. Neste ponto, uma possível hipótese é que o filme polimérico formado na superfície do sólido com geometria esférica não apresenta tensões residuais congeladas, enquanto que aquele formado na superfície do sólido com geometria plana poderia ter um certo grau de tensões não homogêneas congeladas. Neste caso, a partir da interface OFM/AC, a densidade da fase polimérica poderia diminuir a medida que se afaste da superfície do sólido. Em consequência da existência deste gradiente de densidade também seria possível supor-se a existência de um gradiente de volumes livre ou defeitos, na direção superfície do sólido para a fase volume do polímero. Nestas regiões de menor densidade a solubilidade da água poderia ser baixa (se não há formação de *clusters*), no entanto o coeficiente de difusão aumentaria.

Finalmente é importante assinalar que neste sistema o aumento observado no coeficiente de difusão não foi suficiente para aumentar a permeabilidade, como observado no resultado mostrado na Figura 4.9.

O gráfico de  $\Delta m \times \Delta t$  também fornece as quantidades de água absorvida, que corresponde a:

$$\%H_2O = \frac{(\Delta m_{\infty} - \Delta m_0)}{\Delta m_0} \times 100 \quad (4.3)$$

As quantidades de água absorvidas via gravimetria, em porcentagem, estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 Porcentagem de água absorvida obtida por gravimetria, para cada sistema estudado.

Sistema	% H <sub>2</sub> O sorvida	Sistema	% H <sub>2</sub> O sorvida
AC-00	1,80	PA-00	2,15
AC-05V	1,57	PA-05V	2,73
AC-10V	1,88	PA-10V	2,86
AC-15V	1,67	PA-15V	2,92
AC-35V	1,62	PA-35V	3,88
AC-05M	1,94	PA-05M	2,77
AC-35M	1,20	PA-35M	2,96

A partir das quantidades de água absorvidas, é possível calcular a solubilidade também a partir das relações 3.6 ou 3.7. O volume relativo à fase matriz é calculado a partir da equação 3.8, onde  $\lambda_p$  é a fração em volume de pigmento, e  $V_p$  é obtido a partir da densidade do pigmento, quais sejam para os pigmentos utilizados OFV e OFM :  $\rho_v = 5,24 \text{ g.cm}^{-3}$  e  $\rho_m = 5,16 \text{ g.cm}^{-3}$ , respectivamente.

Assim, os volumes para o OFV e para o OFM são de  $V_{pv} = 0,191 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  e  $V_{pm} = 0,193 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Isolando  $V_b$  na equação 3.8, tem-se:

$$V_b = \frac{V_p (1-\lambda_p)}{\lambda_b} \quad (4.4)$$

Assim, com os valores de  $V_b$  para cada concentração, é possível calcular, com a equação 3.7, a solubilidade  $S_b$  da água na resina, para cada sistema estudado. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.3.

Supondo que o pigmento não absorva água, ou seja, a solubilidade da resina permanece constante e independente da concentração de pigmento, é possível calcular a %H<sub>2</sub>O ideal para cada concentração, e com isso, avaliar

para os sistemas reais estudados o efeito da adsorção de água pelo pigmento. Estes valores foram estimados através da equação 3.7 onde se utilizou os valores de  $S_b$  de 0,018 e 0,022  $\text{g}/\text{cm}^3 \cdot \text{mmHg}$ , respectivamente para os sistemas AC e PA, variando-se apenas os valores de  $V_b$  de acordo com os resultados mostrados na Tabela 4.3. Os resultados da %H<sub>2</sub>O ideal comparativamente à %H<sub>2</sub>O real obtida estão na Figura 4.14.

A Tabela 4.3 apresenta a %H<sub>2</sub>O real obtida via gravimetria,  $V_b$ ,  $S_b$  e %H<sub>2</sub>O ideal para os 14 sistemas estudados. O valor de  $V_b$  para  $\lambda_p = 0$  foi calculado a partir da extrapolação dos dados no gráfico de  $\log V_b \times \lambda_p$ , como mostra a Figura 4.15b.

Tabela 4.3 Valores obtidos de %H<sub>2</sub>O,  $V_b$ ,  $S_b$  e %H<sub>2</sub>O ideal para os sistemas estudados.

Sistema	$\lambda_p$	%H <sub>2</sub> O - Gravimetria	$V_b$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$S_b$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{mmHg}^{-1}$ )	%H <sub>2</sub> O ideal
AC-00	0	1.80	4.01	0.018	1.72
AC-05V	0,05	1.57	3.63	0.018	1.55
AC-10V	0,1	1.88	1.72	0.046	0.74
AC-15V	0,15	1.67	1.08	0.065	0.46
AC-35V	0,35	1.62	0.35	0.194	0.15
AC-05M	0,05	1.94	3.67	0.022	1.57
AC-35M	0,35	1.20	0.36	0.14	0.15
PA-00	0	2.15	4.01	0.022	2.15
PA-05V	0.05	2.73	3.63	0.032	1.94
PA-10V	0.1	2.86	1.72	0.070	0.92
PA-15V	0.15	2.92	1.08	0.113	0.58
PA-35V	0.35	3.88	0.35	0.460	0.19
PA-05M	0.05	2.77	3.67	0.032	1.92
PA-35V	0.35	2.96	0.36	0.347	0.19

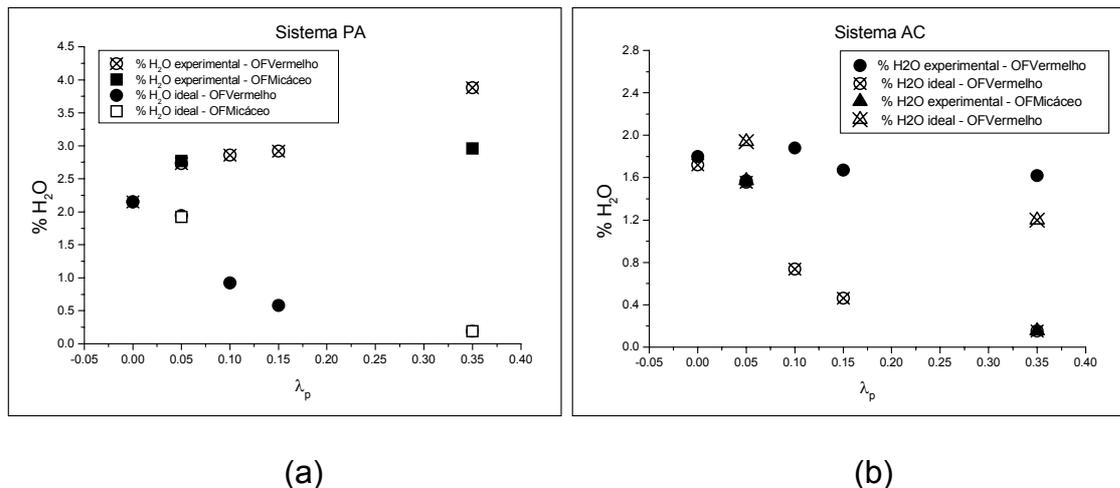


Figura 4.14 %H<sub>2</sub>O em função de  $\lambda_p$  para as diferentes concentrações de OFV e OFM a) na resina PA, e b) na resina AC.

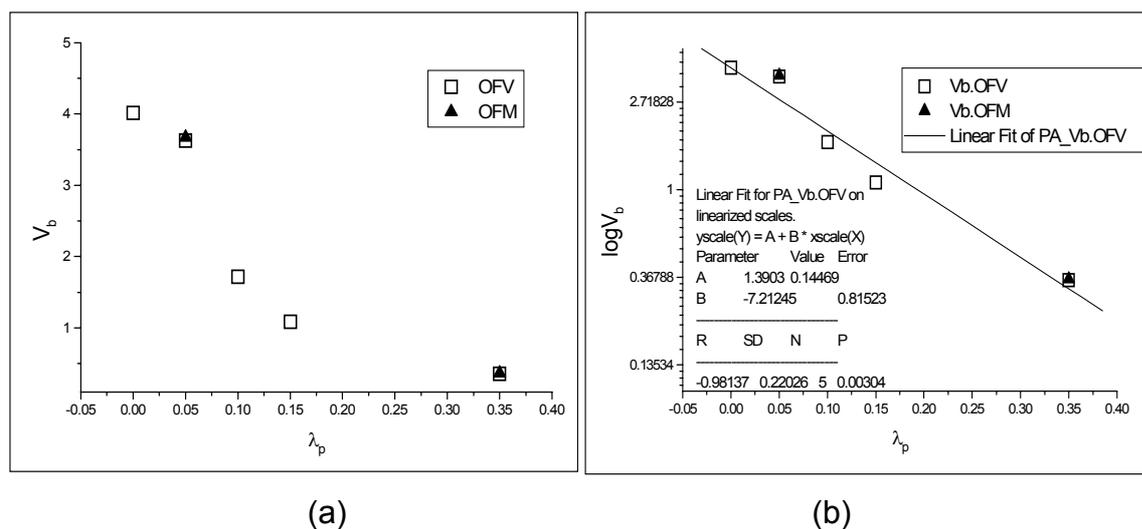


Figura 4.15 a)  $V_b$  em função de  $\lambda_p$ , e b)  $\log V_b$  em função de  $\lambda_p$ . O ponto em  $\lambda_p = 0$  foi obtido a partir da extrapolação dos pontos, através da curva cheia no gráfico.

A partir da Figura 4.14 é possível constatar que os resultados experimentais apresentam um comportamento antagônico ao ideal. Como resultado do aumento da concentração de pigmento, o que se obteve foi também um aumento na quantidade de água sorvida, enquanto que esperava-se que o oposto ocorresse, isto é, redução da quantidade de água sorvida com o aumento da concentração de sólidos, uma vez que estes são considerados impermeáveis à água. Este fato mais uma vez permite uma

constatação de que a sorção de água estaria relacionada com a fase pigmento do sistema, e não com a matriz polimérica, indicando, portanto, a ocorrência de agregados porosos e/ou pouca interação sólido/polímero.

Os dados apresentados na Tabela 4.3 de  $S_b$  foram representados graficamente, e são mostrados na Figura 4.16.

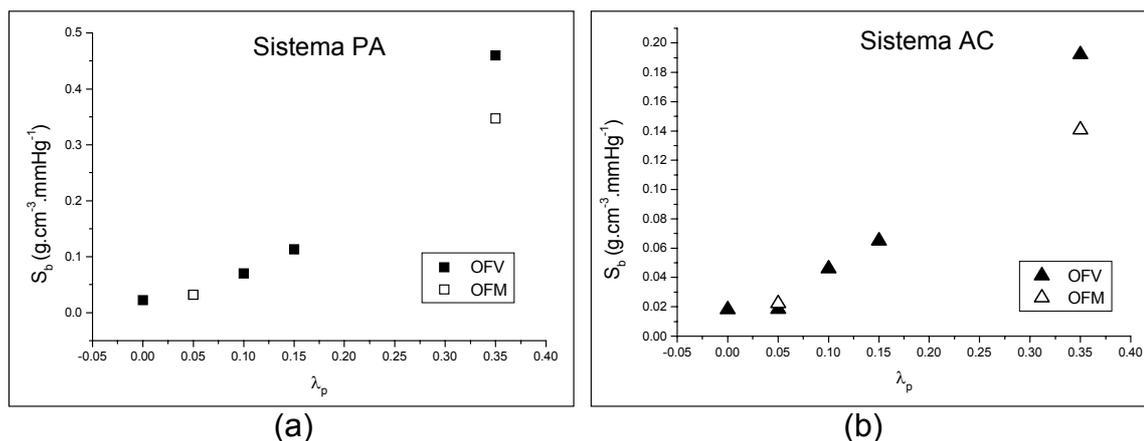


Figura 4.16  $S_b$  em função de  $\lambda_p$ : a) sistemas PA, e b) sistemas AC.

De maneira análoga, os valores calculados para a solubilidade relativa à resina,  $S_b$  (Figura 4.16) também revelam que a contribuição para a sorção de água no sistema é proveniente da fase sólida. Tanto nos sistemas PA como nos sistemas AC, os valores encontrados de  $S_b$  são ascendentes de 0 para 35% de óxido de ferro, revelando a influência da concentração de pigmento na solubilidade da matriz, a qual deveria ser constante se os pigmentos atuassem como uma fase sólida completamente impermeável e livre de defeitos.

A mesma análise feita para os dados de permeabilidade, utilizando o modelo descrito no item 2.6.2. Assim, a equação 4.1 pode ser reescrita da seguinte maneira, para  $S$  e  $D_i$ :

$$S_t = (1 - \lambda_p) S_b \quad (4.5)$$

$$D_t = (1 - \lambda_p) D_b \quad (4.6)$$

Nas equações 4.5 e 4.6,  $S_t$  e  $D_t$  representam a solubilidade total e o coeficiente de difusão total do sistema, e  $S_b$  e  $D_b$  a solubilidade e o coeficiente de difusão relativos à fase matriz do sistema.

Representando-se graficamente os valores de  $S_t$  e  $D_t$  em função de  $\lambda_p$ , pode-se avaliar a influência da quantidade de pigmento no sistema, isto é, quanto o pigmento adicionado está alterando a solubilidade e o coeficiente de difusão do sistema. Da mesma forma que na análise feita para a permeabilidade, existe uma reta para a representação do comportamento ideal de  $S_t$  e de  $D_t$ . As Figuras 4.17 e 4.18 mostram os dados de  $S_t$  e  $D_t$  experimentais obtidos, juntamente com as curvas ideais de  $S_t$  e  $D_t$ .

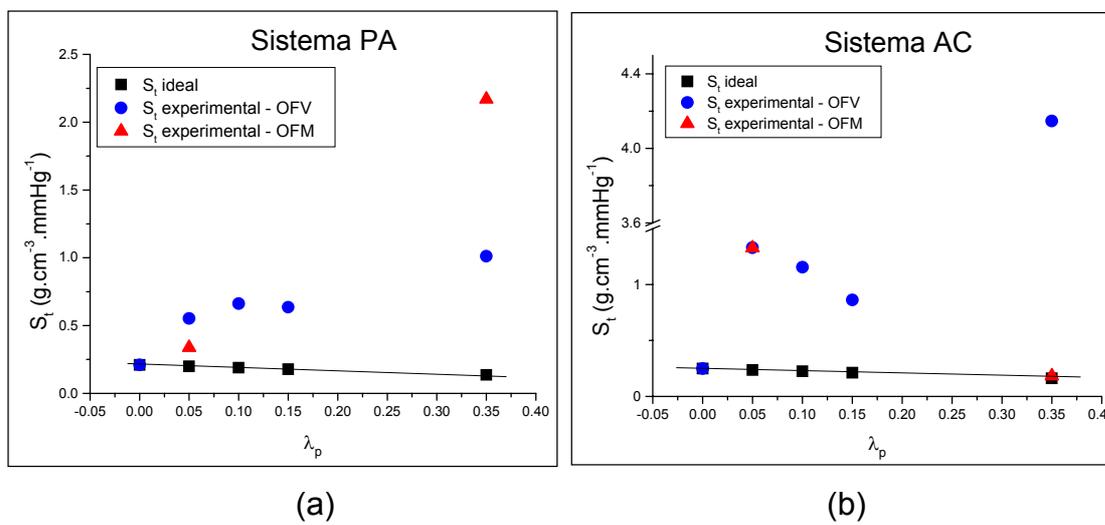


Figura 4.17  $S_t$  em função de  $\lambda_p$ : a) para os sistemas PA e b) para os sistemas AC. Os pontos quadrados representam o comportamento ideal esperado para  $S_t$ .

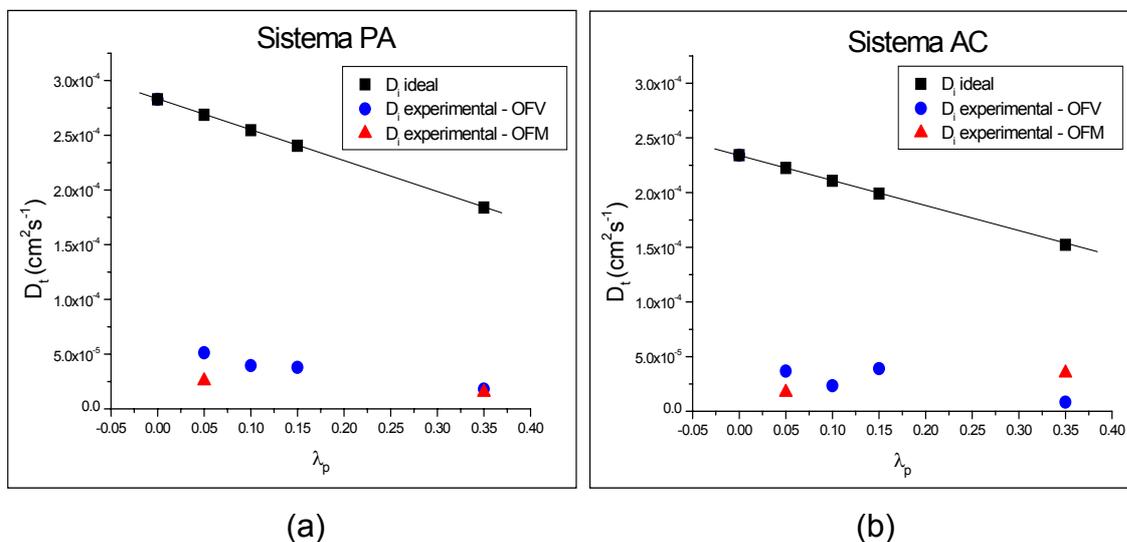


Figura 4.18  $D_t$  em função de  $\lambda_p$ : a) para os sistemas PA e b) para os sistemas AC. Os pontos quadrados representam o comportamento ideal esperado para  $D_t$ .

Como se pode observar nas figuras acima, os dados experimentais obtidos para  $S_t$  estão localizados no quadrante superior do gráfico de  $S_t \times \lambda_p$ . A partir da mesma análise feita para as permeabilidades, este resultado indica que  $S_t$  experimental está muito acima do valor teórico, isto é, há uma grande influência da quantidade de pigmentos no valor da solubilidade total do sistema, com exceção apenas do sistema AC-35M, o qual apresentou um valor de  $S_t$  igual ao teórico esperado.

No caso do coeficiente de difusão, o que se obteve foram valores experimentais muito abaixo do teórico, indicando possivelmente uma grande influência positiva dos pigmentos neste parâmetro, para toda a faixa de concentrações, em ambas as resinas.

As considerações acima corroboram também com os resultados já discutidos anteriormente neste capítulo. Pode-se afirmar mais uma vez que os sistemas estudados apresentam valores de solubilidade crescentes e coeficientes de difusão sutilmente decrescentes com o aumento da porcentagem de sólidos, o que resulta, de forma geral, em valores de permeabilidade decrescentes com o aumento da concentração de pigmentos.

#### 4.3.2 Termogravimetria

Os corpos de prova utilizados no ensaio de sorção via gravimetria, após atingirem o estado de equilíbrio, isto é,  $m(t) = m(\infty)$ , foram submetidos a ensaios de termogravimetria (TGA), nas condições descritas no item 3.3.1. Um resultado típico de um ensaio de TGA para os sistemas estudados é representado na Figura 4.19. As demais curvas de TGA são apresentadas no Apêndice A.

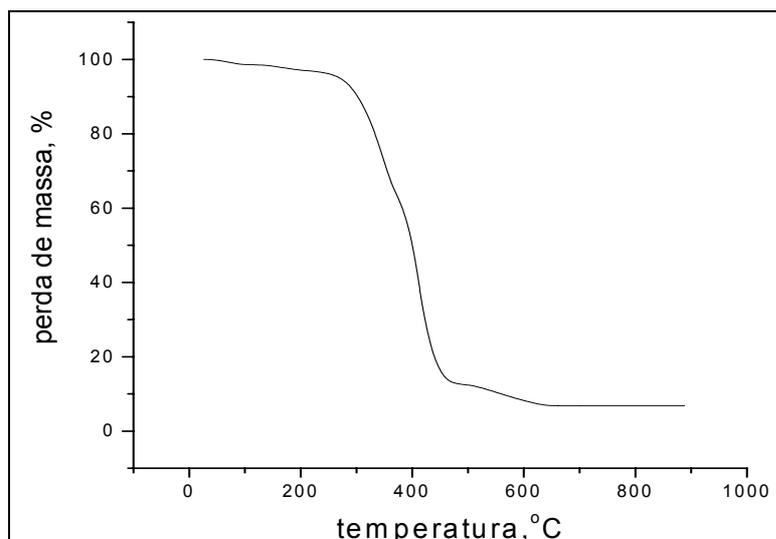


Figura 4.19 Resultado típico de um ensaio de TGA para os sistemas estudados. Sistema PA-05V. Velocidade do ensaio: 10°C/min; gás de arraste: N<sub>2</sub> (balança: 10ml/min / forno: 90ml/min).

A partir do gráfico obtido através do TGA é possível calcular a quantidade de água absorvida por cada um dos sistemas, como descrito no item 3.4.2, através da Figura 3.9.

As quantidades de água absorvidas por cada sistema via TGA são apresentadas na Tabela 4.4 e na Figura 4.20, comparativamente aos resultados obtidos via gravimetria, já apresentados anteriormente.

Tabela 4.4 Porcentagem de água absorvida para cada sistema, via TGA e via Gravimetria.

Sistema	% H <sub>2</sub> O Gravimetria	% H <sub>2</sub> O TGA	Sistema	% H <sub>2</sub> O Gravimetria	% H <sub>2</sub> O TGA
AC-00	1,80	1,40	PA-00	2,155	1,51
AC-05V	1,57	1,31	PA-05V	2,73	2,70
AC-10V	1,88	1,51	PA-10V	2,865	3,27
AC-15V	1,67	1,63	PA-15V	2,925	3,37
AC-35V	1,62	1,30	PA-35V	3,885	3,87
AC-05M	1,94	1,10	PA-05M	2,775	2,70
AC-35M	1,20	1,11	PA-35M	2,96	2,80

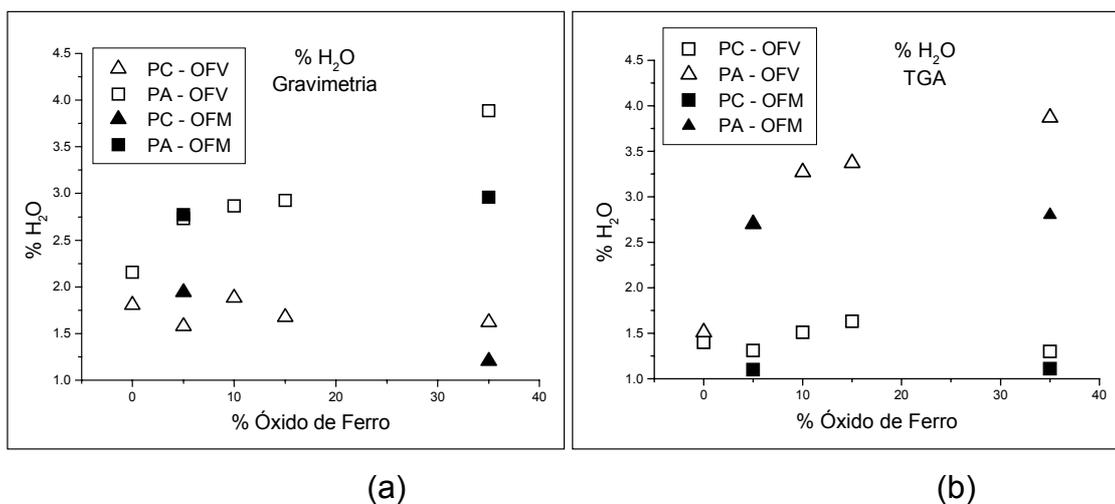


Figura 4.20 Porcentagem de água absorvida em função da concentração de óxido de ferro para todos os sistemas estudados, a) obtenção via gravimetria, e b) obtenção via TGA.

Como pode ser observado na Figura 4.20 e na Tabela 4.4, as quantidades de água absorvida, obtidas via TGA apresentam, de forma geral, a mesma tendência ao longo de toda a faixa de concentrações dos resultados obtidos via gravimetria, confirmando a veracidade dos dados.

## 4.4 Microscopia

### 4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas via MEV dos corpos de prova para os sistemas PA/OFV são mostradas nas Figura 4.21. e 4.22. Foi possível observar que, para toda a faixa de concentrações, os sistemas apresentam uma distribuição aceitável, porém uma má dispersão dos pigmentos. Observa-se a formação de agregados com uma dimensão média da seguinte ordem para as respectivas concentrações:

- 5%:  $1.13 \mu\text{m} \pm 0.64 \mu\text{m}$ ;
- 10%:  $1.51 \mu\text{m} \pm 0.67 \mu\text{m}$ ;

- 15%:  $1.39 \mu\text{m} \pm 0.64 \mu\text{m}$ ;
- 35%:  $6.30 \mu\text{m} \pm 0.94 \mu\text{m}$ .

Também observa-se que o tamanho dos agregados aumenta com o aumento da concentração. Assim, esperar-se-ia que a queda na permeabilidade com o aumento da concentração seja aquém da desejada.

Após o envelhecimento, comparando-se as superfícies, o que se observa é que o contraste de fundo escuro das imagens que corresponde à fase polimérica parece sofrer uma contração, e as imagens após envelhecimento destacam em mais relevo a fase sólida. As imagens de MEV da superfície dos sistemas PA envelhecidos são apresentadas na Figuras 4.23.

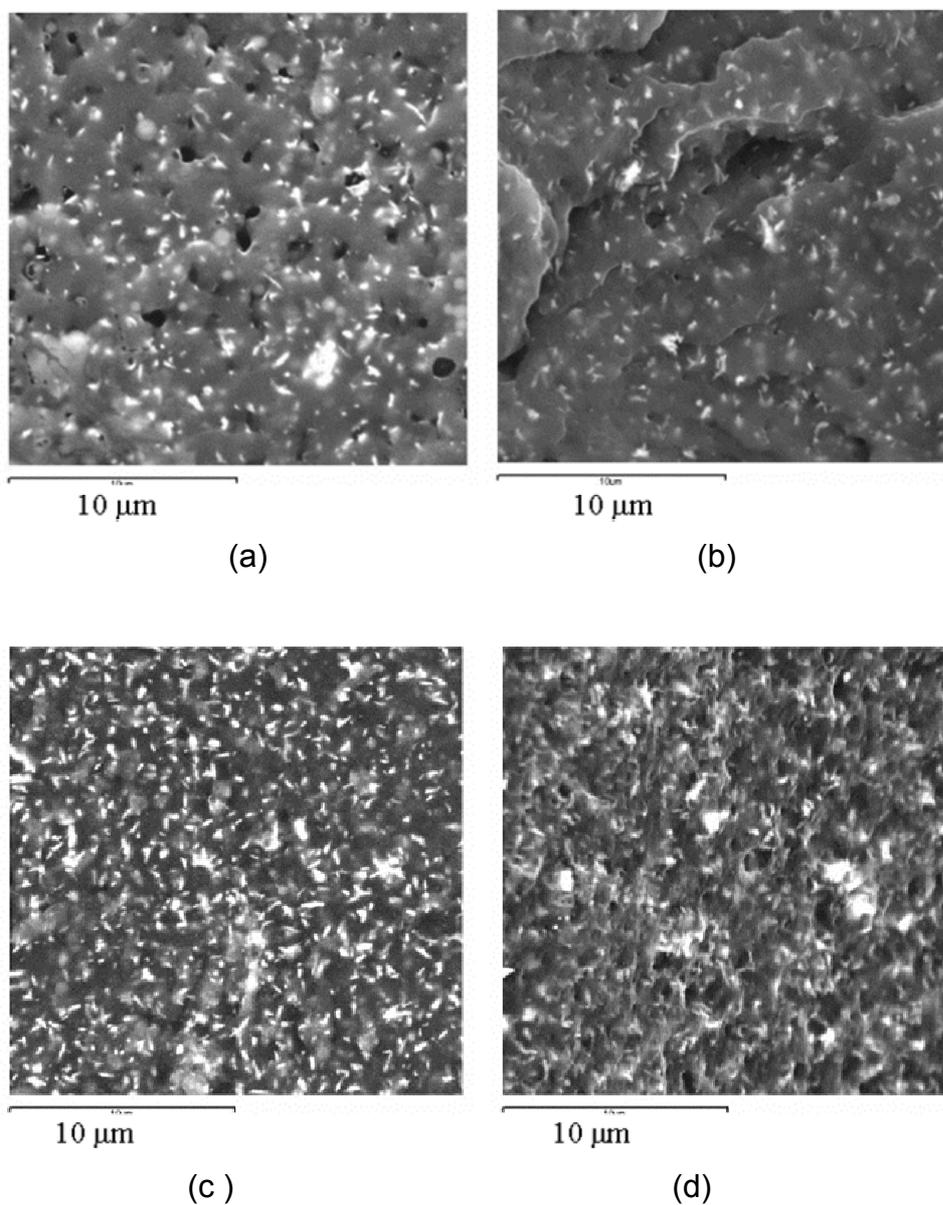


Figura 4.21 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura: a) PA-05V (superfície); b) PA-05V (fratura); c) PA-10V (superfície); e d) PA-10V (fratura). Aumento de 3000x.

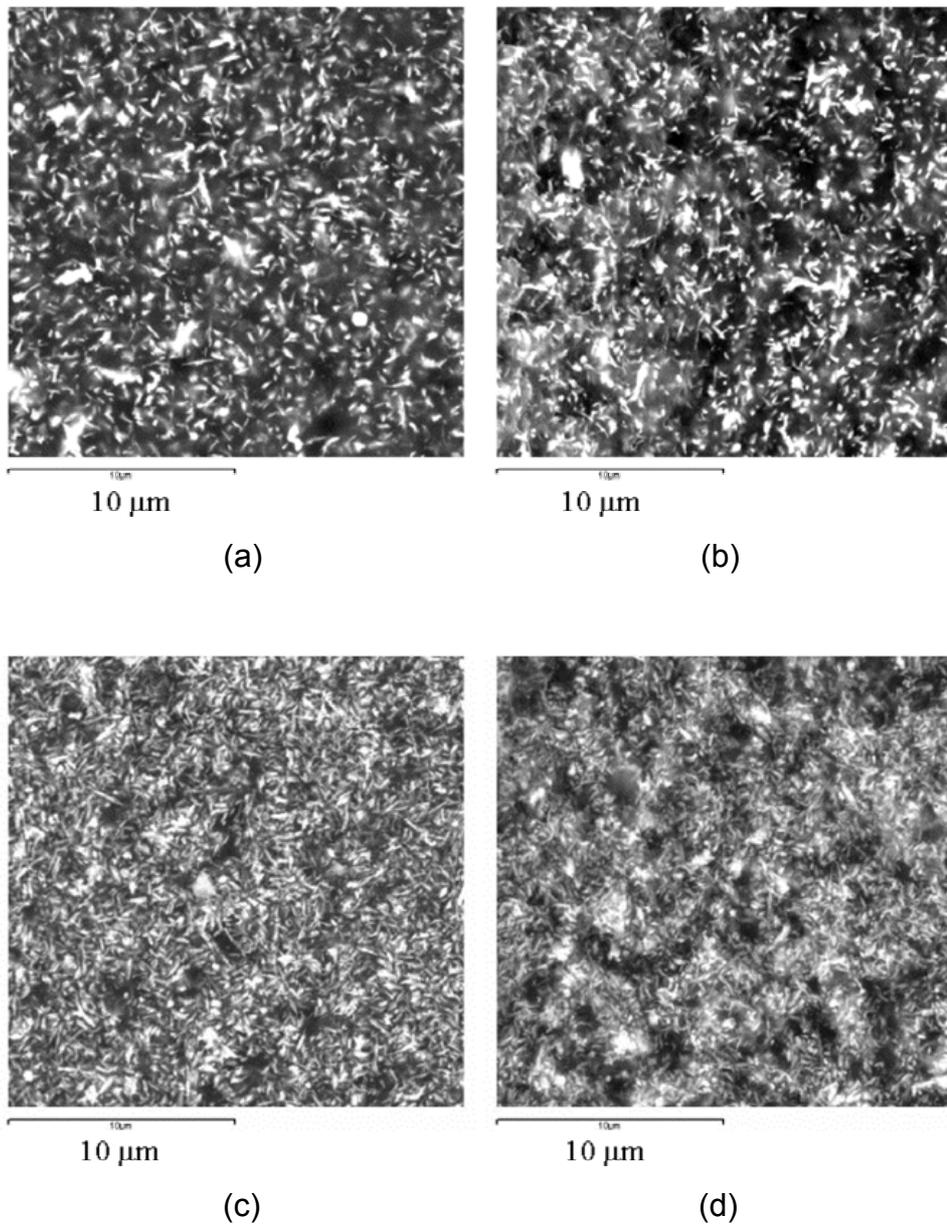


Figura 4.22 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura: a) PA-15V (superfície); b) PA-15V (fratura); c) PA-35V (superfície); e d) PA-35V (fratura). Aumento de 3000x.

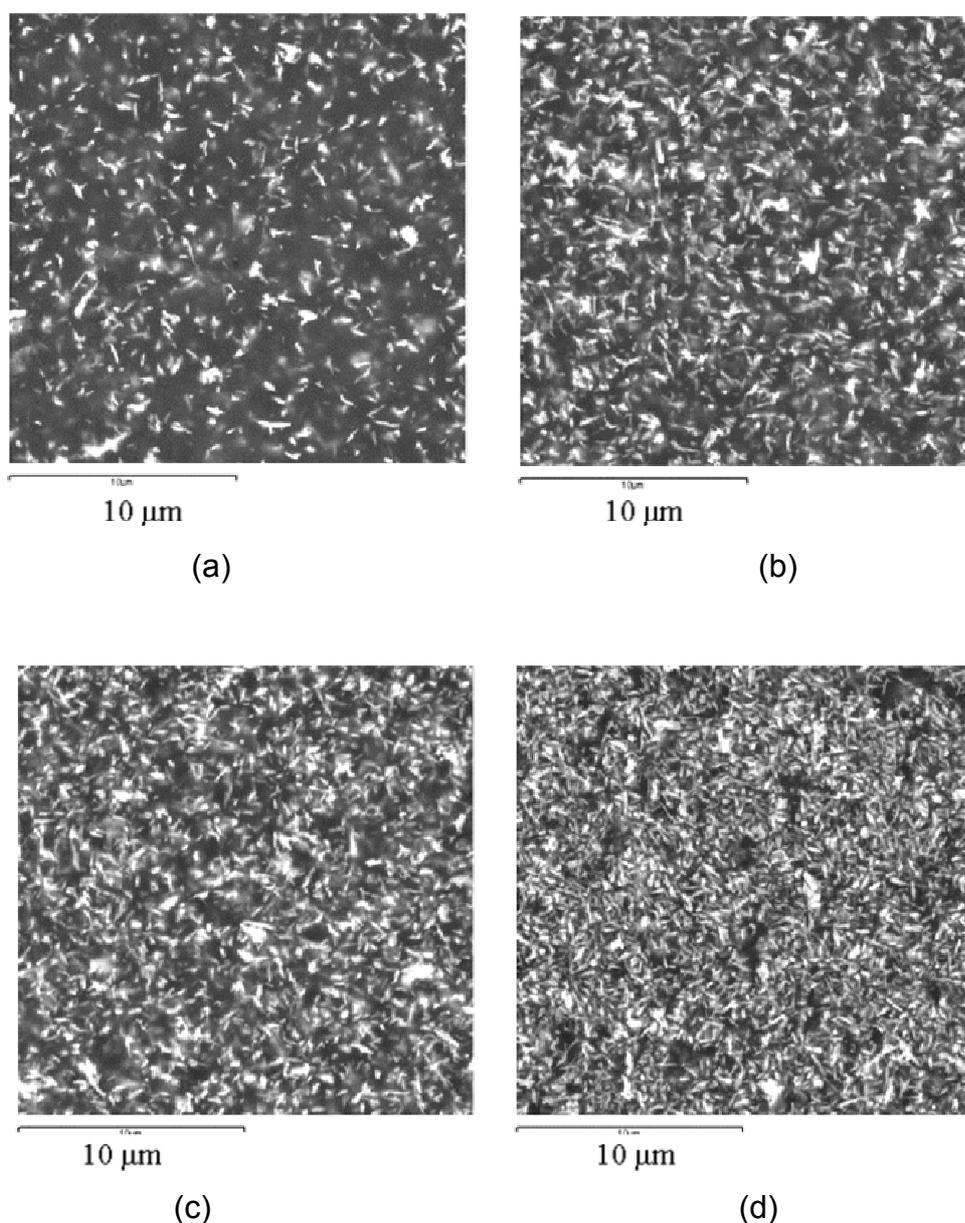


Figura 4.23 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos sistemas PA após envelhecimento: a) PA-05V; b) PA-10V; c) PA-15V; e d) PA-35V. Aumento de 3000x.

No caso dos sistemas PA/OFM (Figura 4.24), em ambas concentrações estudadas fica bastante evidente na imagem de superfície que os sistemas apresentam uma boa distribuição das partículas, cujo tamanho médio estimado é da ordem de 25μm de comprimento, no entanto, a dispersão é bastante deficiente, principalmente para a concentração de 35%. Esta última observação fica mais clara quando se olha a imagem de fratura desta amostra

onde as regiões com agregados das lamelas do OFM aparecem como feixes empilhados.

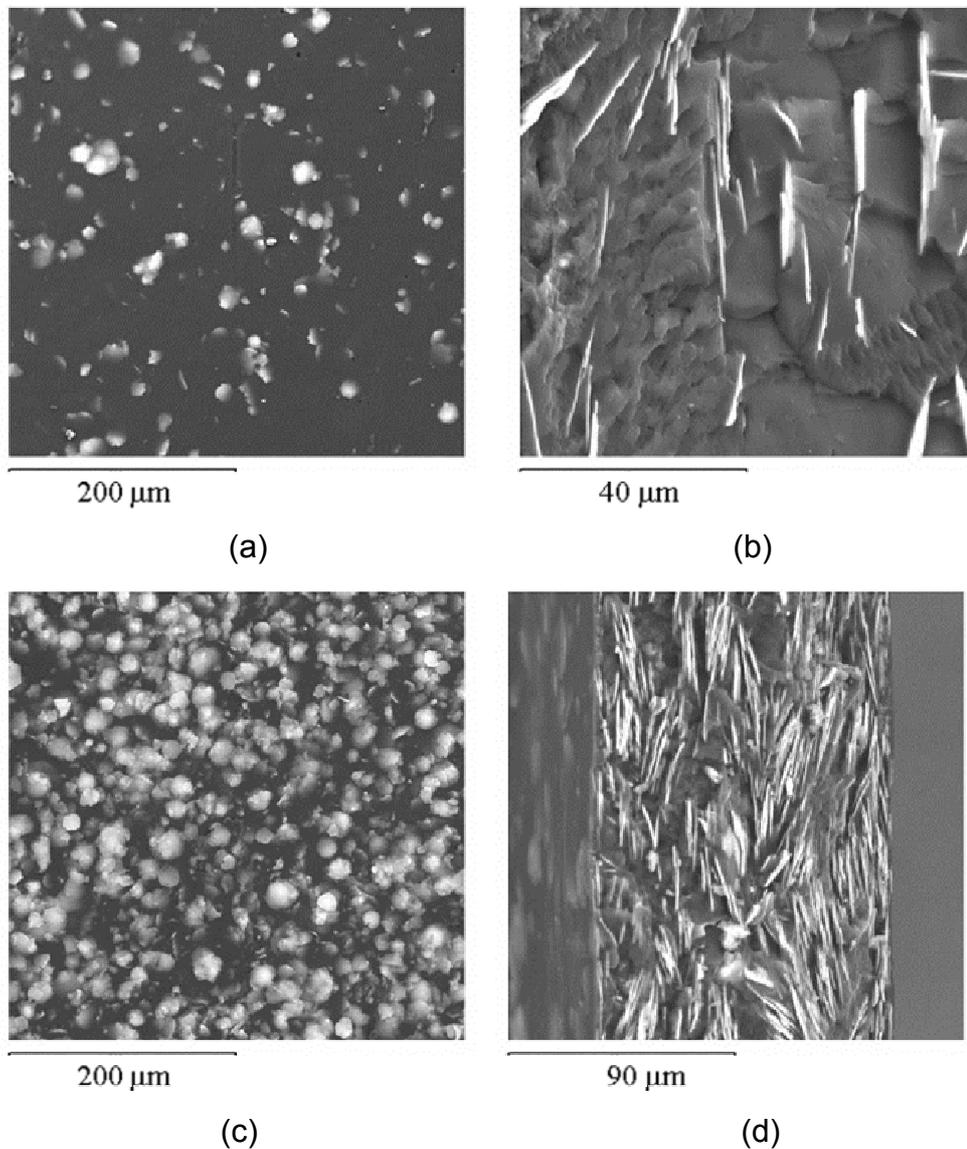


Figura 4.24 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura para o sistemas PA/OFM: a) PA-05M (superfície); b) PA-05M (fratura); c) PA-35M (superfície); e d) PA-35M (fratura). Aumentos de 200x, 1000x, 200x e 500x, respectivamente.

Após envelhecimento, as imagens da superfície (Figura 4.25), de maneira análoga ao observado no PA/OFV, mostram com mais evidência a fase sólida, sugerindo uma possível contração da fase polimérica.

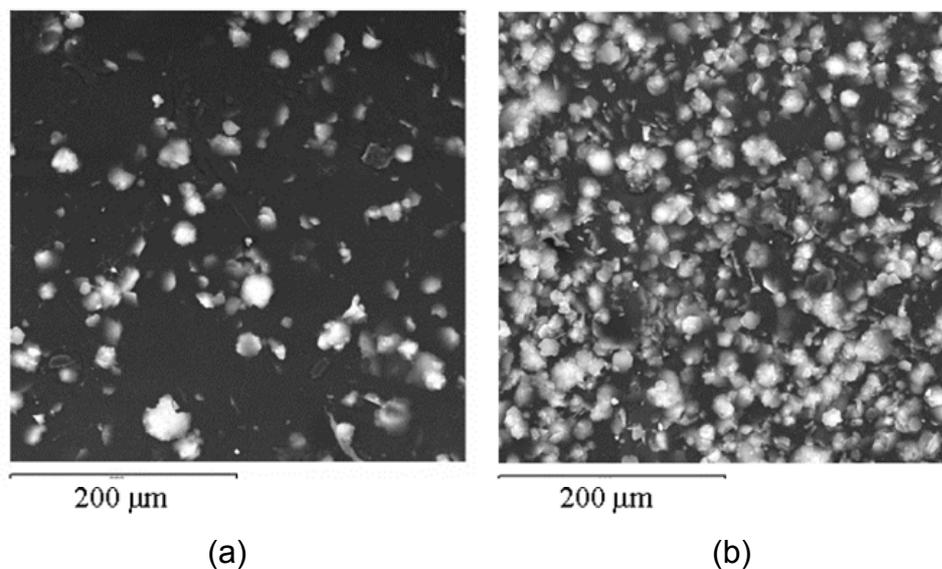


Figura 4.25 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos sistemas PA/OFM após envelhecimento: a) PA-05M e b) PA-35M. Aumentos de 200x.

No caso dos sistemas AC/OFV, de maneira semelhante aos sistemas PA/OFV, em todas as concentrações, as imagens mostraram uma boa distribuição da fase sólida, porém deficiência na dispersão, com formação de agregados nas seguintes dimensões médias:

- 5%:  $0.92 \mu\text{m} \pm 0.96 \mu\text{m}$ ;
- 10%:  $2.46 \mu\text{m} \pm 1.01 \mu\text{m}$ ;
- 15%:  $2.69 \mu\text{m} \pm 0.68 \mu\text{m}$ ;
- 35%:  $6.84 \mu\text{m} \pm 0.88 \mu\text{m}$ .

As imagens dos sistemas AC/OFV são apresentadas nas Figuras 4.26 e 4.27. É interessante observar comparativamente as imagens da superfície dos sistemas AC-35V (Figura 4.27c) e PA-35V (Figura 4.22c) onde se nota um maior número de defeitos entre os grandes agregados formados no sistema AC-35V em relação ao PA-35V.

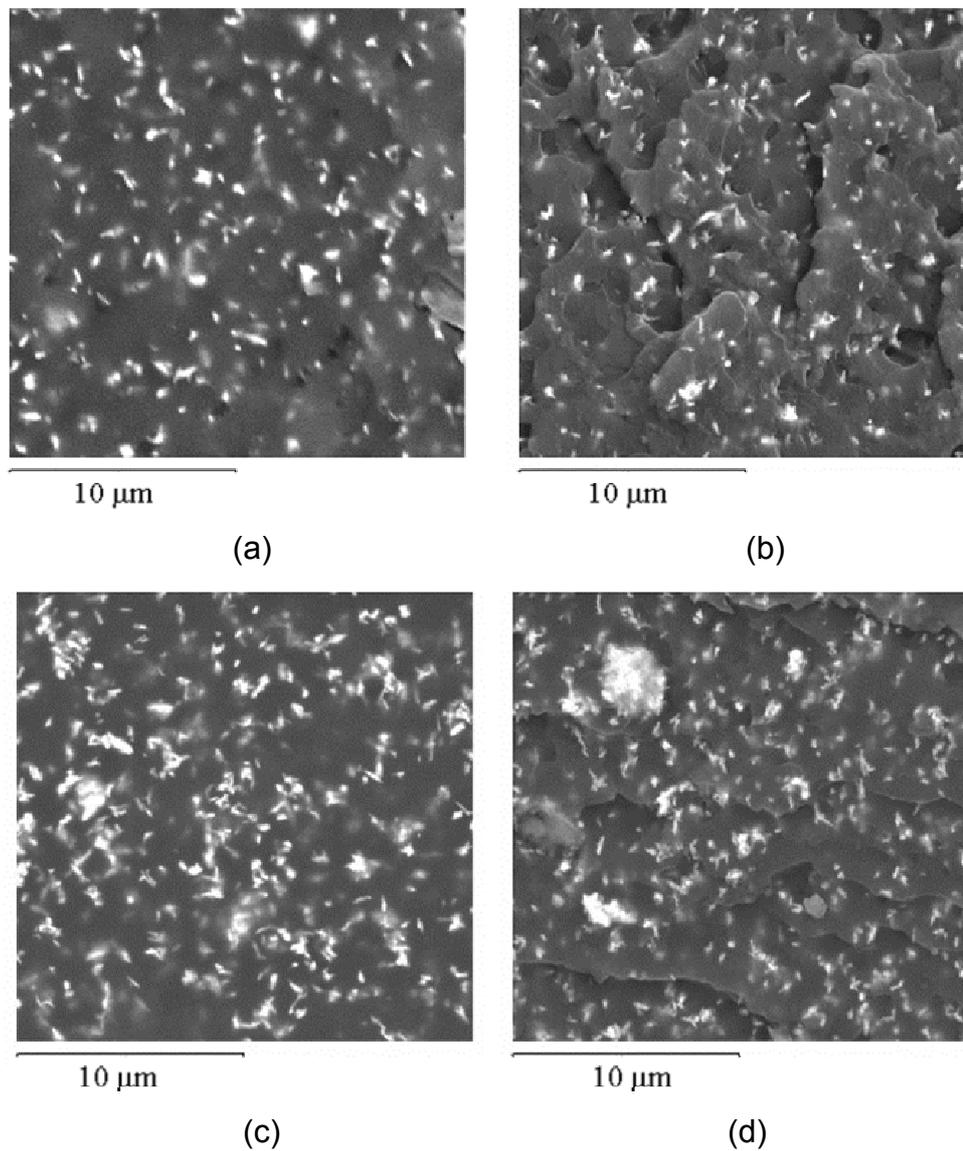


Figura 4.26 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura: a) AC-05V (superfície); b) AC-05V (fratura); c) AC-10V (superfície); e d) AC-10V (fratura). Aumento de 3000x.

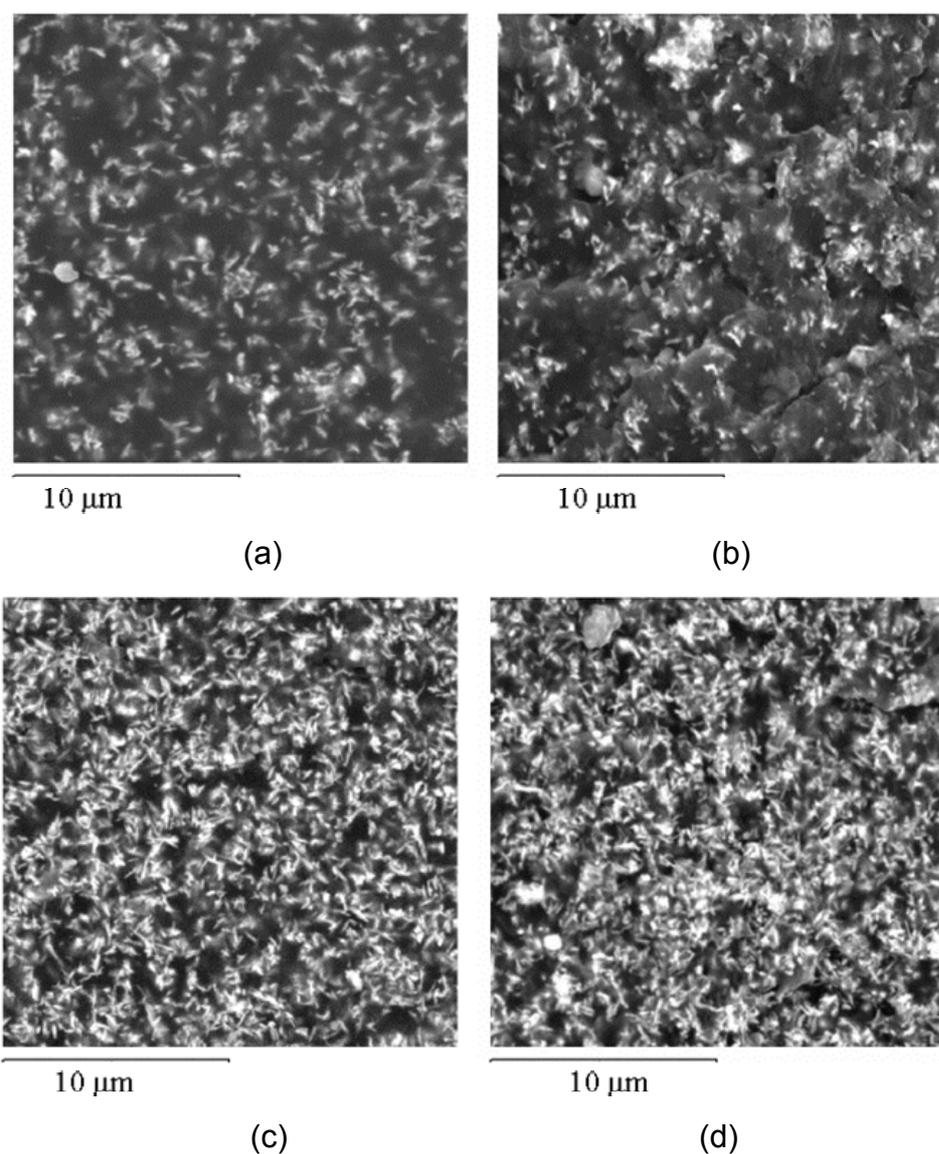


Figura 4.27 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura: a) AC-15V (superfície); b) AC-15V (fratura); c) AC-35V (superfície); e d) AC-35V (fratura). Aumento de 3000x.

Após envelhecimento, no caso do OFM, de maneira análoga ao sistema PA, as imagens parecem traduzir um afloramento do sólido, sugerindo uma contração da matriz, como pode ser observado na Figura 4.28.

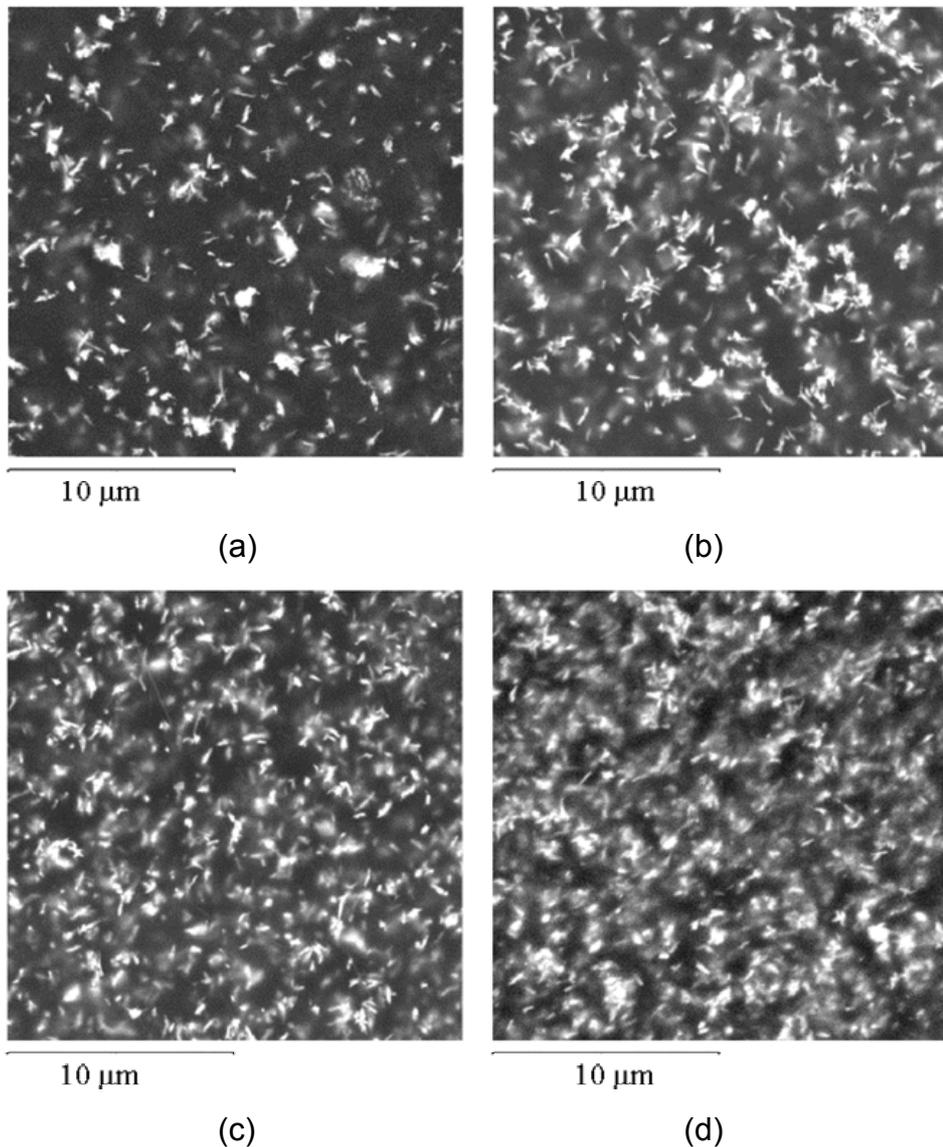


Figura 4.28 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície para o sistemas AC após envelhecimento: a) AC-05V; b) AC-10V; c) AC-15V; e d) AC-35V. Aumento de 3000x.

Para os sistemas AC/OFM, as imagens de superfície também mostram boa distribuição, no entanto a dispersão é de má qualidade. Cabe assinalar que especificamente no caso da concentração de 35%, uma comparação entre os sistemas AC/OFM (Figura 4.29d) e PA/OFM (Figura 4.24d) das imagens da superfície de fratura revelam que a sobreposição das lamelas do OFM no caso do sistema AC aparentemente é mais uniforme, se bem que também neste caso se observa algumas regiões onde aparecem aglomerados na forma de

feixes. As imagens para os sistemas AC/OFM são apresentadas na Figura 4.29.

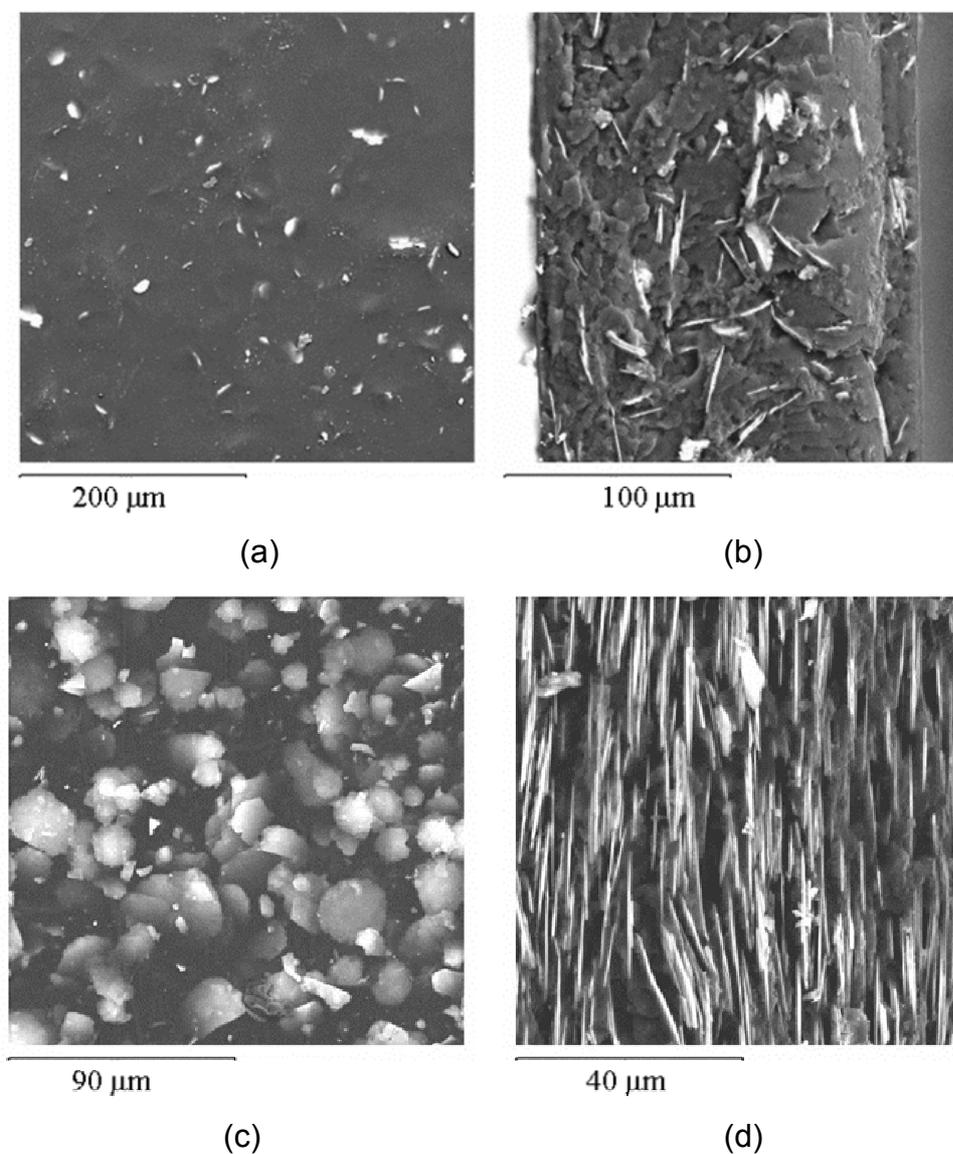


Figura 4.29 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura para o sistemas PA/OFM: a) PA-05M (superfície); b) PA-05M (fratura); c) PA-35M (superfície); e d) PA-35M (fratura). Aumentos de 200x, 400x, 500x e 1000x, respectivamente.

As imagens para o sistema AC/OFM não revelam nenhum efeito observável e evidente do envelhecimento, como mostra a Figura 4.30.

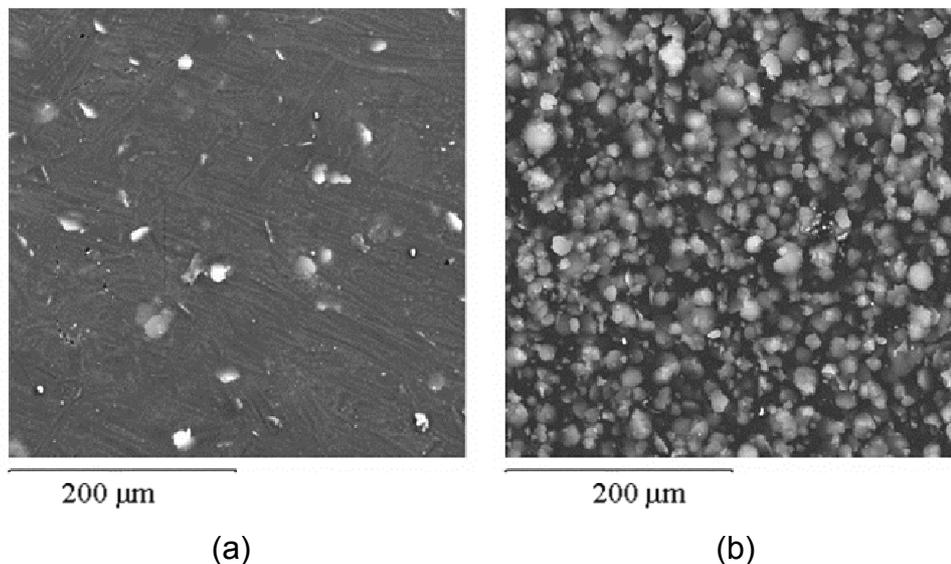


Figura 4.30 Imagens obtidas via Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície dos sistemas AC/OFM após envelhecimento: a) AC-05M e b) AC-35M. Aumentos de 200x.

Para os sistemas estudados, tanto para o PA como o AC, independentemente do tipo de óxido de ferro, as imagens de MEV mostraram que a distribuição do sólido na matriz pode ser considerada aceitável. No entanto, a sua dispersão é deficiente com evidente formação de agregados, cujos tamanhos médios estimados aumentam com o aumento da concentração de sólido, destacando-se no caso do sistema AC-35V um número acentuado de defeitos entre os agregados.

Como consequência das observações acima, esperar-se-ia em termos de propriedade de transporte de água os seguintes resultados:

- a) aumento na solubilidade para todos os sistemas com o aumento da concentração de pigmento;
- b) caso não haja uma boa molhabilidade na interface matriz/sólido, e dependendo da distância entre os agregados, principalmente no caso dos sistemas com OFV, a diminuição na permeabilidade, em função do aumento da concentração de sólidos, deveria ser menor que aquela teoricamente esperada.
- c) Do ponto de vista da solubilidade, dois conjuntos de imagens, quais sejam AC e PA com 35% de OFV e AC e PA com 35%

de OFM, sugerem que a solubilidade no sistema AC-35V deveria ser maior que aquela no sistema PA-35V, enquanto que a solubilidade no sistema AC-35M deveria ser menor do que aquela no sistema PA-35M.

- d) Considerando-se o inevitável efeito de contração da matriz polimérica em função do tempo de exposição à radiação UV e o conseqüente fenômeno de erosão superficial, o sistema AC-35M deveria, tendo em vista a disposição das lamelas na fase matriz (Figura 4.29d), este sistema deveria oferecer maior resistência tanto à solubilidade quanto ao transporte de água, mesmo após o período de exposição de 300 horas sob radiação UV.

Estas considerações, quando comparadas com a análise dos resultados das propriedades de transporte, discutidos no item 4.2, corroboram de forma coerente à análise conjunta do parâmetro transporte de água e imagem de microscopia observada.

#### 4.4.2 Microscopia de Força atômica (MFA)

Foram selecionados dois sistemas, quais sejam, PA-35V e AC-35V novos e envelhecidos, a serem submetidos à análise de Microscopia de Força Atômica (MFA). O intuito desta análise é verificar o efeito do envelhecimento sob radiação UV na morfologia superficial das amostras nas amostras.

Através do ensaio foram obtidas imagens bidimensionais e tridimensionais, além da topografia superficial através de uma secção específica. As imagens bidimensionais obtidas são apresentadas no Apêndice F. As imagens tridimensionais são apresentadas na Figura 4.31.

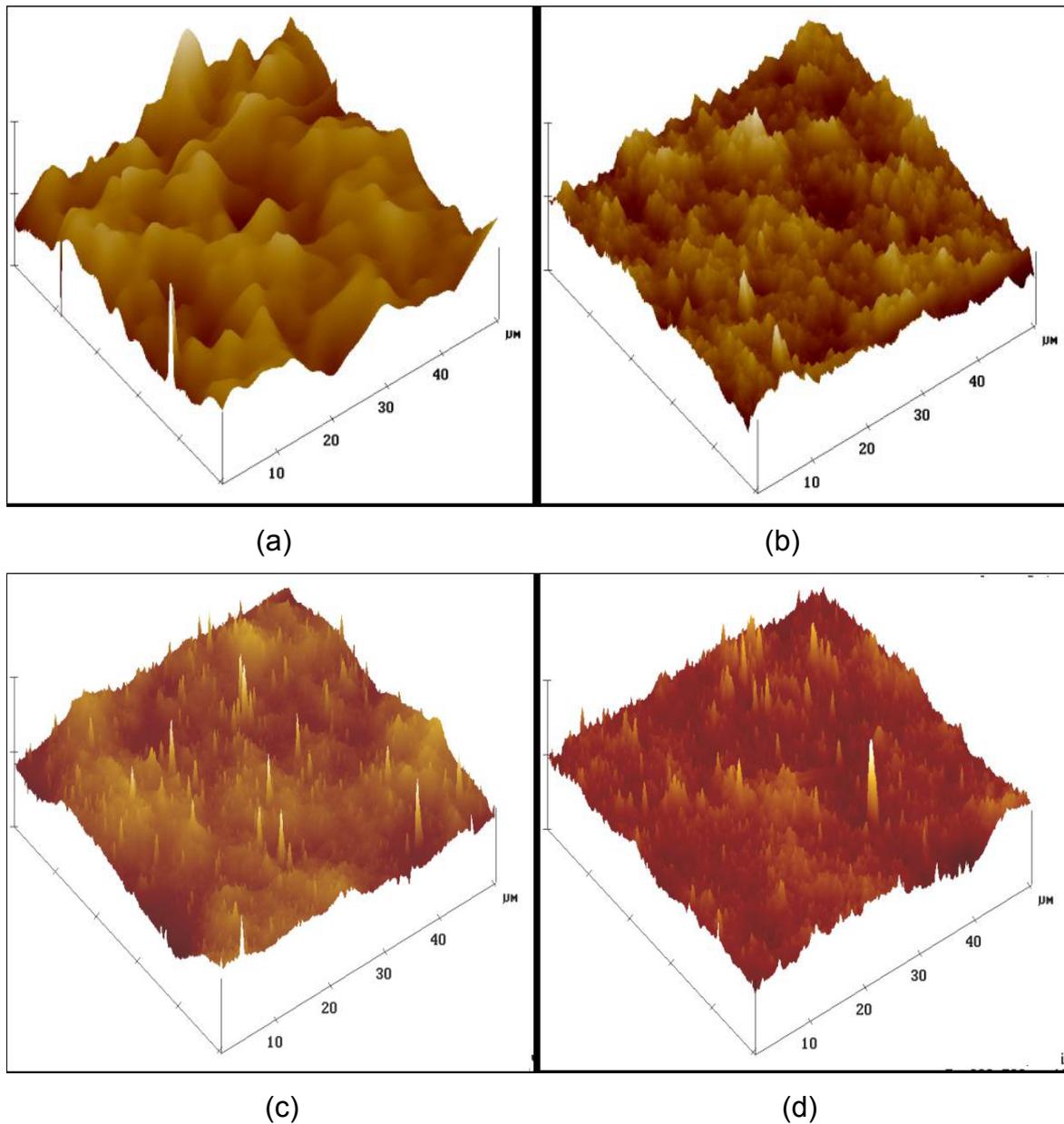
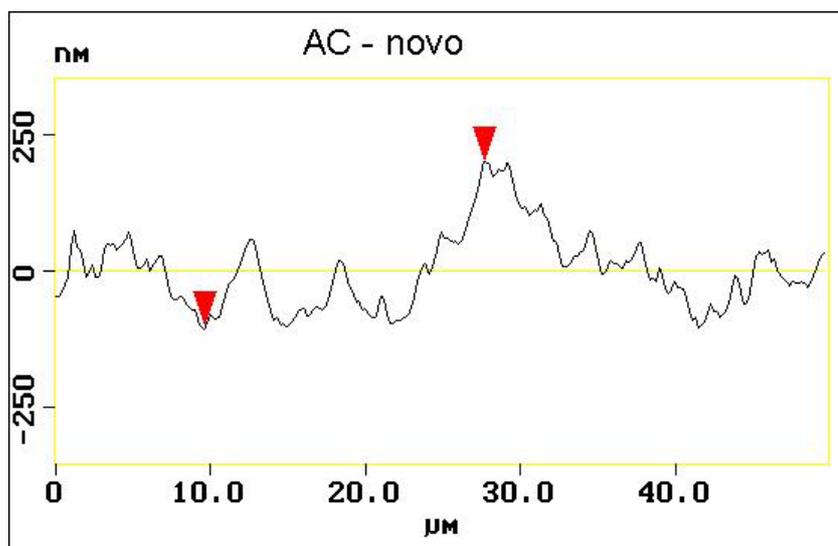


Figura 4.31 Imagens tridimensionais obtidas via MFA: a) superfície do sistema AC-35V após envelhecimento; b) superfície do sistema AC-35V novo; c) superfície do sistema PA-35V após envelhecimento; e d) superfície do sistema PA-35V novo. Áreas de  $2500 \mu\text{m}^2$ .

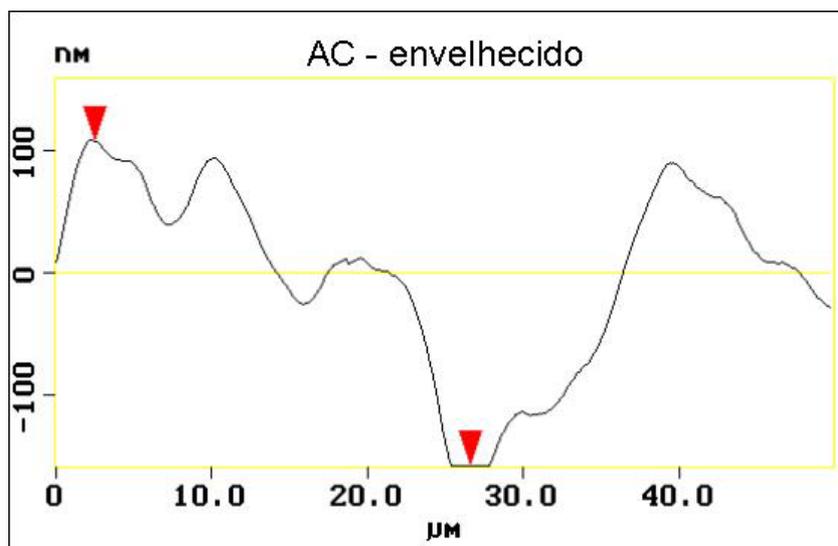
A partir da Figura 4.31, o que se observa é que no caso dos sistemas AC, o envelhecimento é bastante evidente, uma vez que a superfície do sistema envelhecido (4.31a) apresenta agregados maiores, tanto em comprimento como em largura, em relação ao sistema novo (4.31b). No caso do sistema PA, o efeito do envelhecimento é mais sutil, mas ainda assim pode ser observado

com clareza. No sistema PA após envelhecimento a superfície apresenta picos mais elevados em relação ao sistema novo.

A topografia superficial através de uma secção específica das amostras, como apresentado nas Figuras 4.32 e 4.33 também é um parâmetro que corrobora com a observação das imagens de MFA tridimensionais, no que diz respeito ao aumento da concentração superficial de sólidos por unidade de área nas amostras envelhecidas sob radiação UV.

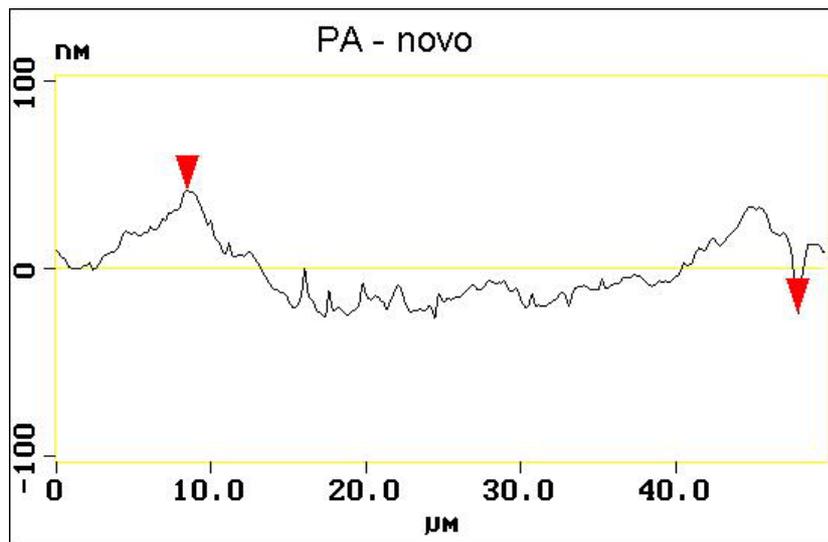


(a)

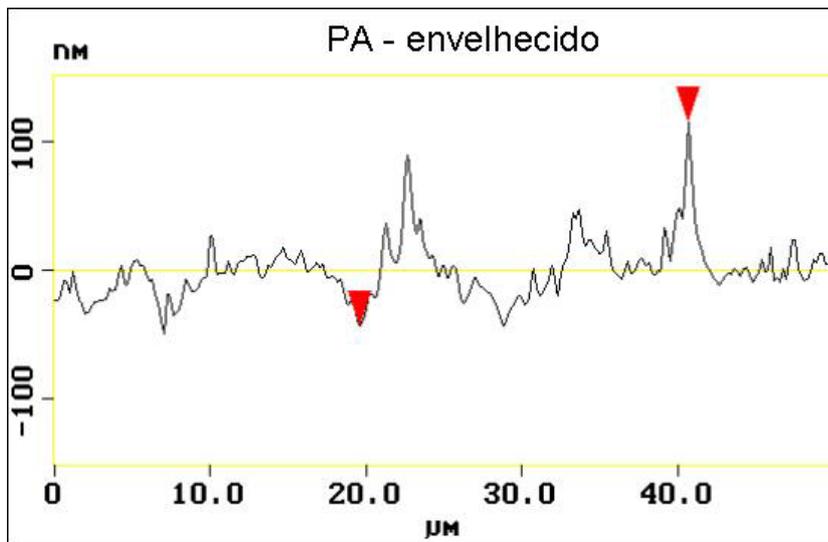


(b)

Figura 4.32 Perfil da rugosidade obtido através de análise de MFA para o sistema AC-35V: a) novo e b) após envelhecimento.



(a)



(b)

Figura 4.33 Perfil da rugosidade obtido através de análise de MFA para o sistema PA-35V: a) novo e b) após envelhecimento.

É importante assinalar que estes resultados confirmam a validade do fenômeno de contração superficial em função do tempo de exposição à radiação UV, conforme discutido no item 2.4.2.

#### 4.5 Estudos complementares dos sistemas que apresentaram melhores resultados de transporte e sorção de água

Tendo em vista os resultados obtidos de transporte de água, sorção e MEV, nos quais o sistema AC-35M apresentou melhor desempenho, optou-se por realizar ainda um estudo de transporte de água neste sistema com tempos maiores de envelhecimento, a fim de verificar a estabilidade deste sistema frente à radiação UV.

Amostras do sistema AC-35M foram submetidas ao envelhecimento por radiação UV durante 3 tempos diferentes, quais sejam 400, 600 e 800 horas, nas mesmas condições descritas no item 3.4.4. Após o envelhecimento as amostras foram submetidas ao ensaio de transporte de água, nas mesmas condições descritas no item 3.4.1. Os gráficos de transporte de água para estes sistemas estão no Apêndice G. A Tabela 4.5 apresenta os resultados obtidos, bem como o sistema com 300 horas de envelhecimento, já apresentado no item 4.2.

Tabela 4.5 Permeabilidades obtidas para o sistema AC-35M novo e após 4 tempos de envelhecimento

Sistema	Tempo de Envelhecimento (horas)	Permeabilidade à água ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
AC-35M	0	$2,61 \times 10^{-6}$
AC-35M	300	$2,66 \times 10^{-6}$
AC-35M 1	400	$2,81 \times 10^{-6}$
AC-35M 2	600	$2,64 \times 10^{-6}$
AC-35M 3	800	$2,77 \times 10^{-6}$
MÉDIA:		$2,72 \times 10^{-6}$
DESVIO PADRÃO:		$0,08 \times 10^{-6}$

A partir destes resultados, pode-se observar que mesmo para tempos longos de envelhecimento, a permeabilidade no sistema AC-35M permanece praticamente constante, revelando mais uma vez a eficiente resistência à radiação UV deste sistema.

Também como estudo complementar, foram selecionados para cada resina, os sistemas que apresentaram melhor desempenho no transporte de água com altas concentrações de pigmento, para realização do ensaio de transporte iônico. Para um estudo comparativo, este ensaio também foi feito nas resinas puras, bem como nas concentrações de 5%, 10% e 35% de OFV, e ainda na concentração de 35% de OFM, de acordo com a metodologia descrita no item 3.4.3.

Exemplos de resultados experimentais de transporte iônico registrado como condutividade em função do tempo são representados na Figura 4.34.

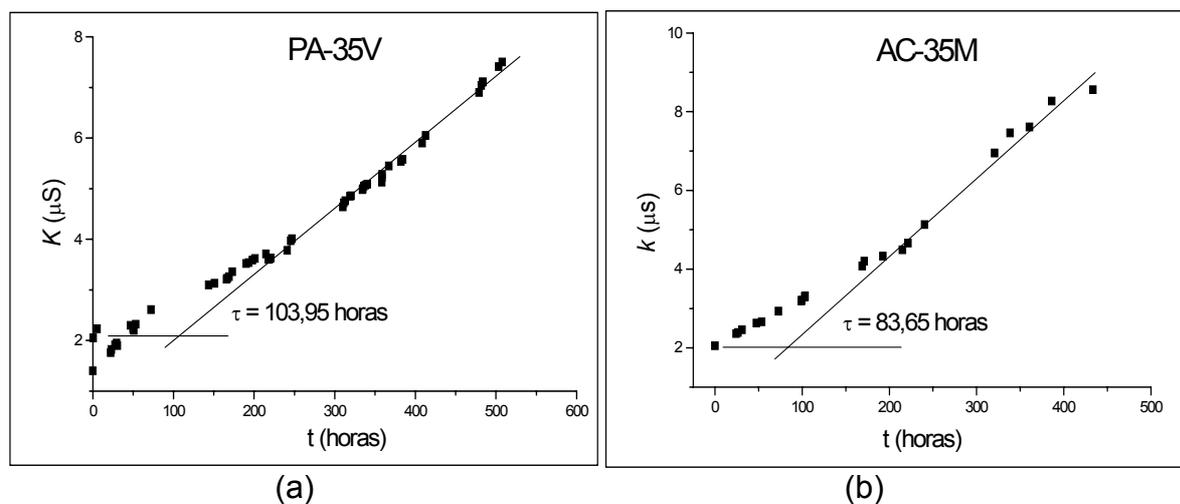


Figura 4.34 Variação da condutividade ( $k$ ) obtida em função do tempo ( $t$ ) para os sistemas: a) PA-35V e b) AC-35M, demonstrando a obtenção do *time-lag*, ( $\tau$ ).

Os gráficos de  $K$  em função de  $t$  para os demais sistemas estudados são apresentados no Apêndice H. Através da equação da curva padrão (equação 3.9), obtida na calibração do condutivímetro, é possível determinar a concentração referente a cada ponto obtido na Figura 4.34 e, portanto, determinar  $\Delta C/\Delta t$  para cada amostra. Com isto, e através das equações 3.10,

3.12 e 3.13 calcula-se respectivamente: o fluxo de íons ( $J_{\text{ions}}$ ), a permeabilidade iônica ( $P_{\text{ions}}$ ) e o coeficiente de difusão iônica ( $D_{\text{ions}}$ ). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Valores de  $J_{\text{ions}}$ ,  $P_{\text{ions}}$  e  $D_{\text{ions}}$  obtidos para os sistemas AC e PA puros e nas concentrações de 5%, 10% e 35% com OFV e 35% com OFM.

Sistema	Jíons (g.cm-2.s-1)	Píons (cm2.s-1)	Díons (cm2.s-1)
PA-00	15,0 x 10-11	8,81 x 10-11	9,15 x 10-7
PA-05V	27,5 x 10-11	14,1 x 10-11	3,01 x 10-7
PA-10V	4,10 x 10-11	3,39 x 10-11	*
PA-35V	3,67 x 10-11	1,99 x 10-11	5,82 x 10-7
PA-35M	4,56 x 10-11	3,25 x 10-11	*
AC-00	9,50 x 10-11	11,81 x 10-11	14,3 x 10-7
AC-05V	20,8 x 10-11	8,09 x 10-11	5,87 x 10-7
AC-10V	12,1 x 10-11	6,37 x 10-11	4,01 x 10-7
AC-35V	8,89 x 10-11	3,31 x 10-11	*
AC-35M	5,08 x 10-11	2,21 x 10-11	4,66 x 10-7

\* Para estes sistemas, o valor de  $\tau$  não pôde ser determinado com precisão.

Os valores para os coeficientes de difusão iônica foram calculados utilizando-se o *time-lag* ( $\tau$ ) obtido através dos gráficos de  $k \times t$ . No caso dos sistemas PA-10V, PA-35M e PC-35V não foi possível determinar os valores de  $\tau$  com precisão, como mostrado na Figura 4.35.

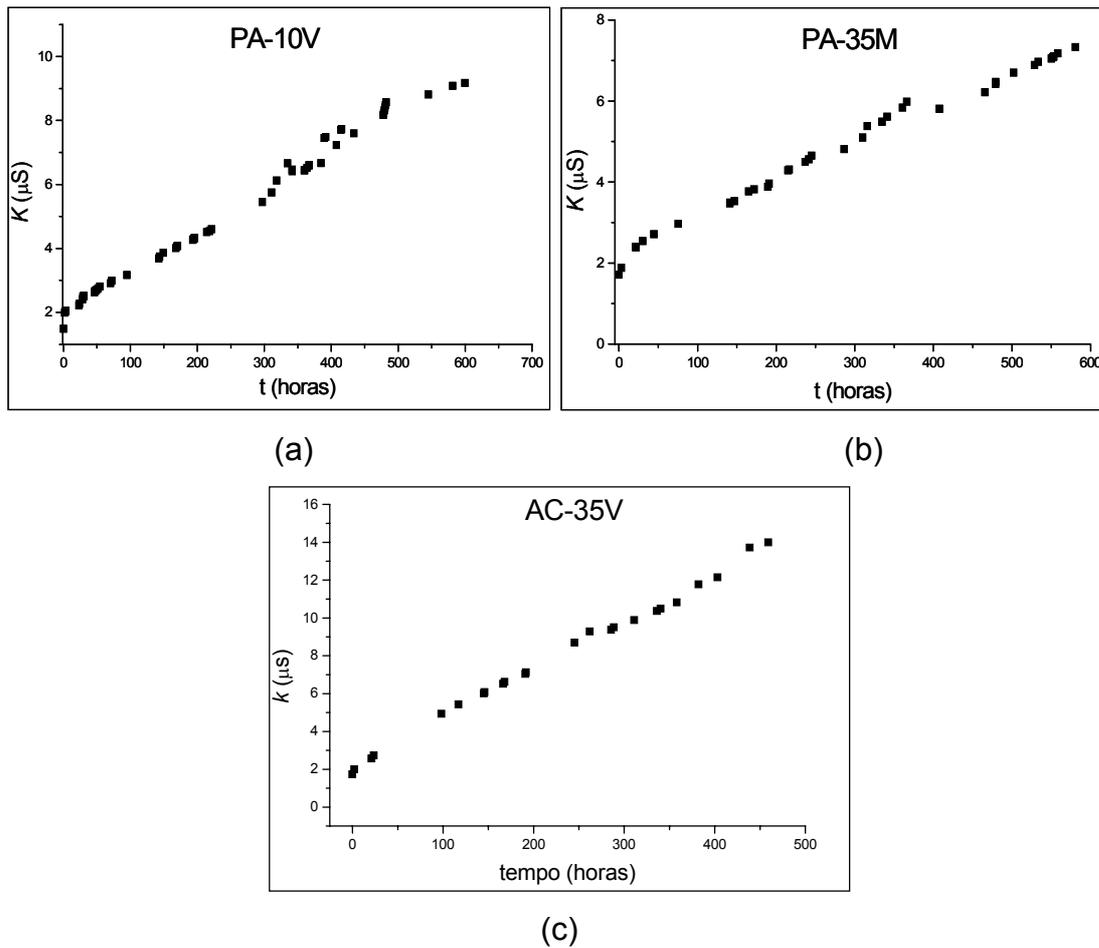


Figura 4.35 Resultados de transporte iônico para os sistemas PA-10V, PA-35M e PC-35V, dos quais não foram obtidos os valores de  $\tau$  com precisão.

A partir dos resultados apresentados na tabela, o que se observa é uma redução de forma geral na permeabilidade e no coeficiente de difusão iônica com o aumento da concentração de pigmento. Como pode ser constatado, os melhores desempenhos observados em relação ao transporte iônico foram dos sistemas PA-35V e PC-35M, corroborando com os resultados já apresentados para as propriedades de transporte de água.



## 5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados de permeabilidade apresentados neste trabalho os melhores sistemas para proteção anticorrosiva, são, no caso da resina PA, os sistemas PA-05M e PA-35V, enquanto que os sistemas AC-35M e AC-05M são os mais eficientes no caso da resina AC, devido às menores permeabilidades apresentadas por estes quatro sistemas.

Com relação aos dados de solubilidade obtidos, o que se observou foi um aumento generalizado da solubilidade com o aumento da concentração de pigmento, em ambas as resinas, com exceção dos sistemas AC/OFM, onde a solubilidade cai.

Paralelamente a este resultado, os valores do coeficiente de difusão obtidos apresentam um comportamento ligeiramente oposto, isto é, ele cai suavemente com o aumento da concentração, com exceção mais uma vez dos sistemas AC/OFM. Estes resultados indicam que para os sistemas à base da resina PA, e para o sistema AC/OFV, a interação sólido/matriz é aquém da desejada. Isto pode ser afirmado a partir dos resultados descritos acima, uma vez que o aumento da solubilidade deve ser atribuído predominantemente à fase sólida, pois, caso a solubilidade fosse atribuída à fase polimérica, então este parâmetro deveria apresentar valores decrescentes com o aumento da concentração de pigmento. Sendo assim, a explicação para esse aumento da solubilidade pode ser tanto a formação de agregados porosos da fase sólida, como a hidrólise das partículas de pigmento.

Já os resultados obtidos para os sistemas AC/OFM, onde o comportamento foi oposto aos demais sistemas, indicam uma boa interação do pigmento OFM com a matriz, uma vez que a solubilidade foi reduzida com o aumento da concentração de OFM, ou seja, a solubilidade destes sistemas não está associada predominantemente à fase sólida. Ainda, o aumento observado no coeficiente de difusão pode ser atribuído ao gradiente de densidade no interior do sistema, devido à existência de tensões residuais geradas durante a formação do filme polimérico sobre as partículas de OFM, que apresentam geometria assimétrica, favorável à formação de tensões. Porém, este aumento

do coeficiente de difusão não foi suficiente para promover um aumento na permeabilidade, uma vez que este aumento foi contrabalançado pela redução na solubilidade.

A partir das imagens obtidas via MEV foi possível observar a existência de agregados porosos, sendo que para todos os sistemas analisados observou-se boa distribuição, porém má dispersão das partículas sólidas. Também foi observado que os sistemas mais eficientes em termos de transporte e sorção de água apresentaram dispersão sutilmente melhor que os demais sistemas. Esta observação ficou mais evidente nos sistemas com altas concentrações. Assim, o sistema AC-35M apresentou uma disposição das partículas mais uniforme do que o sistema PA-35M; o mesmo ocorreu com o sistema PA-35V, onde as partículas de OFV formam agregados menores do que aqueles observados no sistema AC-35V.

Análise de MFA realizadas para dois sistemas com mesmo pigmento e mesma concentração, porém em resinas diferentes, novos e após envelhecimento sob radiação UV, mostraram o efeito do envelhecimento na superfície destas amostras. Foi possível observar para os sistemas envelhecidos o aumento da concentração superficial de sólidos por unidade de área, através da topografia superficial das amostras.

Resultados obtidos para o de transporte de água em amostras do sistema AC-35M, envelhecidas sob radiação UV com três diferentes tempos de envelhecimento, comprovaram a estabilidade deste sistema frente à radiação UV, uma vez que o valor da permeabilidade permaneceu praticamente constante com o aumento do tempo de envelhecimento.

A fim de complementar os estudos realizados, foram feitos ensaios de transporte iônico em dois dos sistemas considerados mais eficientes em termos de transporte e sorção de água, bem como nas resinas puras e nas concentrações de 5%, 10% e 35% de OFV, e ainda na concentração de 35% de OFM. Os resultados obtidos neste ensaio corroboraram com as considerações feitas a cerca do transporte e sorção de água, isto é, os resultados de transporte iônico foram melhores para os sistemas PA-35V e AC-35M.

Desta forma, entre o conjunto de sistemas estudados, dois foram considerados os mais eficientes como tintas de acabamento, quais sejam: PA-05M e AC-35M. No entanto, o fator custo deve ser também analisado na escolha de um sistema de pintura.

Caso seja desejável reduzir a quantidade de resina do sistema, a fim de se obter um menor custo, os sistemas com altas concentrações de pigmento são indicados. Neste caso, comparando-se os quatro sistemas estudados com 35% de óxido de ferro (a maior concentração estudada), destacam-se os sistemas AC-35M e PA-35V, que apresentaram menores permeabilidades em relação aos outros dois, AC-35V e PA-35M. Deve-se assinalar ainda que o sistema AC-35M apresenta maior resistência à radiação UV, devido ao formato em escamas do pigmento OFM.

Caso seja necessário resguardar o custo em pigmentos, deve-se utilizar os sistemas com menores concentrações. Entre os quatro sistemas com 5% de óxido de ferro estudados, as menores permeabilidades encontradas são nos sistemas com OFM, que apresentaram valores de 4 vezes menores (PU alifática) e 2 vezes menores (PU acrílica) que os sistemas correspondentes com OFV.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros pode-se citar as seguintes sugestões:

- 1) complementação dos estudos de transporte iônico nos sistemas novos e envelhecidos para todas as concentrações de sólidos avaliadas;
- 2) planejar experimentos de acompanhamento da dependência da topografia superficial dos sistemas estudados em função do tempo de envelhecimento, usando MFA;
- 3) proceder ao envelhecimento em intemperismo natural dos sistemas estudados e em função de cada tempo de envelhecimento pré estabelecido, proceder uma lavagem superficial nas amostras e subsequente determinação do conteúdo de sólidos. Este trabalho teria como objetivo o estabelecimento de um perfil cinético da perda do conteúdo de sólido para o meio ambiente em função do tempo de envelhecimento;
- 4) estender os estudos com sistemas carregados com OFM para tempos de envelhecimento superiores a 2000 horas de exposição sob radiação UV.
- 5) avaliar o desempenho dos sistemas de acabamento AC-35M e PA-35V sob *primers* a base de epóxi-poliamida rica em zinco.



## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. ABRAFATI. Evolução colorida. Disponível em: <http://www.abrafati.com/mercado/index/htm> e <http://www.com/informativos.htm>. Acesso em 05 jul. 2004.
- 2 . ABRAFATI. Tintas e vernizes: ciência e tecnologia. 2ª ed. São Paulo, v. 1.
3. BASF Coatings. Disponível em : [http:// www.basf.com](http://www.basf.com). Acesso em 06 jul. 2004.
4. SETOR de tintas no Brasil. Disponível em: <http://www.quimica.com.br/revista/qd396/tintas2.htm>. Acesso em 16 jun. 2004.
5. TINTAS anticorrosivas oferecem melhor proteção aos metais. Disponível em: [http://www.mundocor.com.br/tintas/tinta\\_anticorrosiva.htm](http://www.mundocor.com.br/tintas/tinta_anticorrosiva.htm). Acesso em 06 jul. 2004.
6. D'ALKAINE, C. V. et al. Corrosão e proteção: pinturas industriais. São Carlos: UFSCar, 1988. Apostila.
7. TURNER, G. P. A. Introduction to paint chemistry and principles of paint technology. 2ª ed. Londres: Chapman and Hall, 1980.
8. GRANIER, V. et al. New isocyanates for low voc high performance polyurethane coatings. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 7. 2001, São Paulo. Anais...São Paulo, 2001. v. 1, p. 119-130.
- 9 . ARAÚJO, R. C. S. et al. Development of polyurethane coatings using eucalyptustar and castor oil. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 7. 2001, São Paulo. Anais... São Paulo, 2001. v. 2, p. 485-498.

10 . PIRES, R. Recent trends and developments in two-pack polyurethane coatings. In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 7. 2001, São Paulo. Anais...São Paulo, 2001. v. 2, p. 401-414.

11 . BEIRO, M. et al. Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, v. 46, p. 97-106, 2003.

12. INONE, P. C.; GARCIA, C. M.; RÚVOLO FILHO, A. Evaluating barrier properties of organic coatings by water permeation and electrochemical methods. JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY, v. 75, n. 939, p. 29-36, 2003.

13. PEREZ, C. et al. Characterisation of the barrier properties of different paint systems Part II. Non-ideal diffusion and water uptake kinetics. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, v. 37, p. 169-177, 1999.

14. FIORI, D. E.; LEY, D. A.; QUINN, R. J. Effect of particle size distribution on the performance of two-component water-reducible acrylic polyurethane coatings using tertiary polyisocyanate crosslinkers. JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY, v. 72, n. 902, p. 63-69, 2000.

15. JOHNSON, M. A.; COTE, P. J. Detrended fluctuation analysis of UV degradation in a polyurethane coating. JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY, v. 75, n. 941, p. 51-57, 2003.

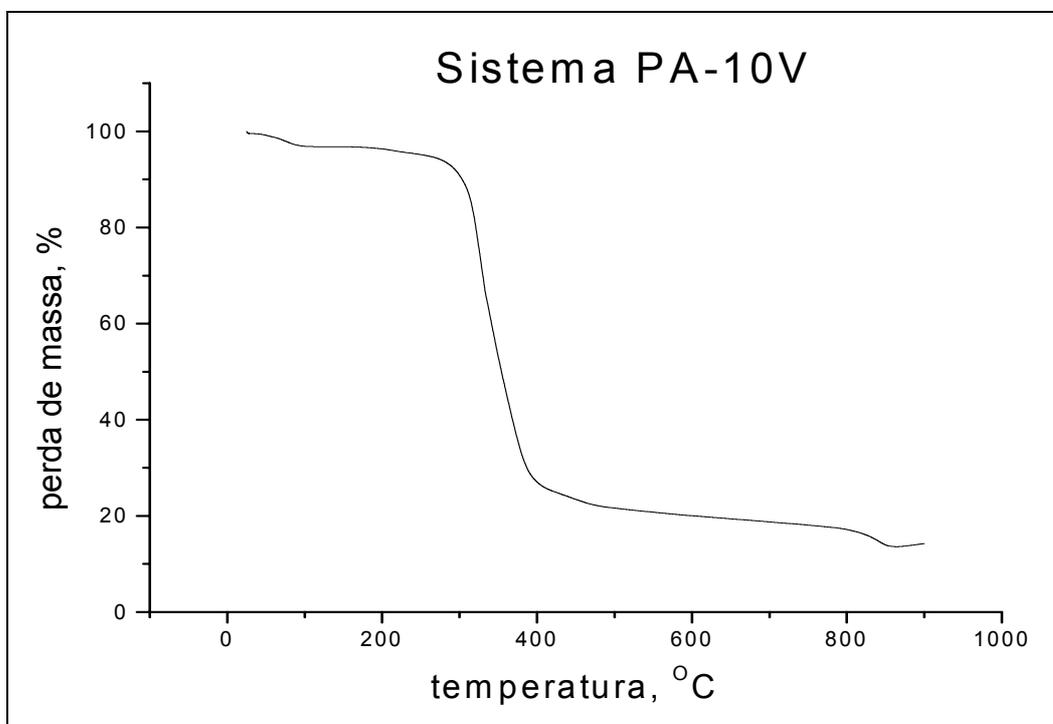
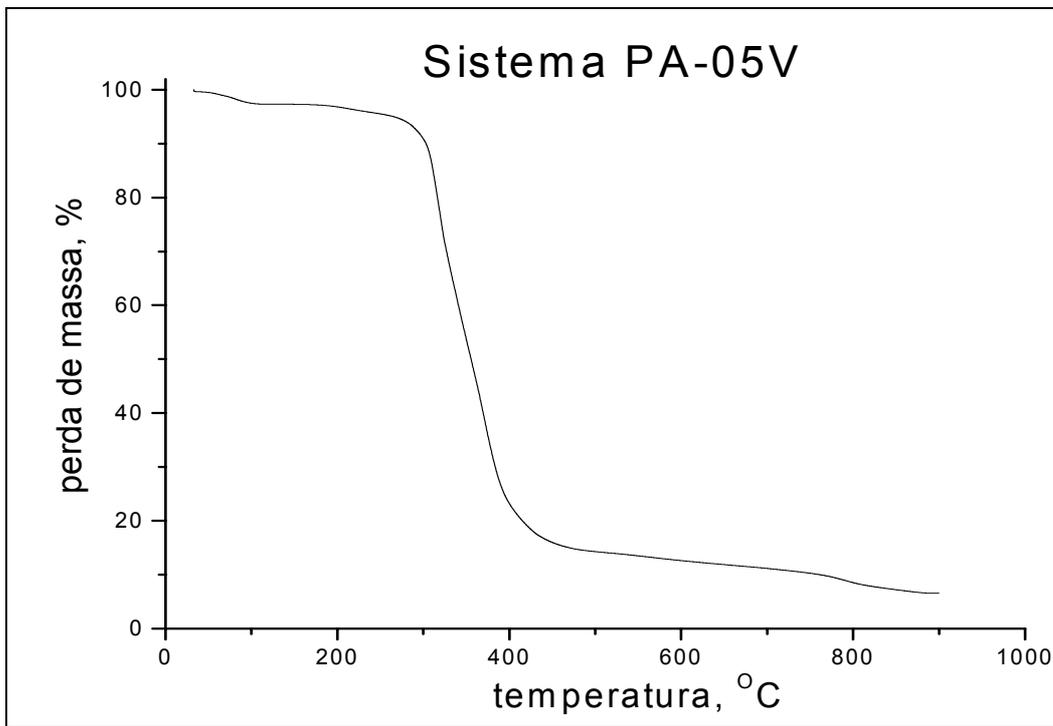
16. HENDRY, C. M. Designed permeability of micaceous iron-oxide coatings. JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY, v. 62, n.786, p. 33-42, 1990.

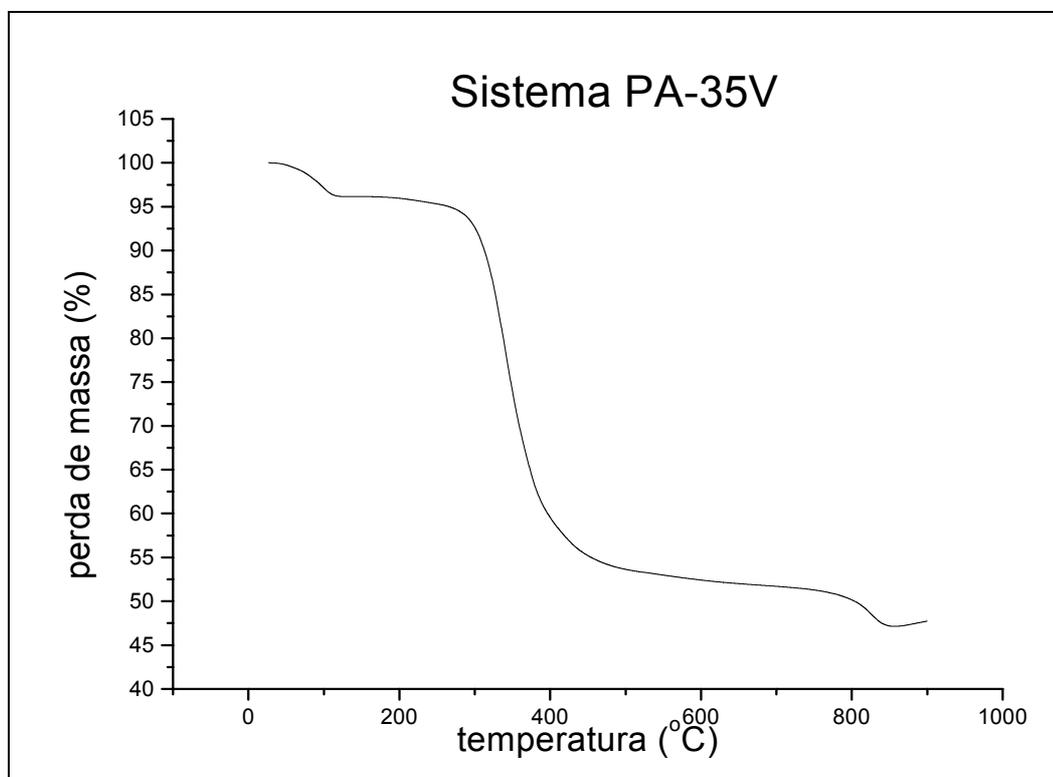
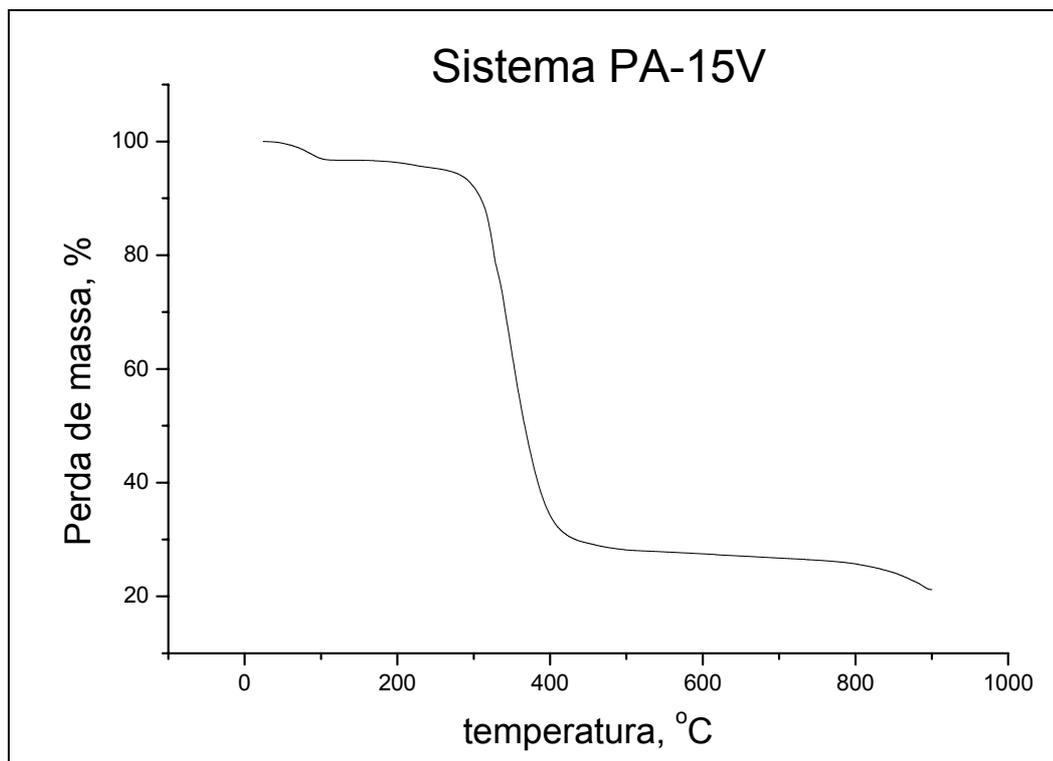
17. PAUL, S. Surface Coatings: science and technology. Chichester: John Wiley, 1985.

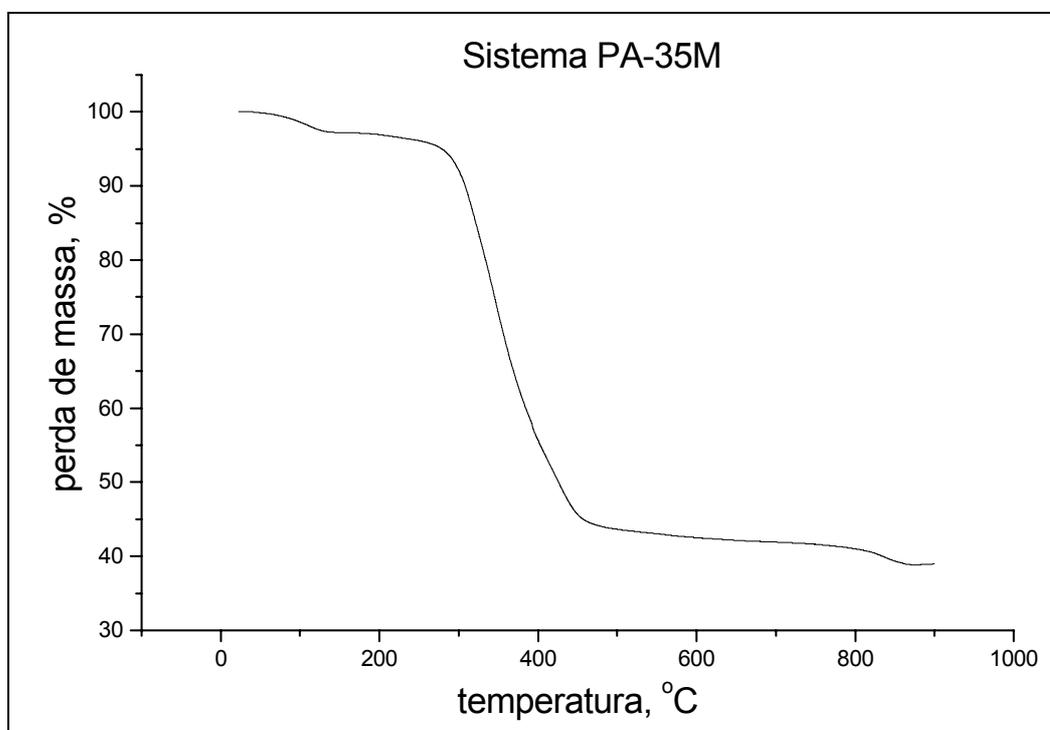
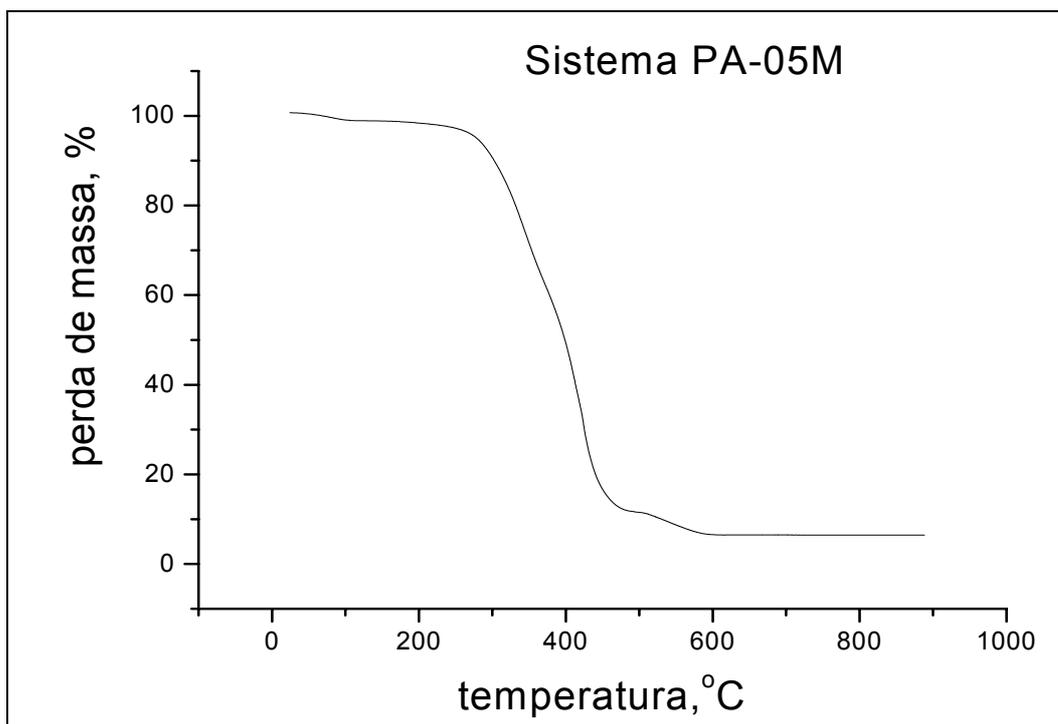
18. PERERA, D. Y.; SOLIER, P. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, v. 1, p.57, 1973.
19. SAPPOK, R.; MAYER, B.; RINK, H. P. Waterborne coatings for car refinishing In: CONGRESSO INTERNACIONAL DE TINTAS, 5. 1997, São Paulo. Anais...São Paulo, v.2, p. 727-738, 1997.
20. WIKTOREK, S.; JOHN, J. Micaceous iron oxide in protective coatings. JOURNAL OF COGS TECHNOLOGY, V.6, P. 164-170, 1983.
21. COLLING, J. H.; DUNDERDALE, J. The durability of paint films containing titanium dioxide – contraction, erosion and clear layer theories. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, v. 9, p. 47-84, 1981.
22. GEORGE, S. C.; THOMAS, S. Transport phenomena trough polymeric systems. PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, v. 26, p. 985-1017, 2001.
23. RUVOLO-FILHO, A. C. Físico-química de filmes de borracha clorada. São Carlos, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 1986, tese de doutorado.
24. CRANK, J.; PARK, G. S. Difusion in Polymers. London, Academic Press, 1968.
25. FRISCH, H. L. JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART A, v.2, p. 1115, 1964.
26. CRANK, J. The Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1956.
27. CARPENTER, A. S. TRANS. FARADAY SOC, 43, p. 529, 1947.

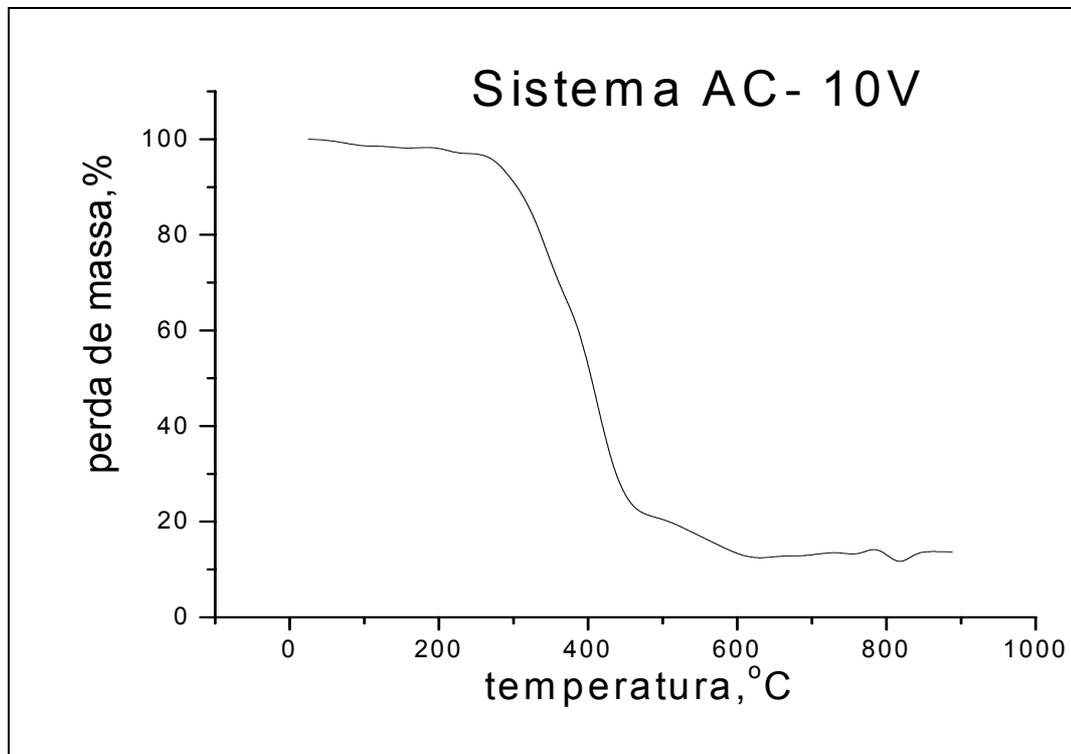
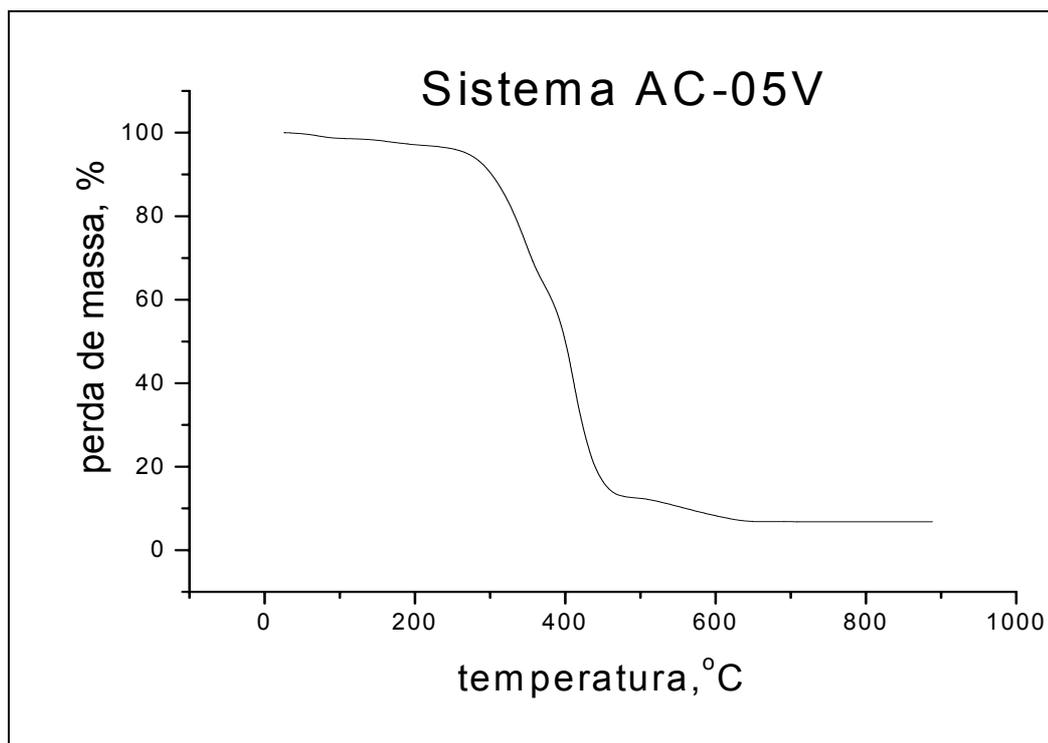
28. CARPENTER, A. S; TWISS. IND. ENG. CHEM. (ANAL), 12, p. 99, 1940.
29. ROTHSTEIN, E. C.OFF DIGEST. 37,P. 1448, 1964.
30. SHERWOOD, A. F.; RYBICKA, S. M. J. OIL COL CHEM ASSOCIATION, 49, p. 648, 1966.
31. SAKAMOTO, W. K.; GONZALES, E. R.; RÚVOLO-FILHO, A. Efeito da deformação no transporte iônico em filmes poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 1. 1991, São Paulo. Anais...São Paulo, 1991. p. 222-226.

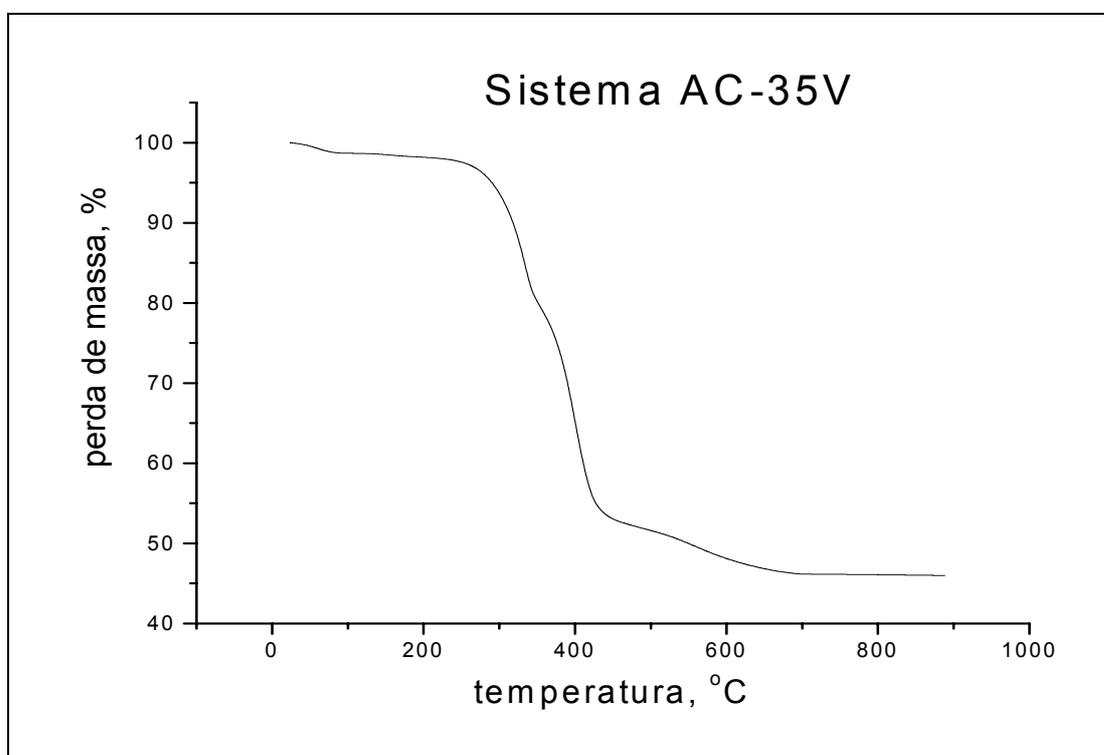
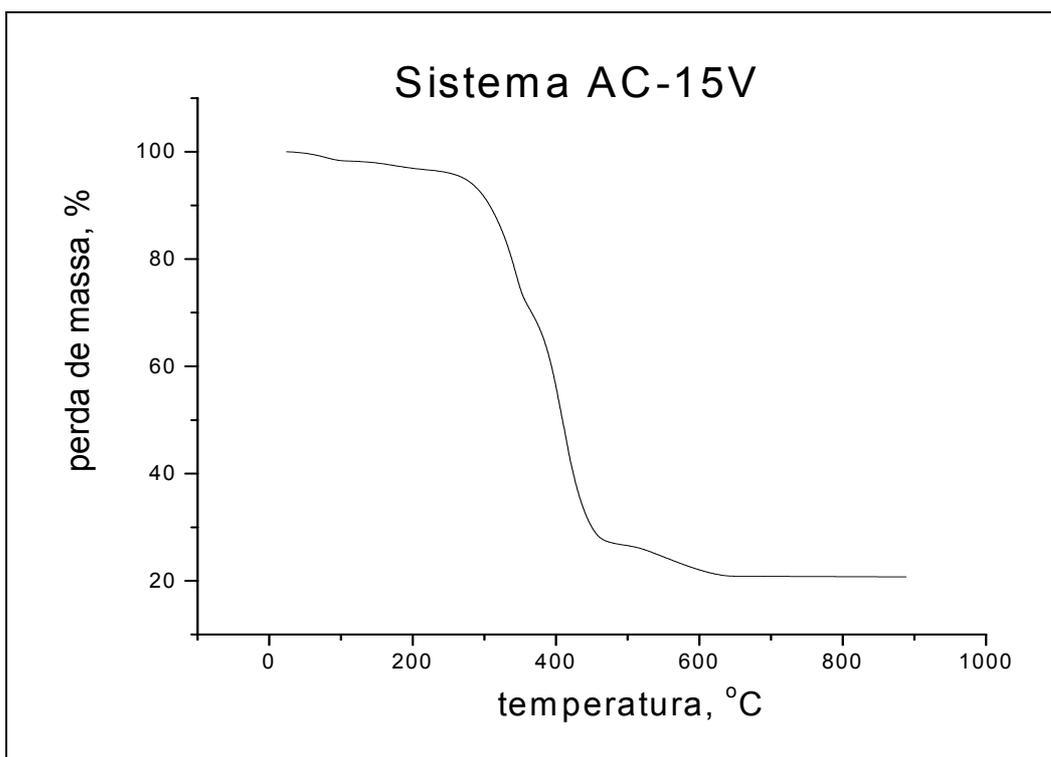
## APENDICE A – Curvas de TGA

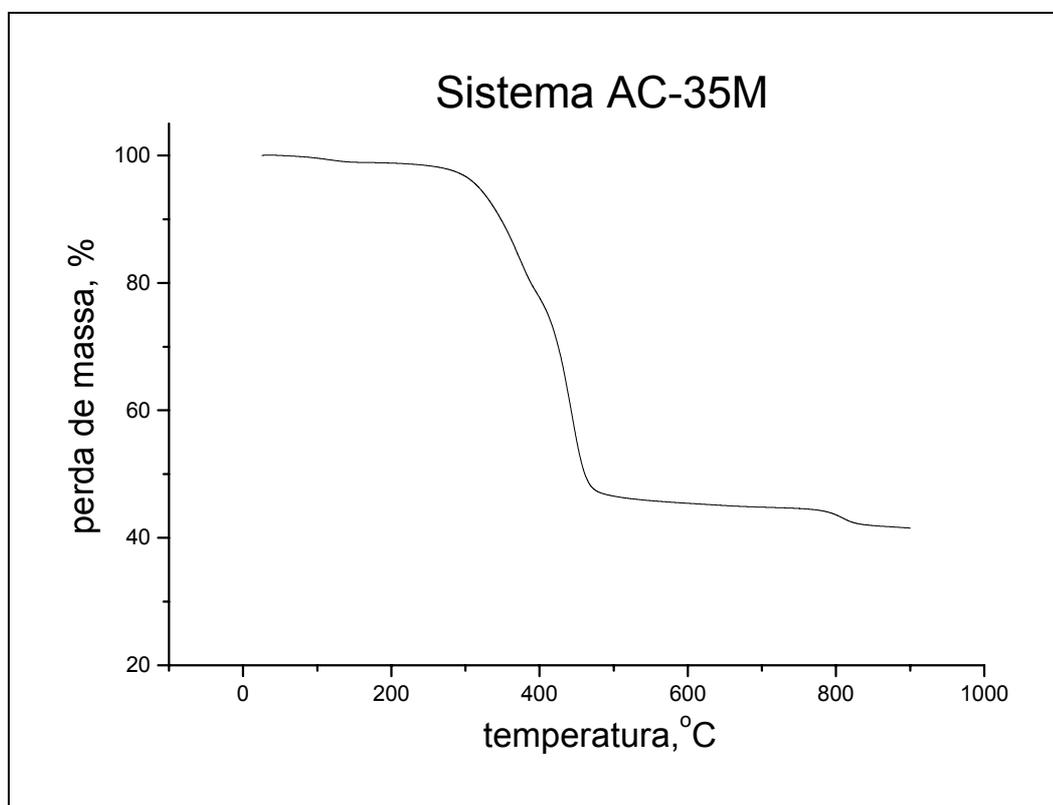
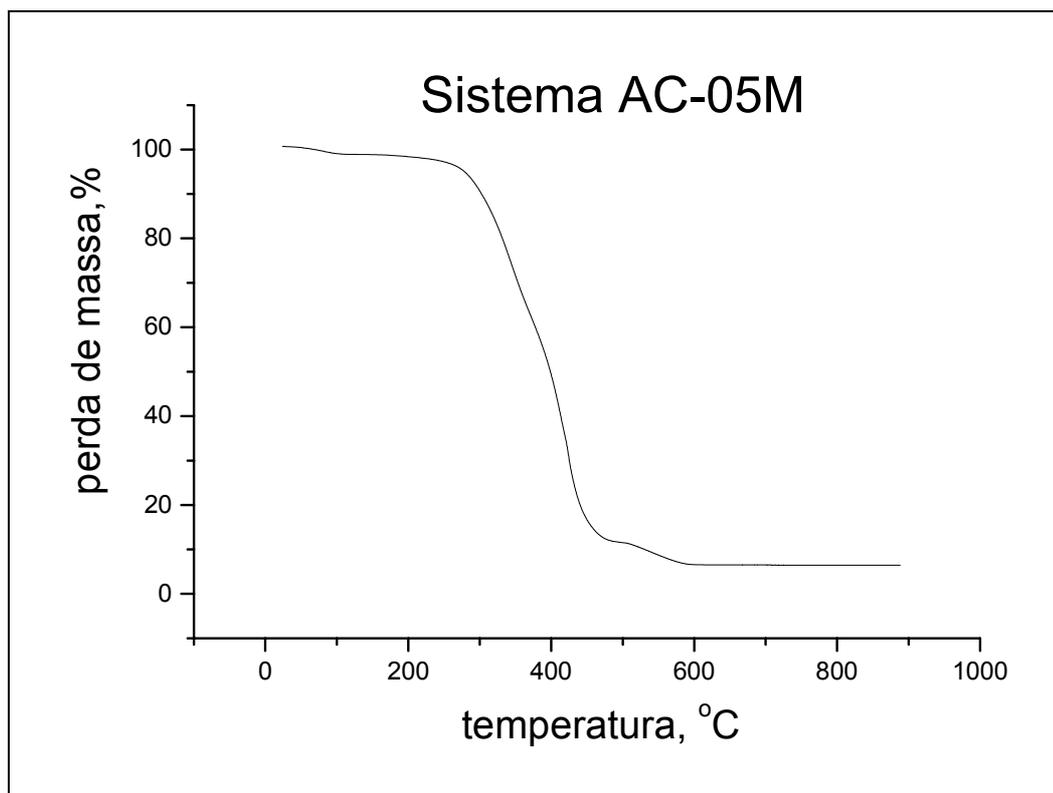




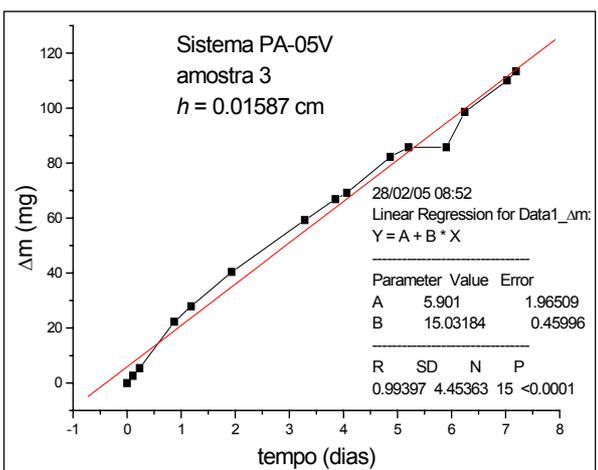
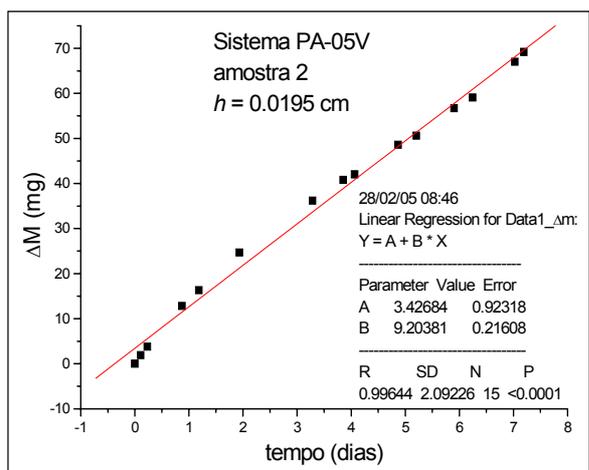
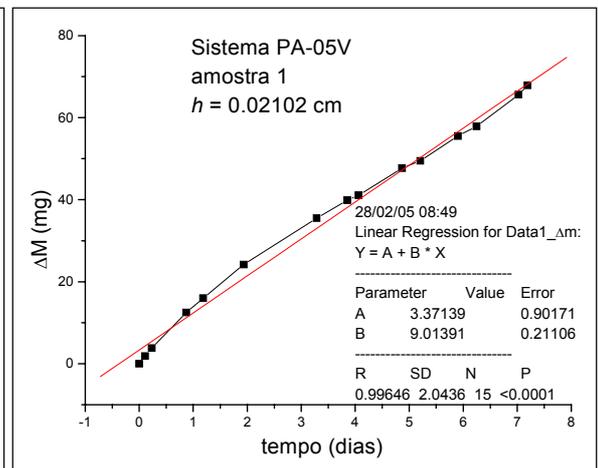
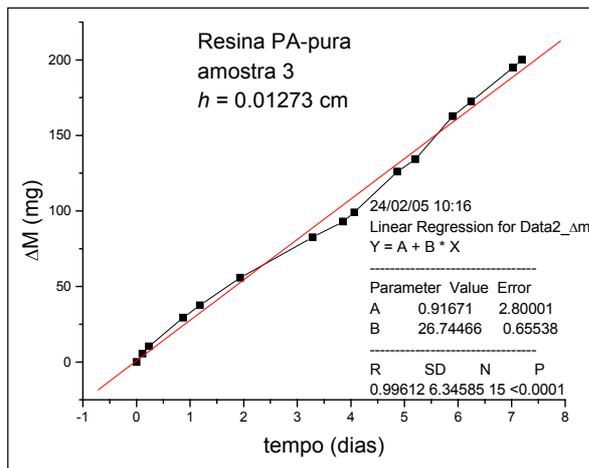
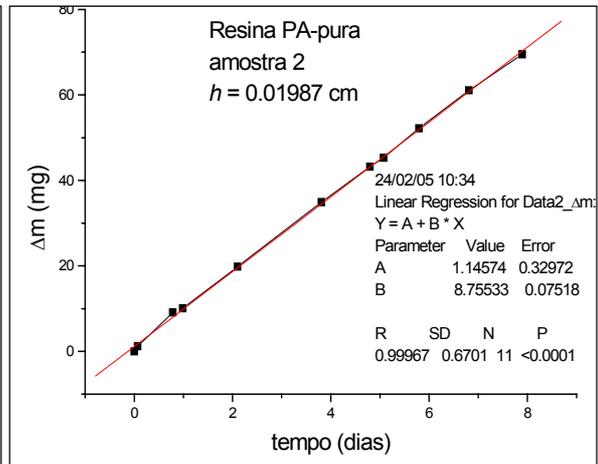
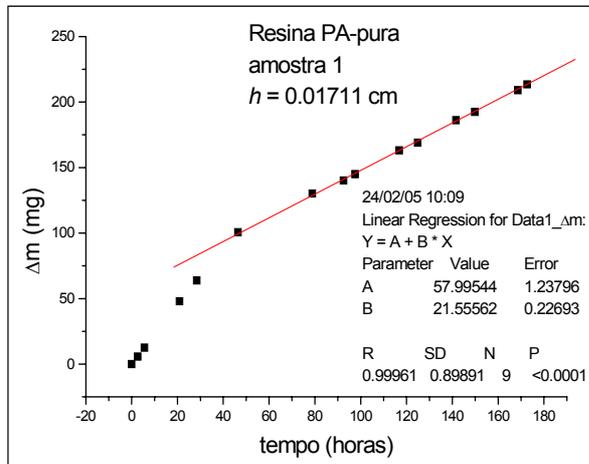


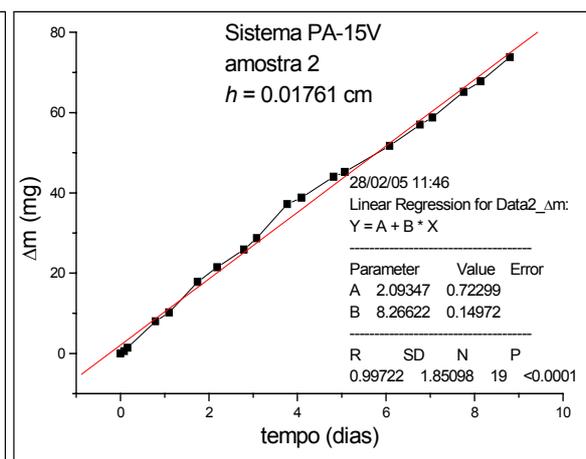
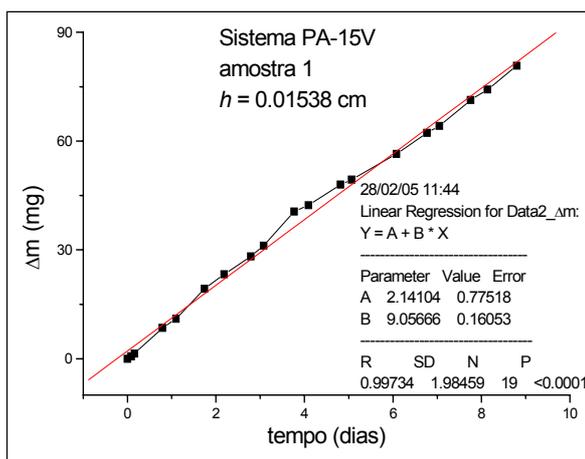
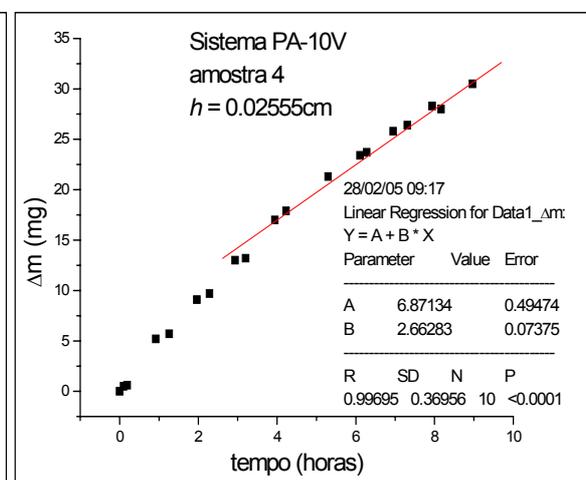
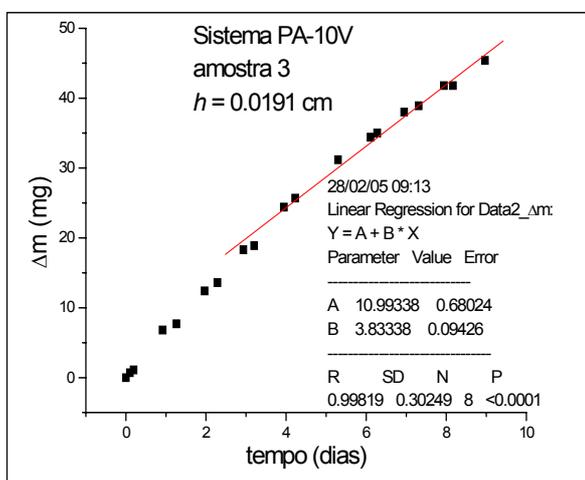
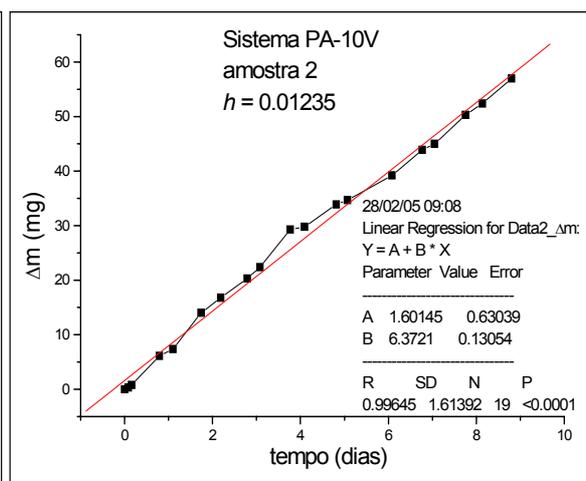
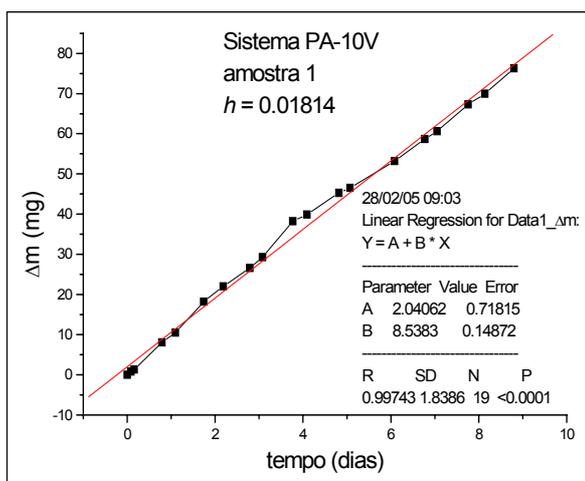


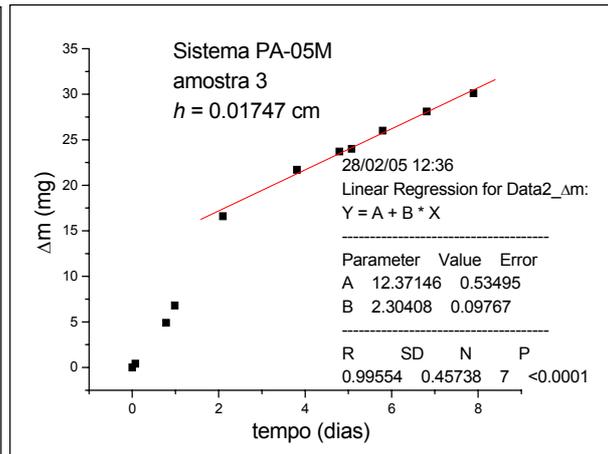
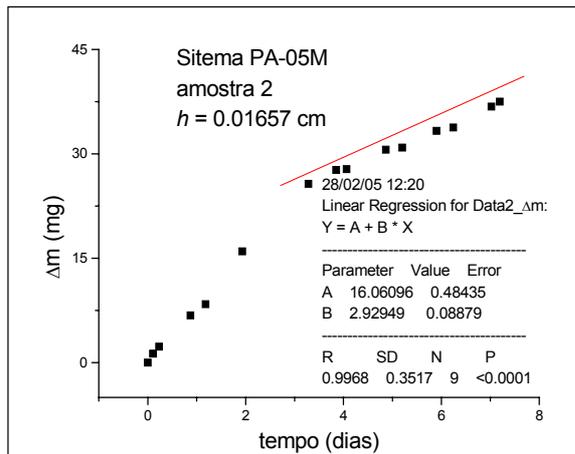
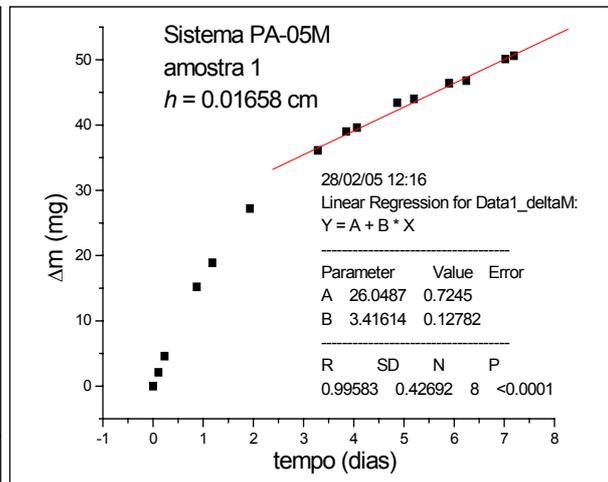
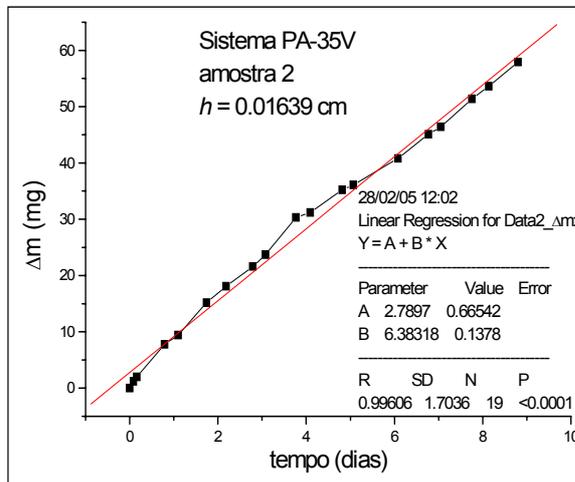
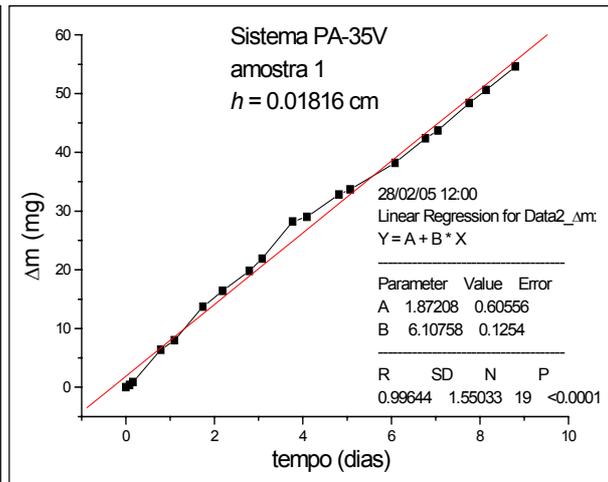
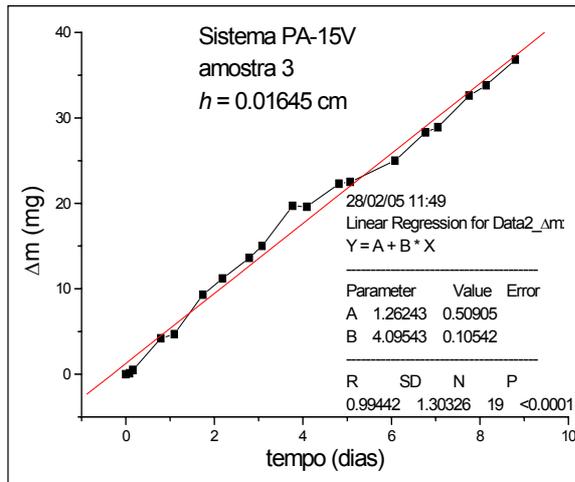


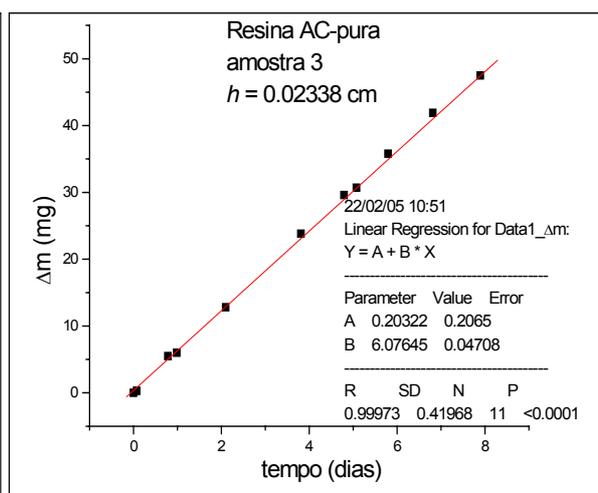
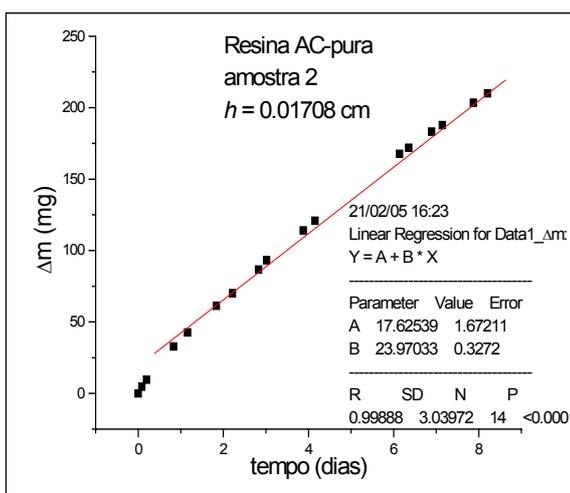
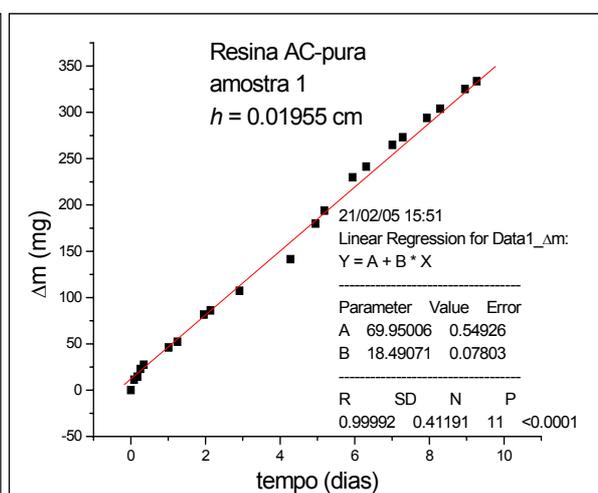
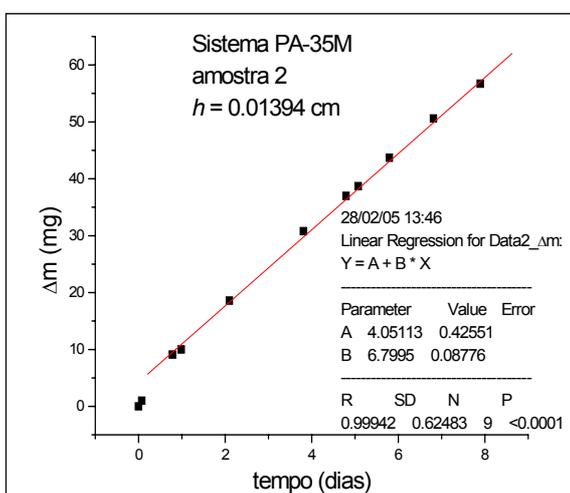
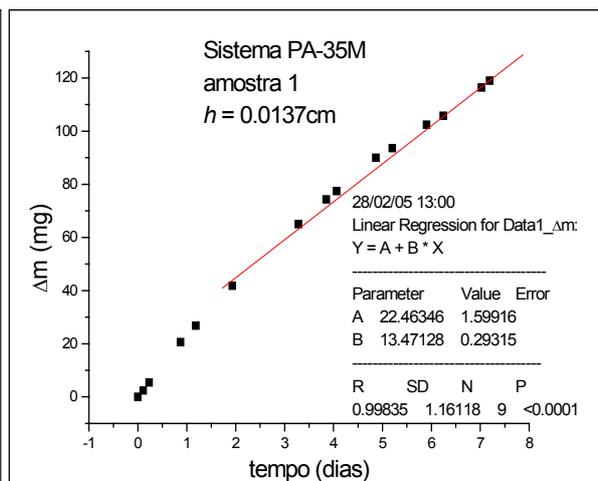
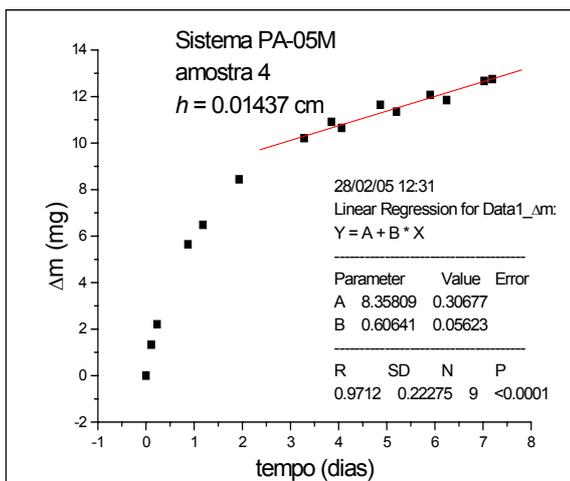


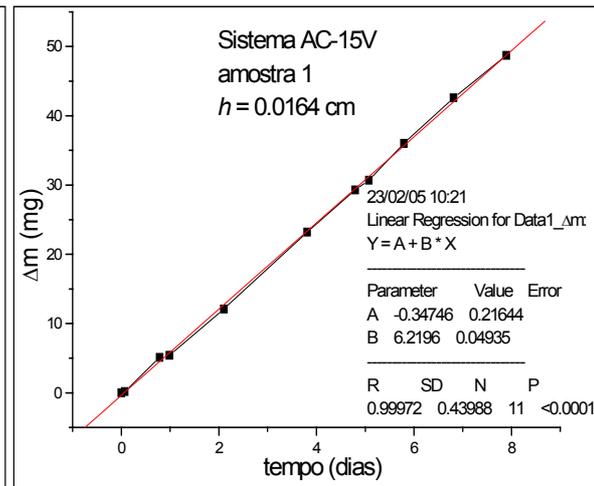
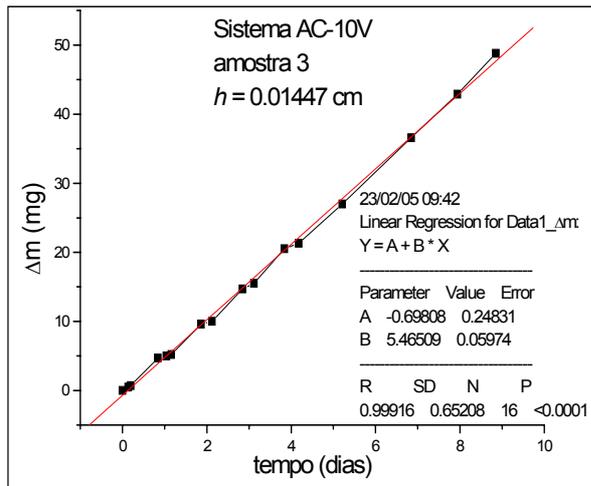
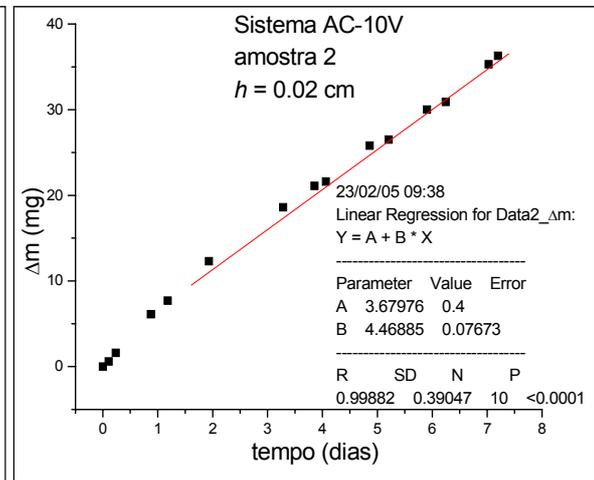
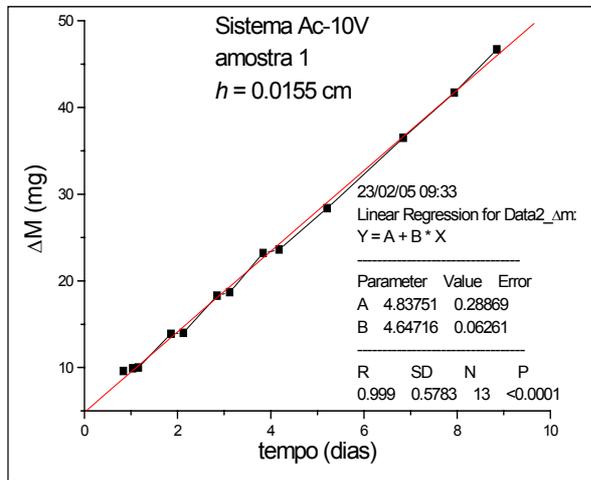
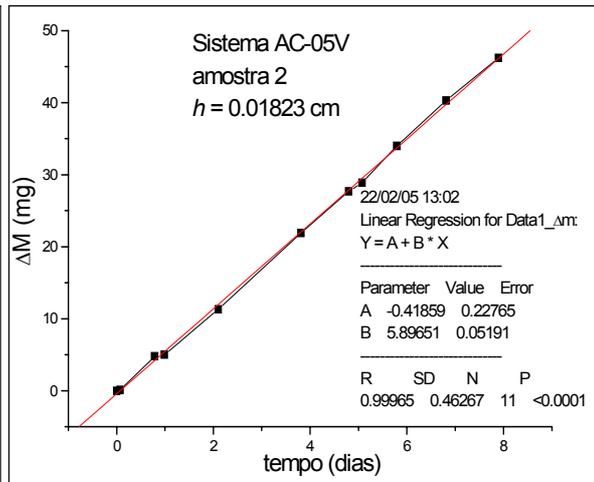
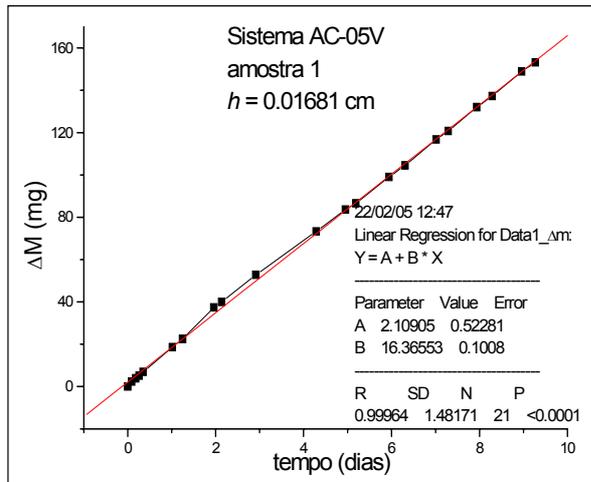
## APENDICE B – Transporte de água

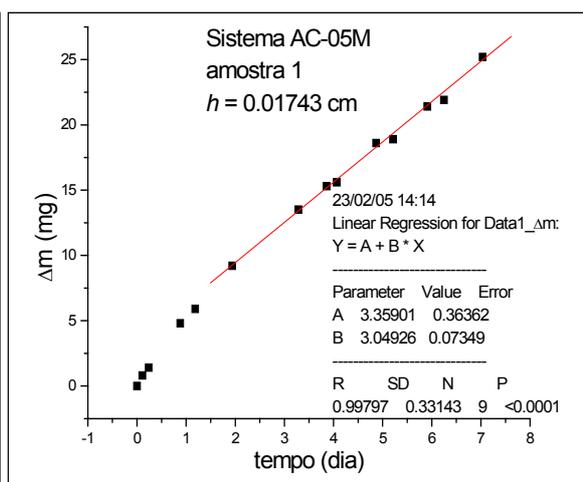
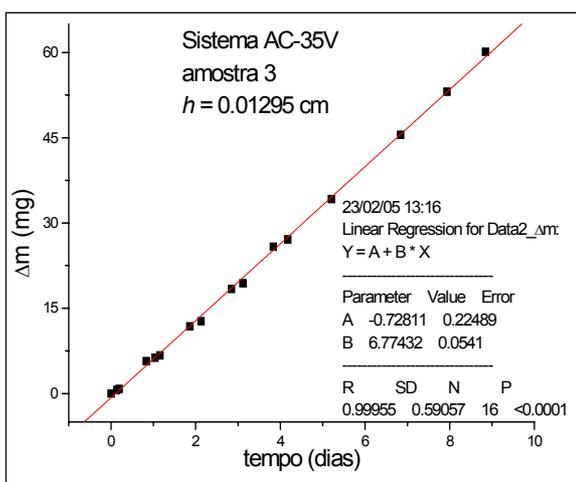
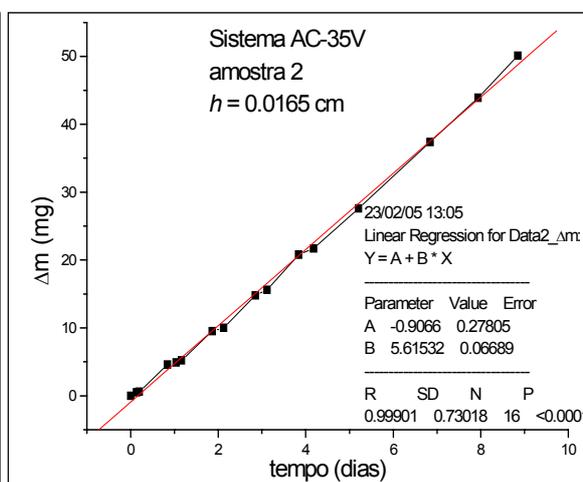
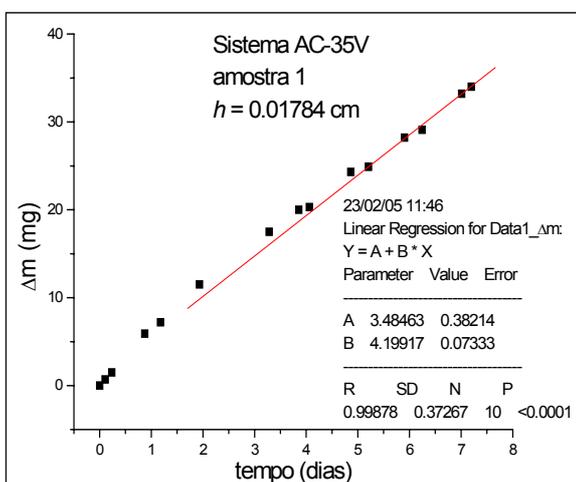
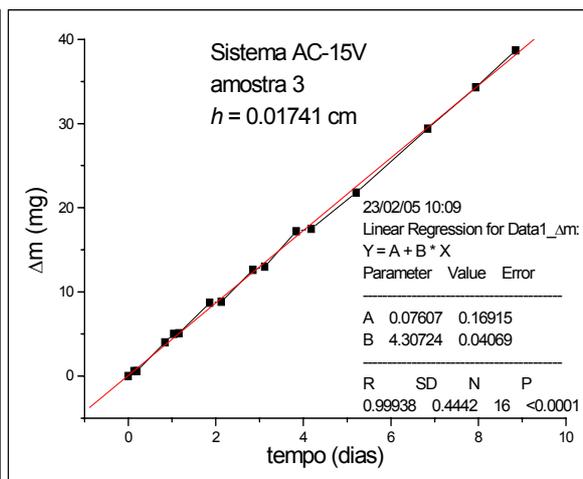
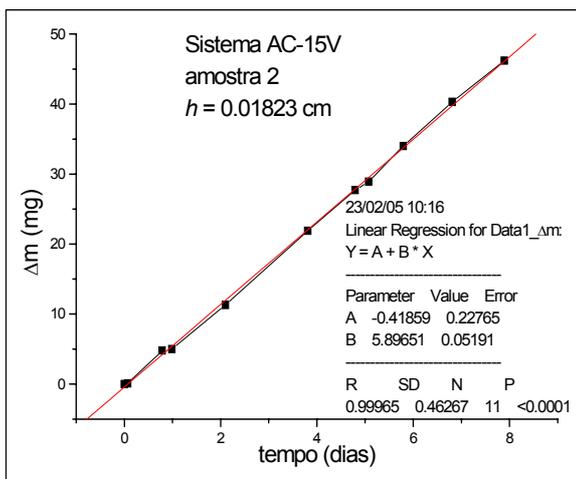


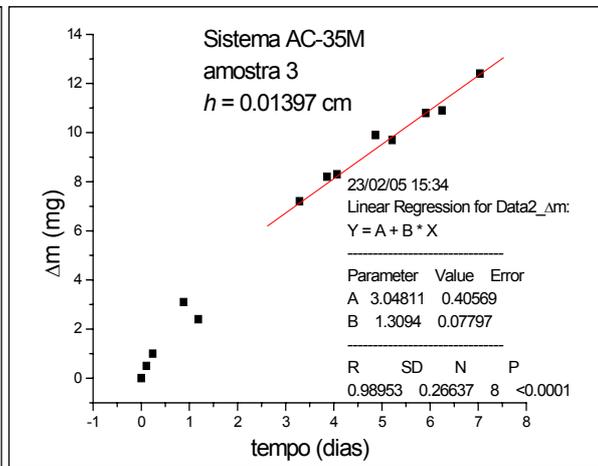
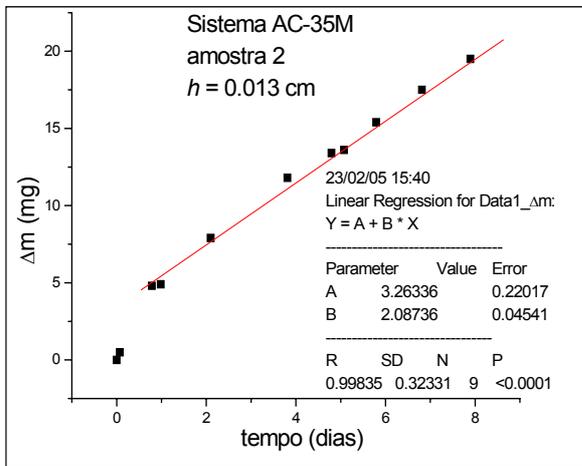
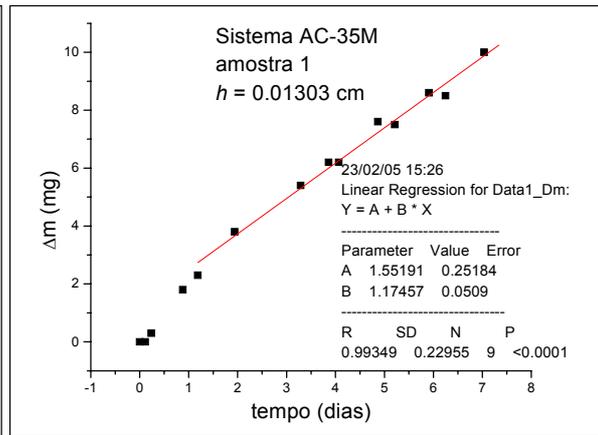
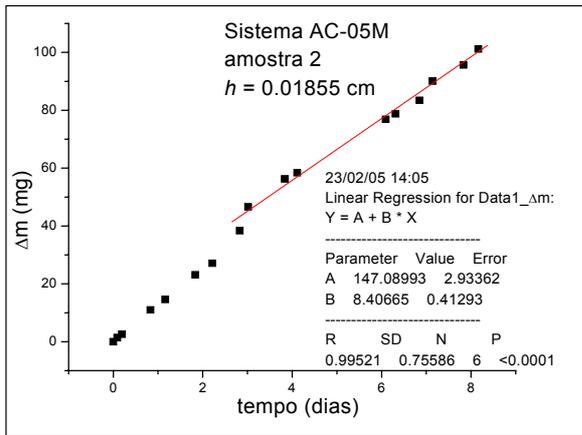






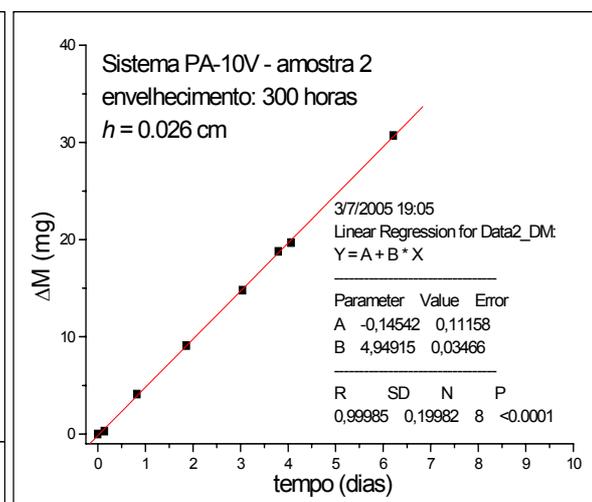
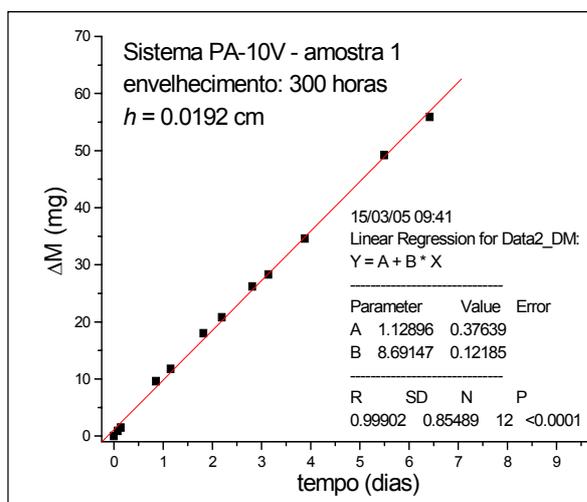
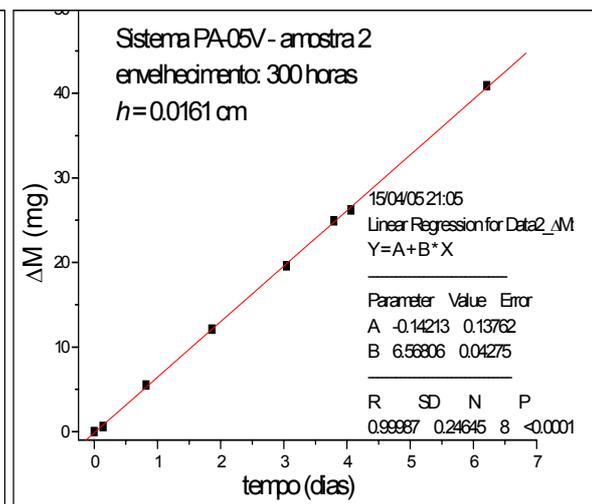
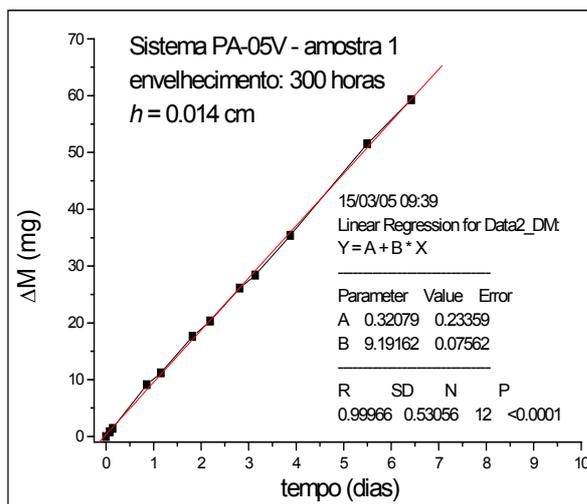
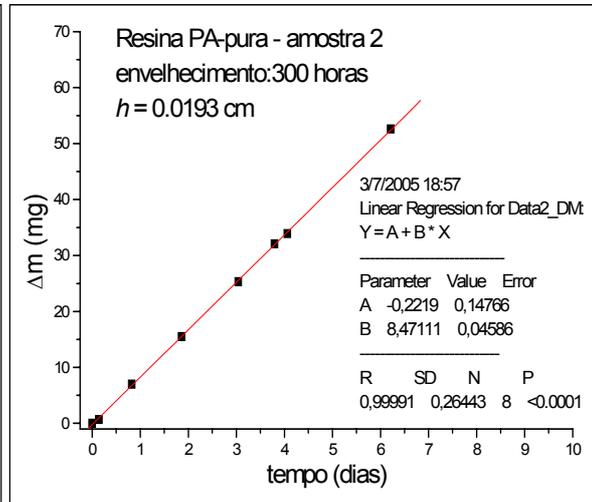
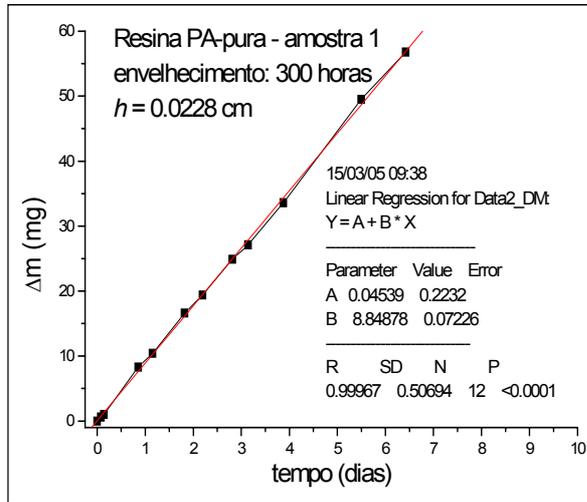


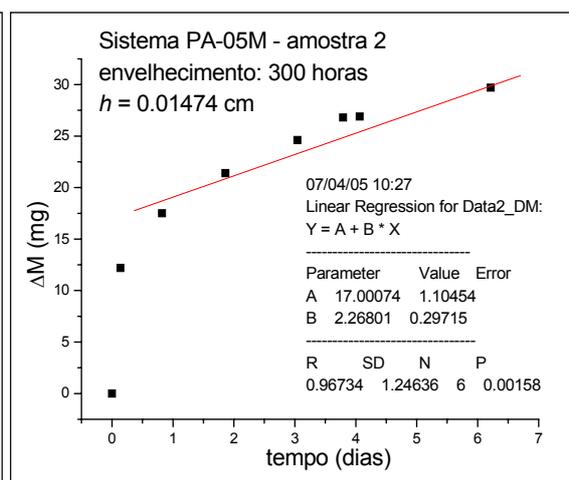
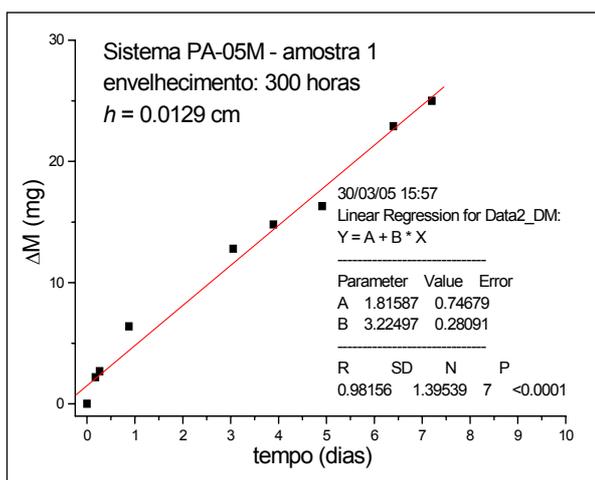
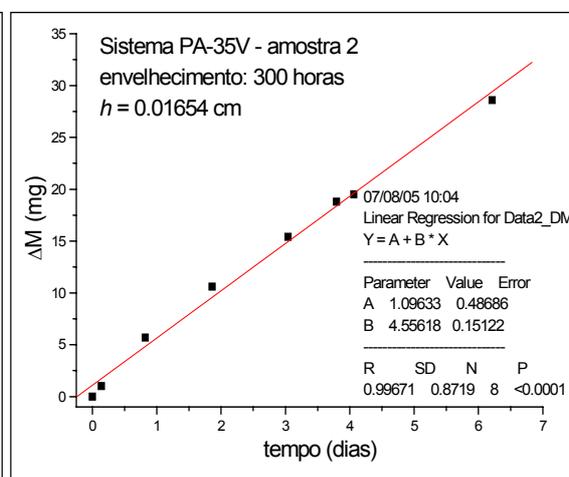
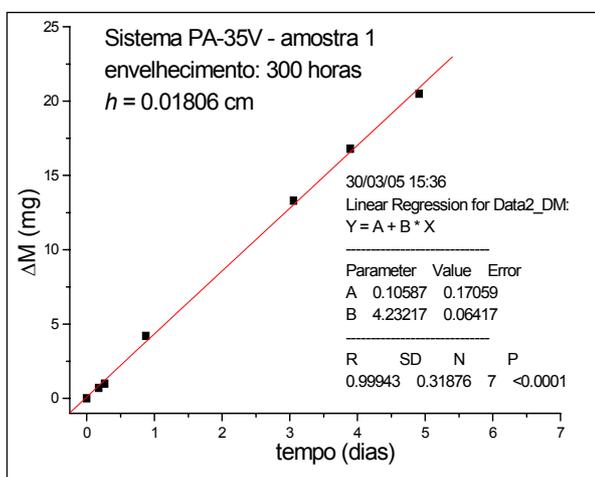
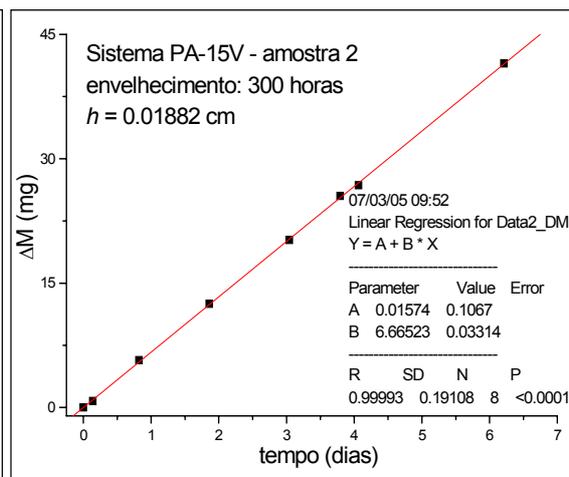
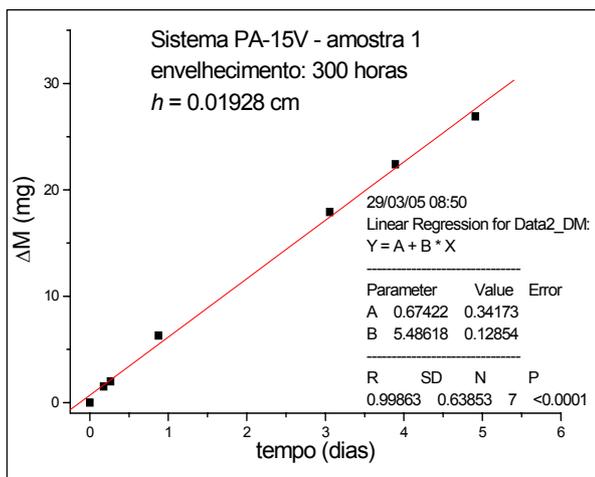


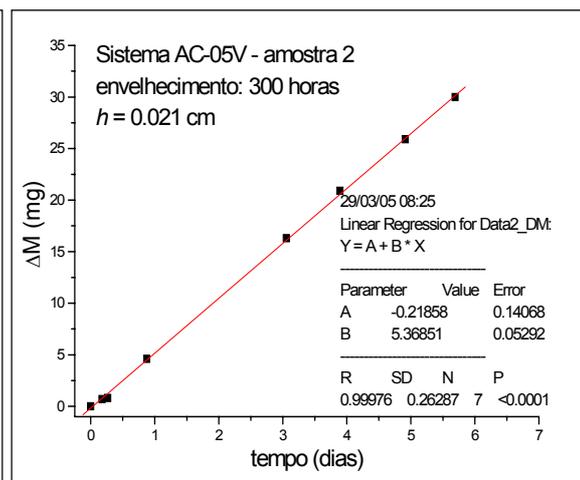
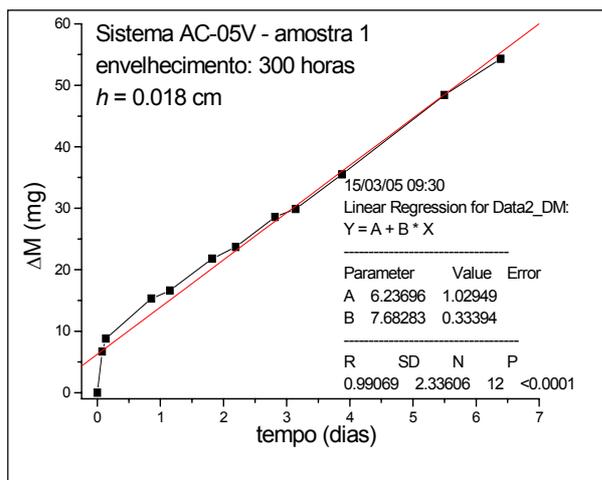
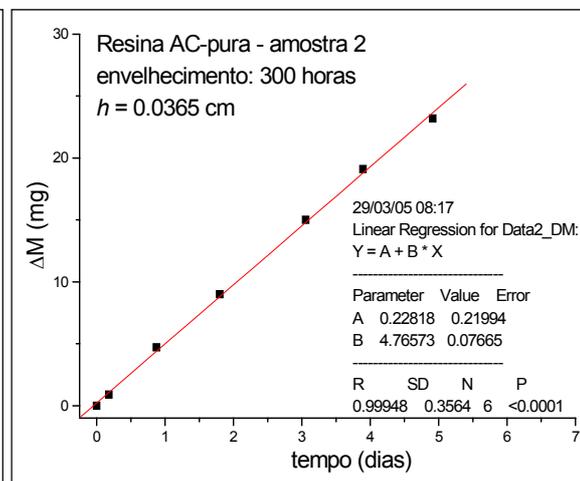
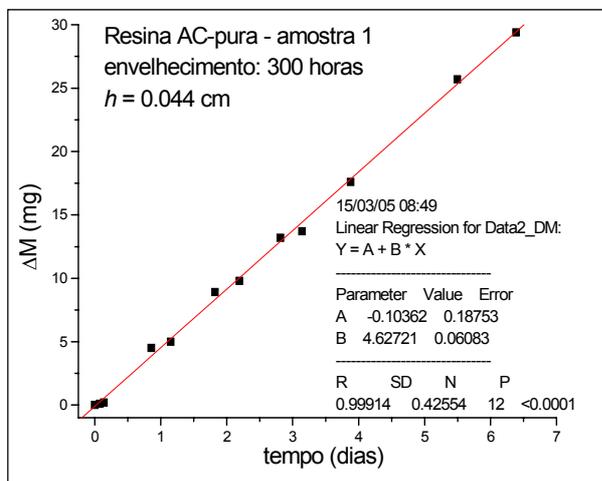
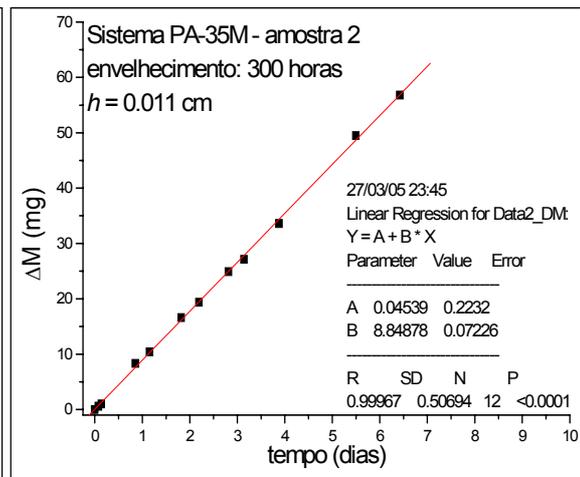
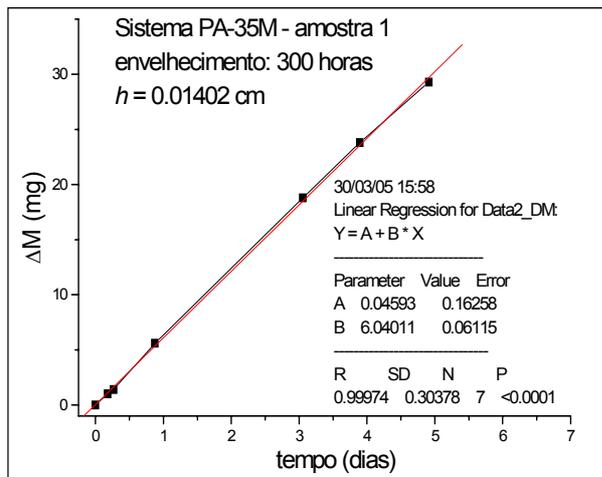


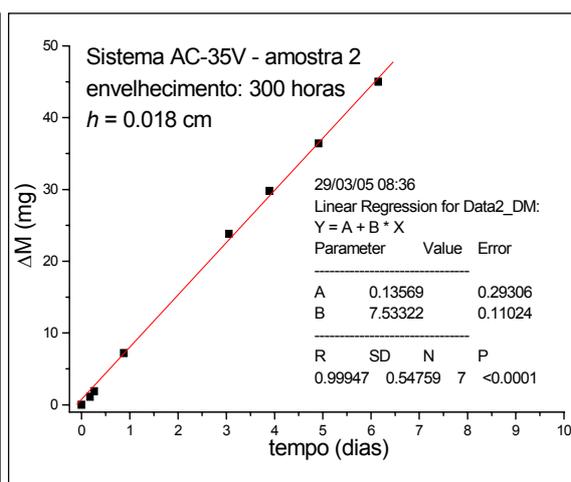
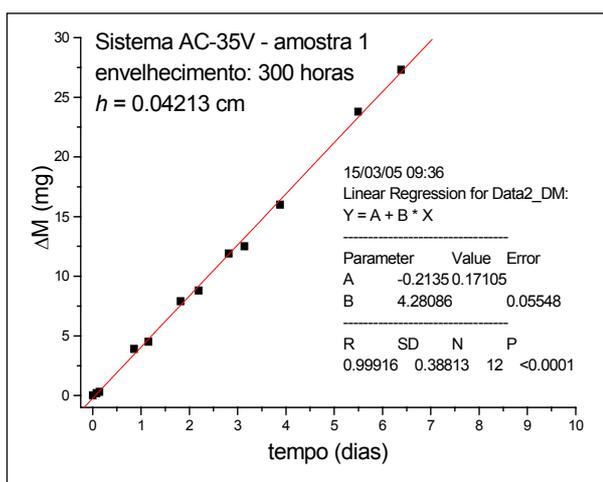
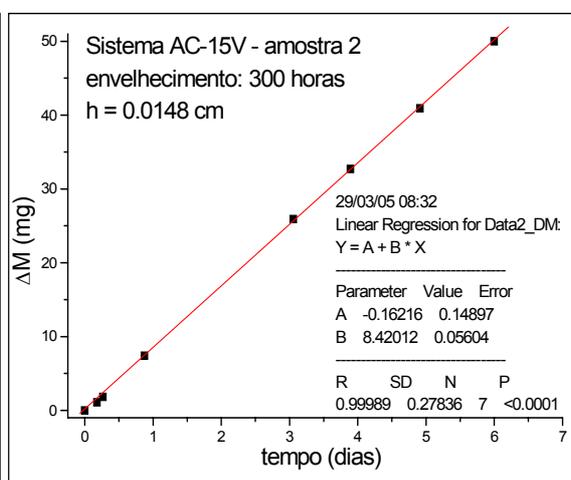
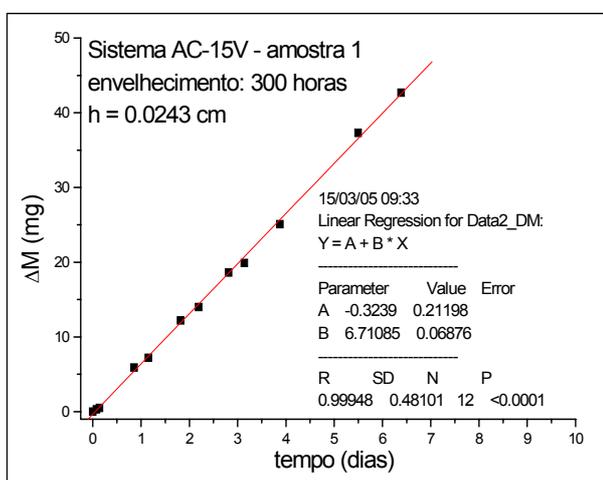
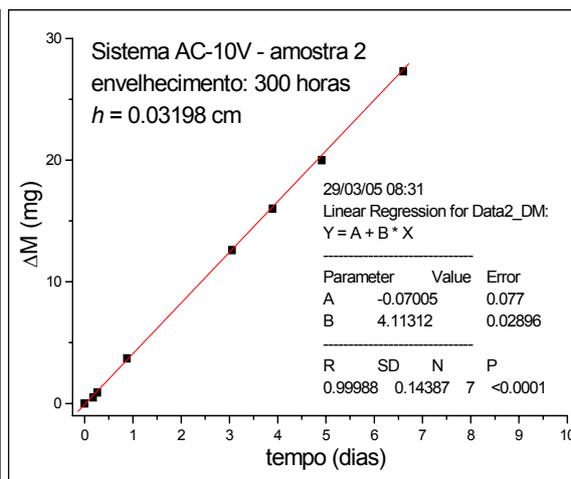
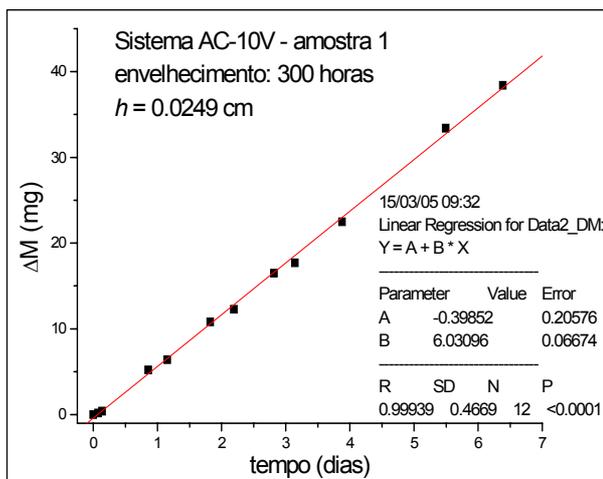


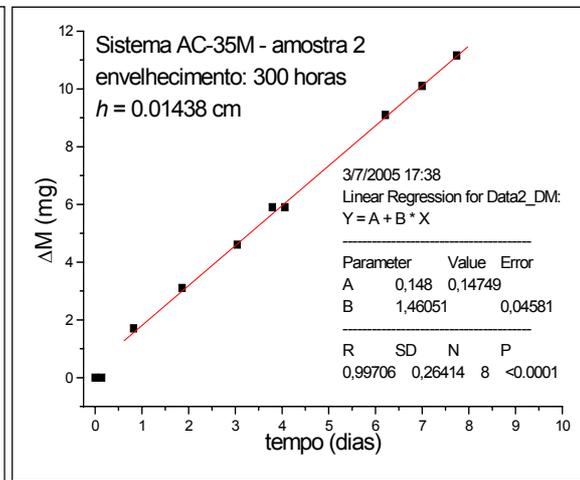
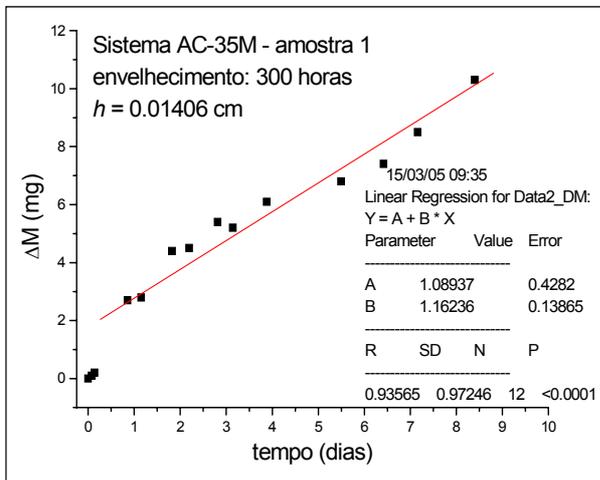
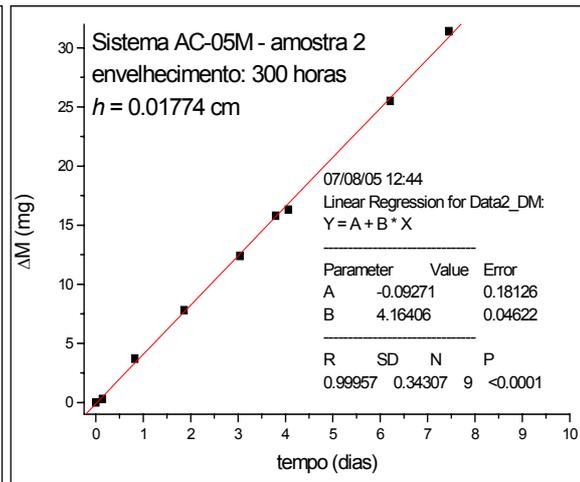
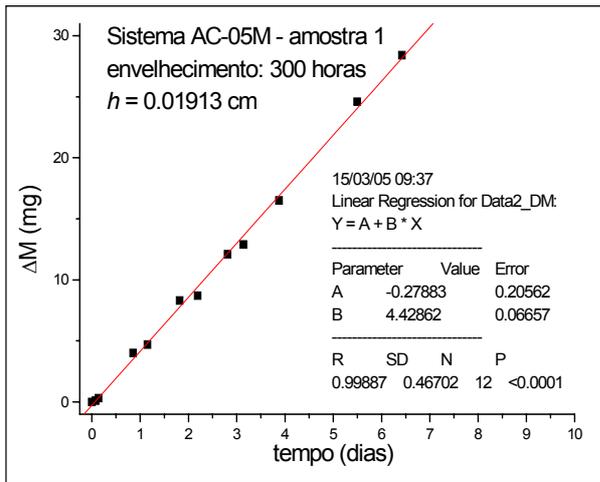
## APÊNDICE C – Transporte de água pós-envelhecimento





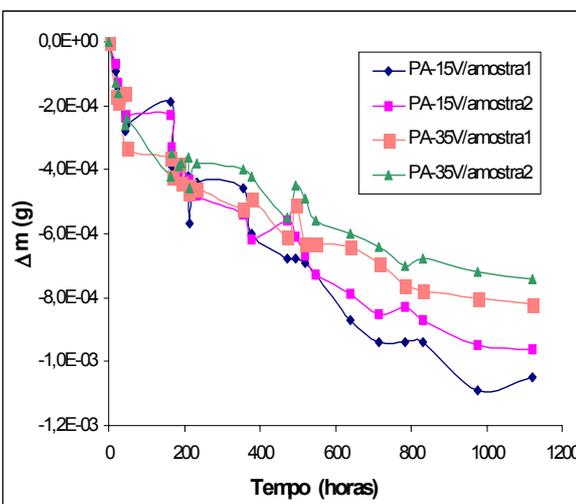
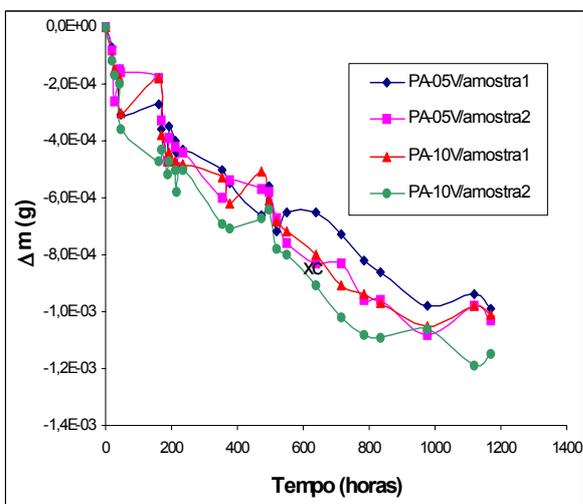
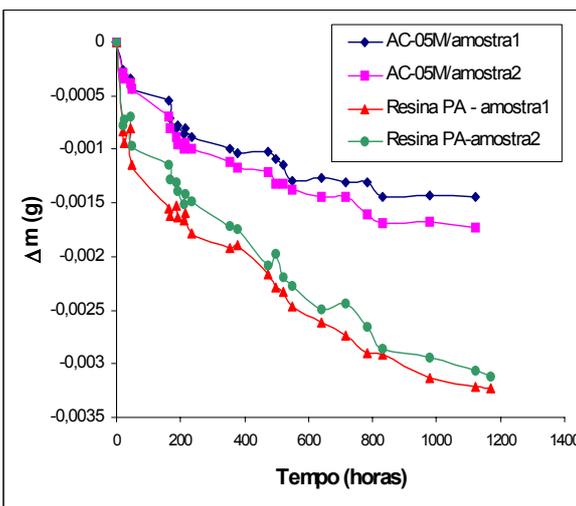
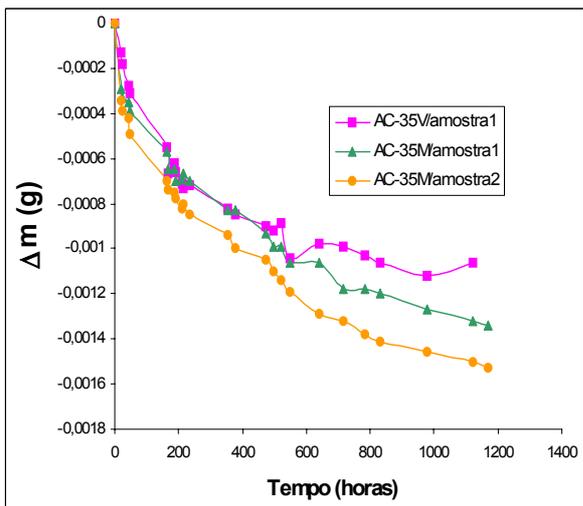
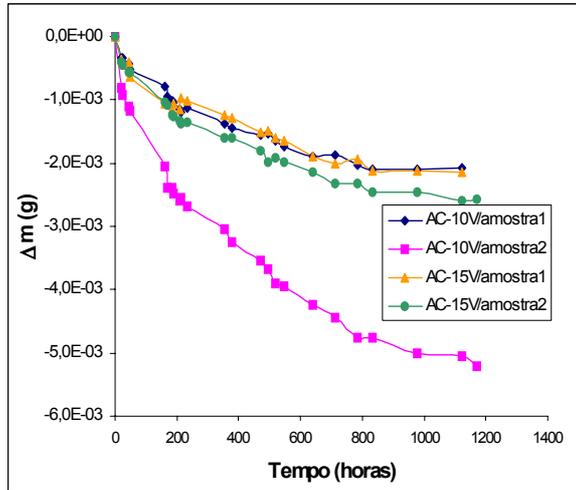
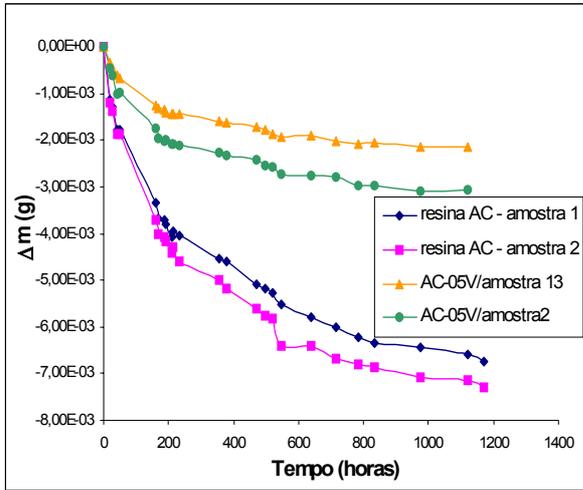


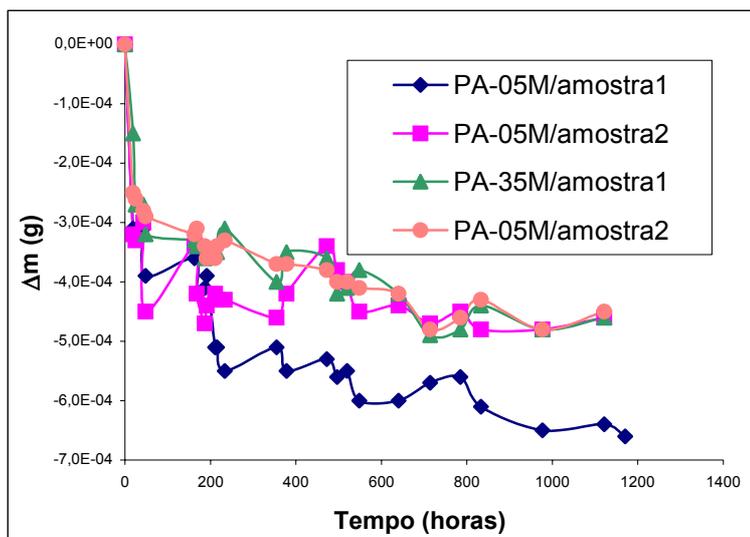




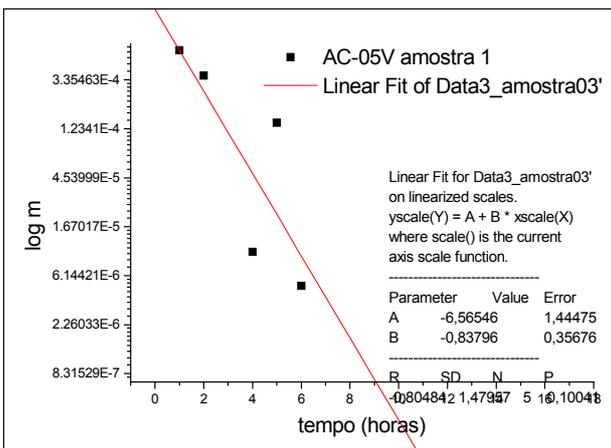
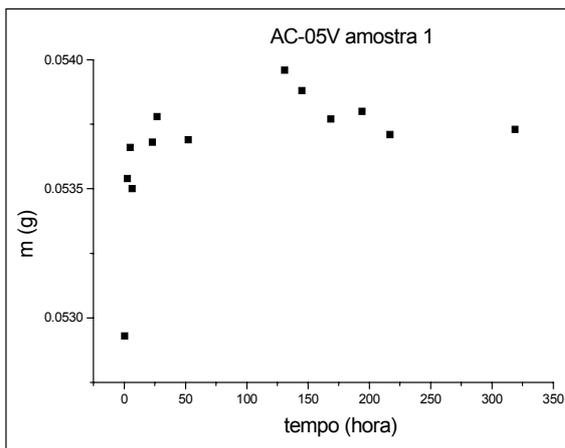
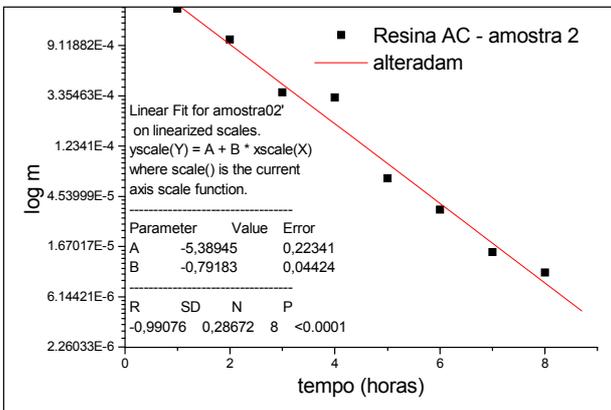
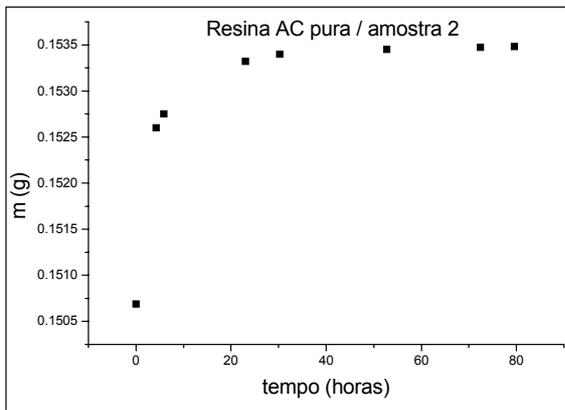
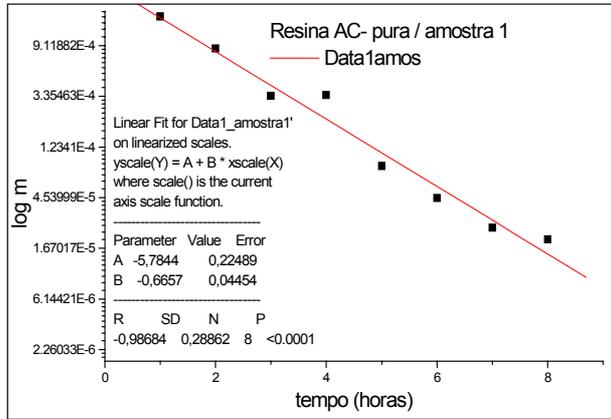
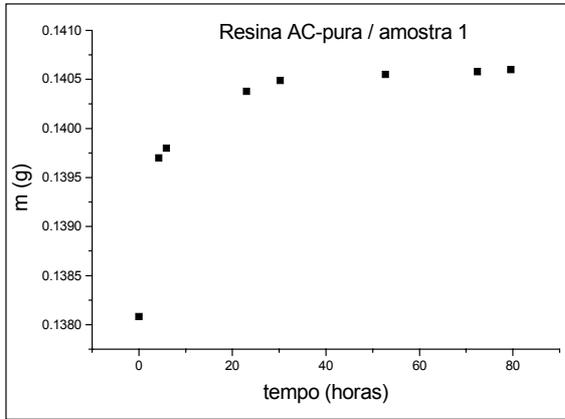


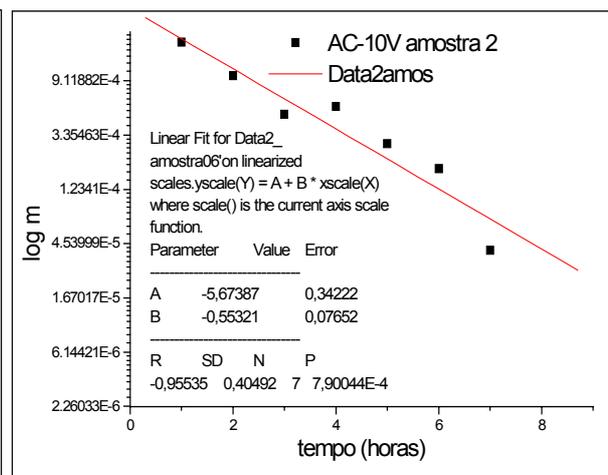
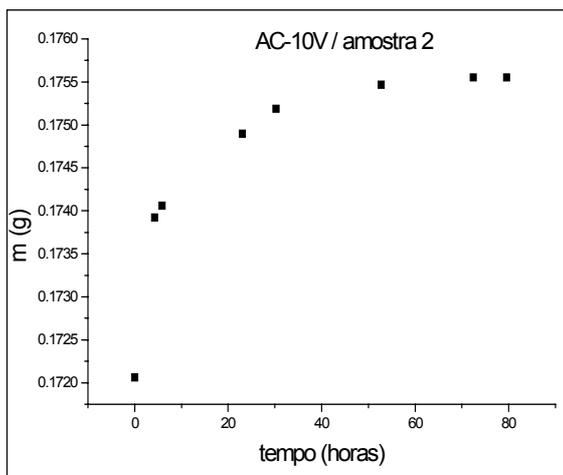
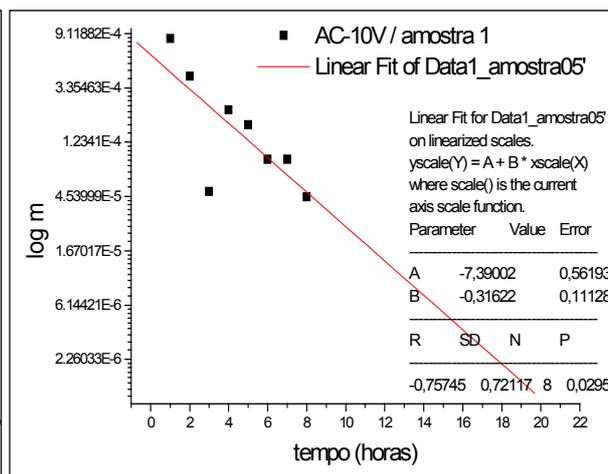
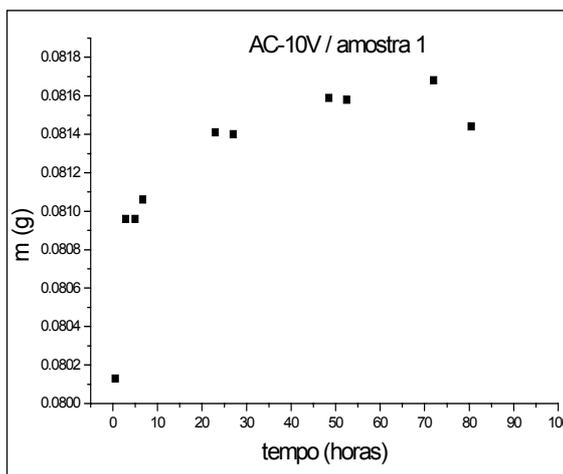
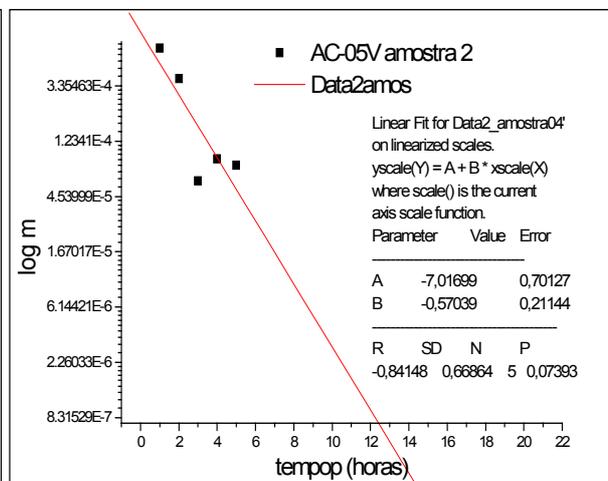
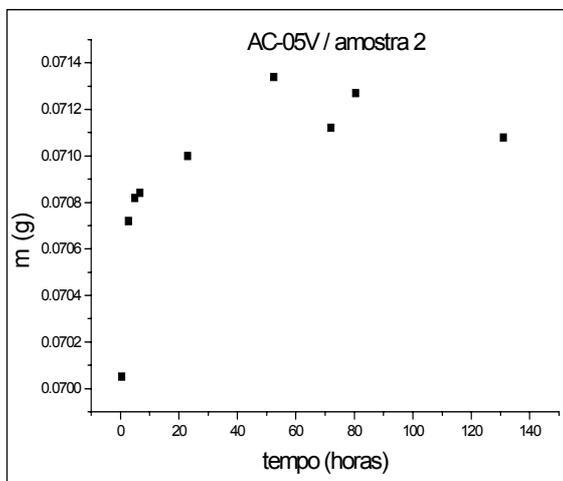
APÊNDICE D – Curvas de secagem para o ensaio de sorção

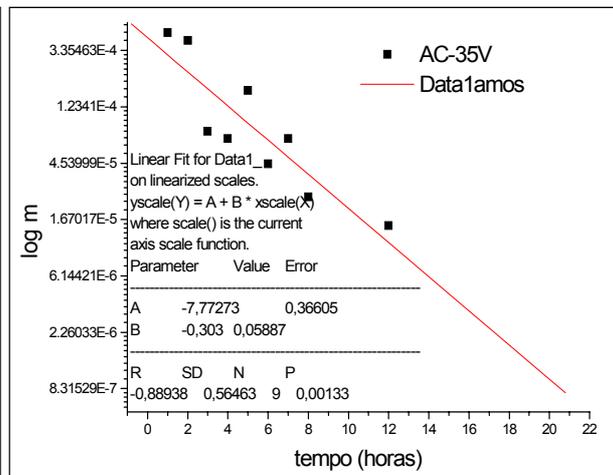
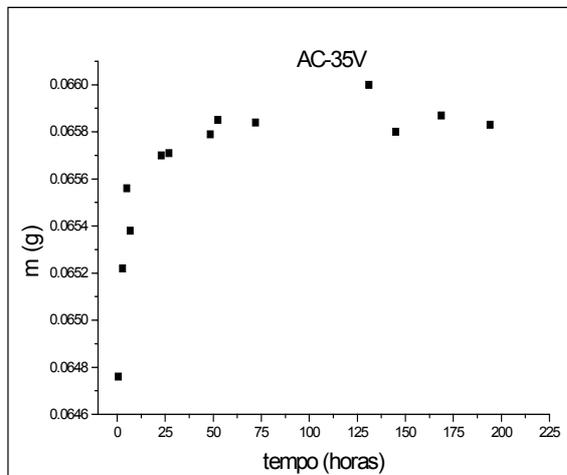
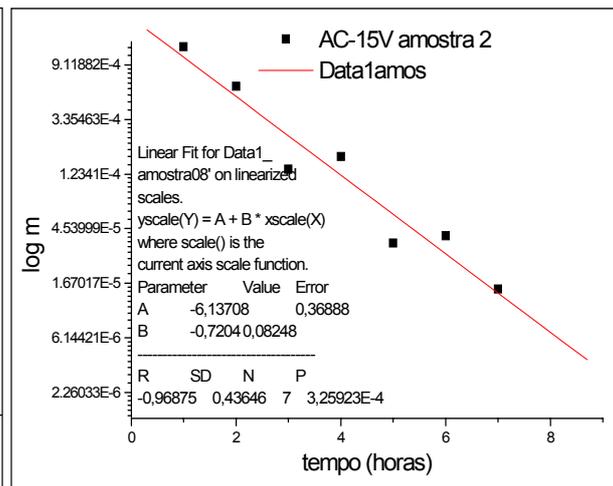
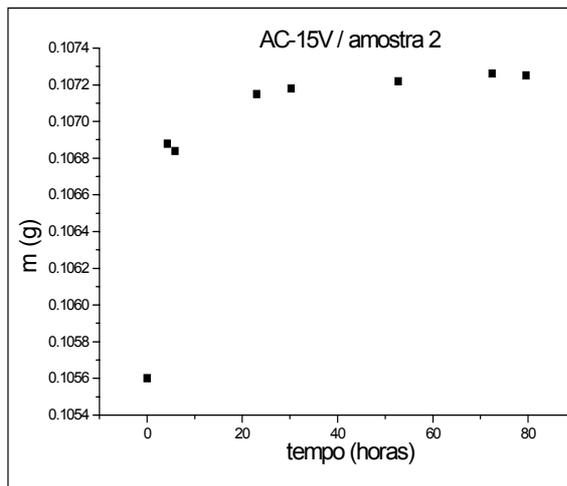
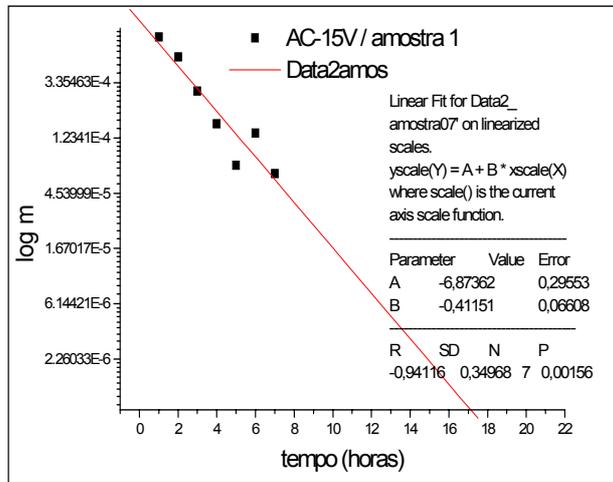
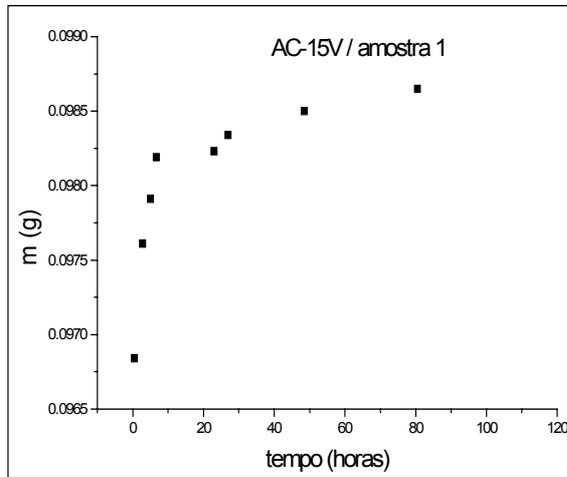


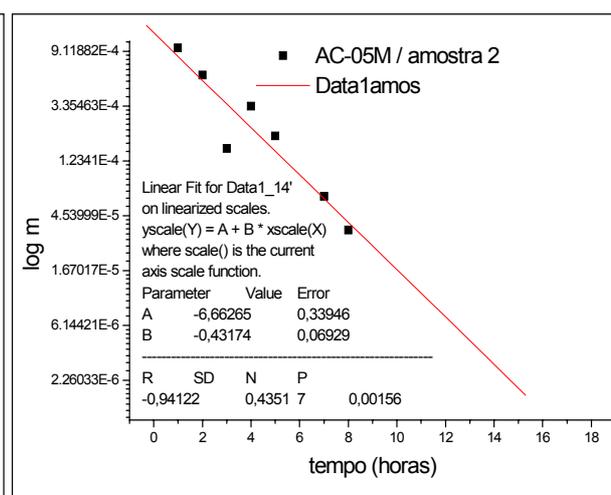
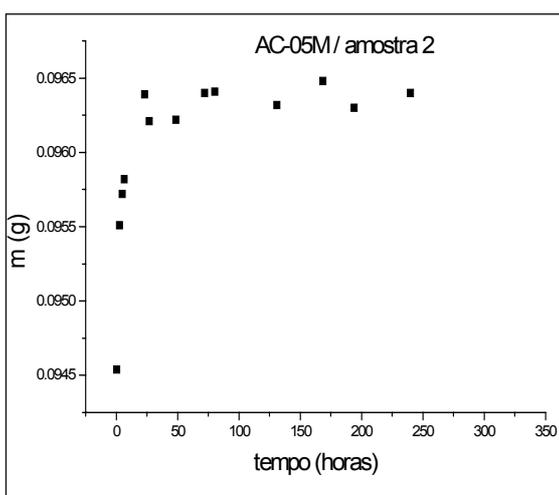
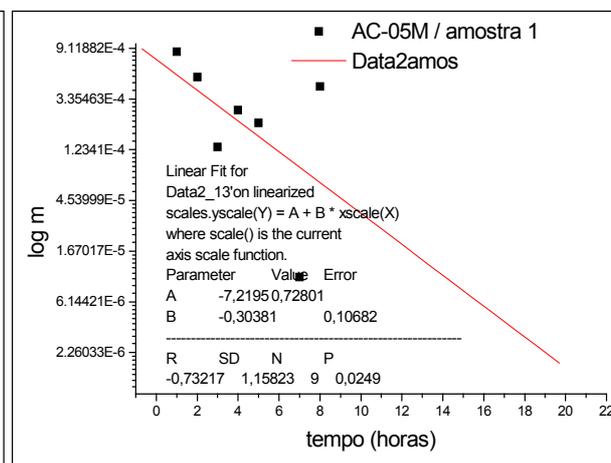
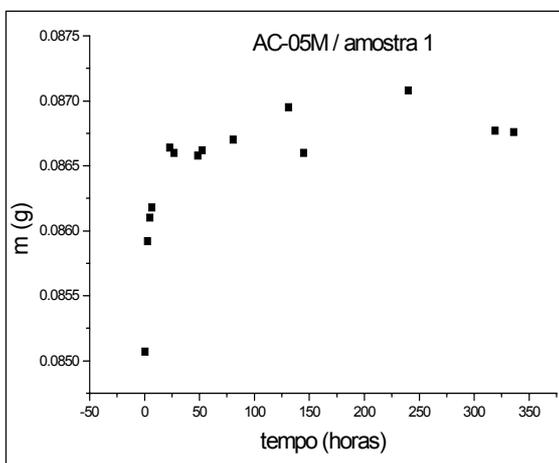
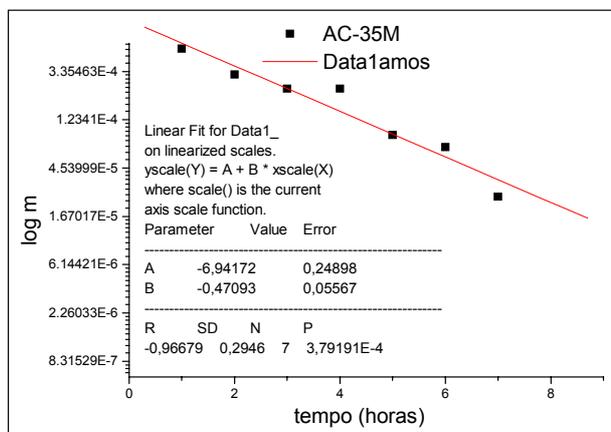
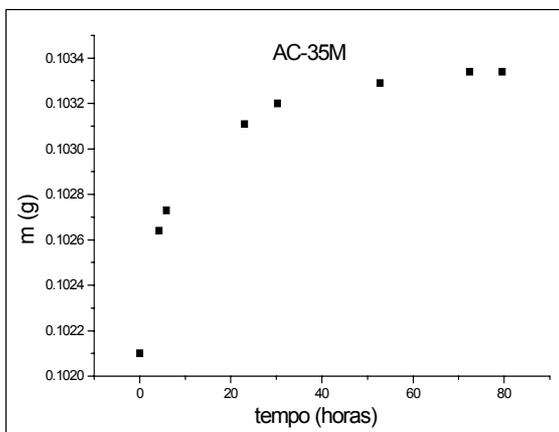


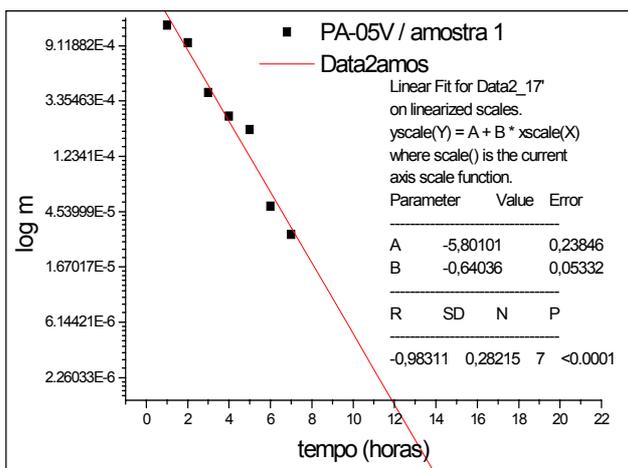
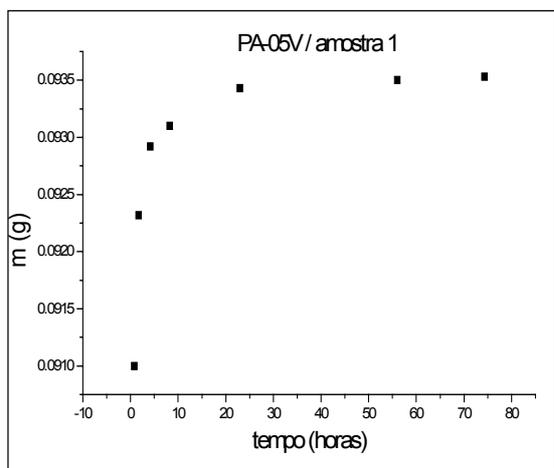
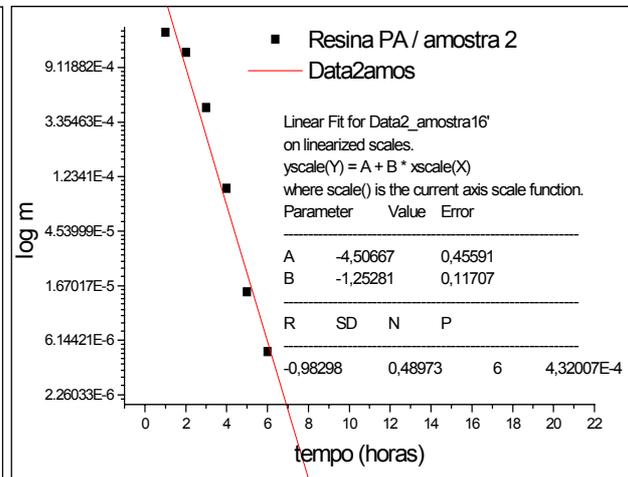
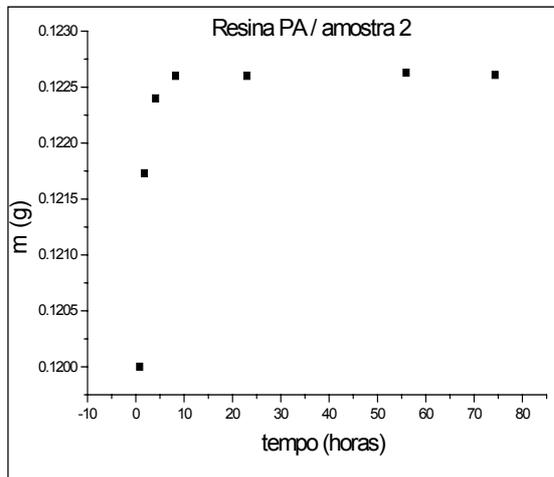
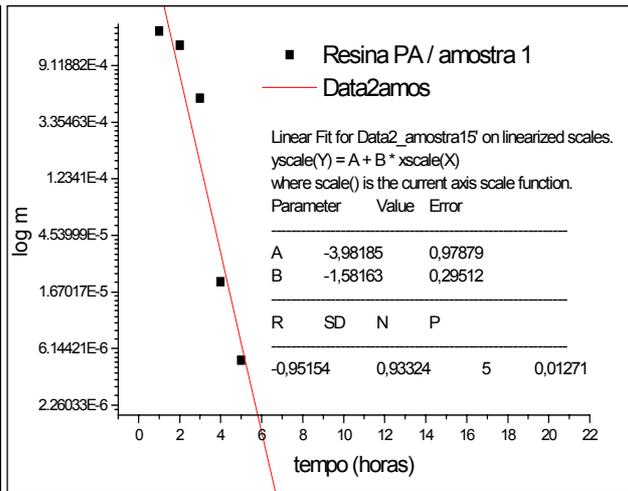
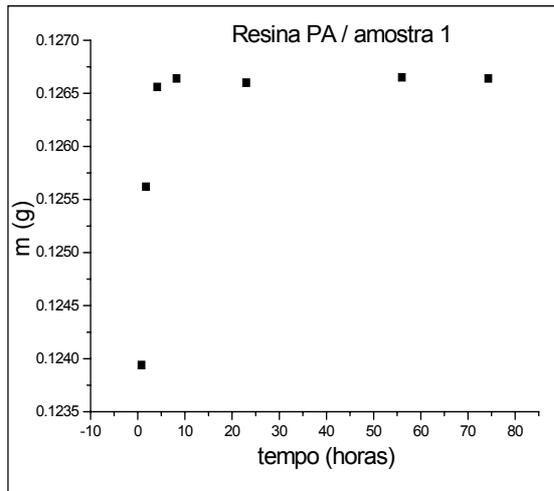
### APÊDICE E – Curvas de sorção/gravimetria

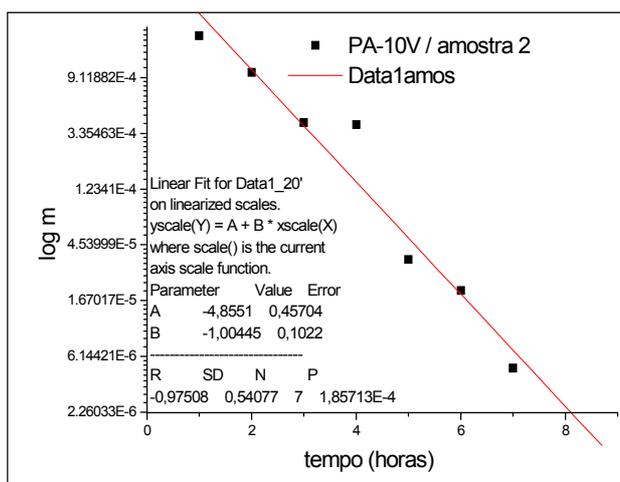
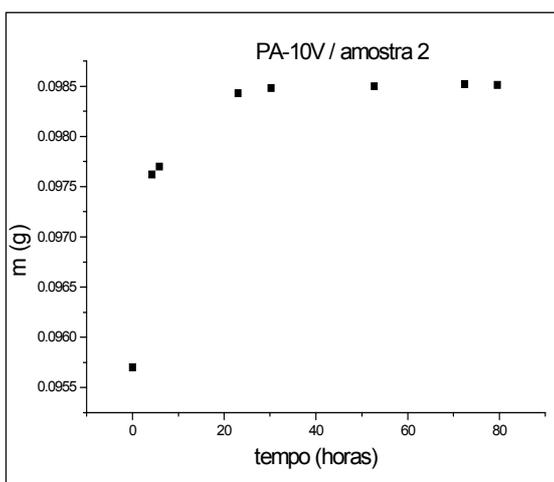
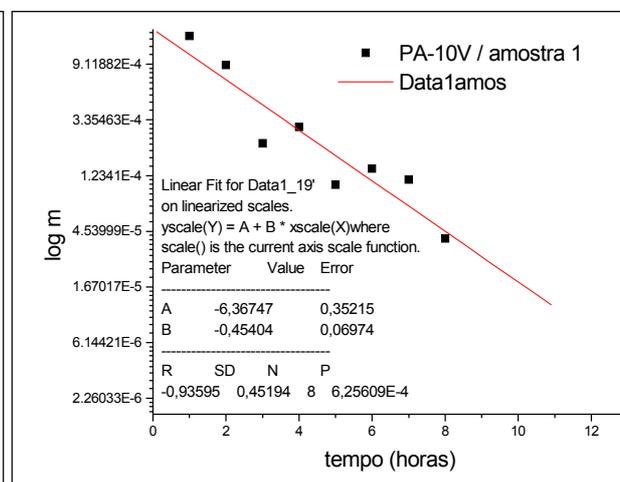
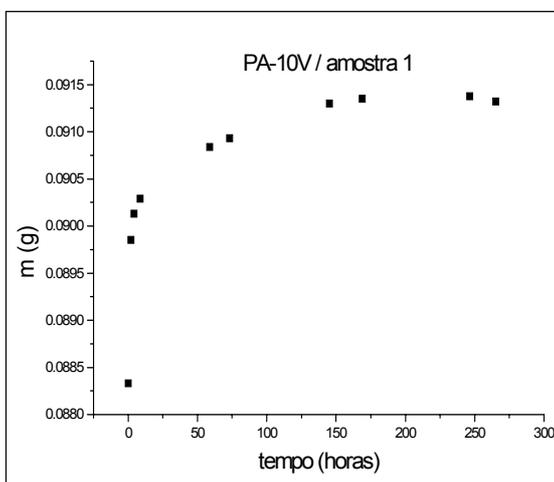
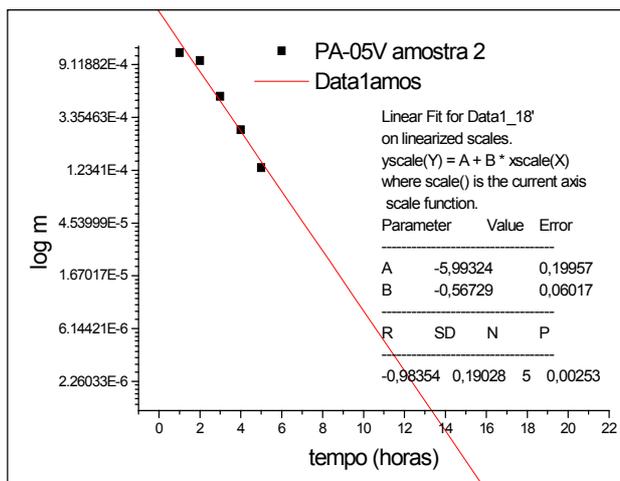
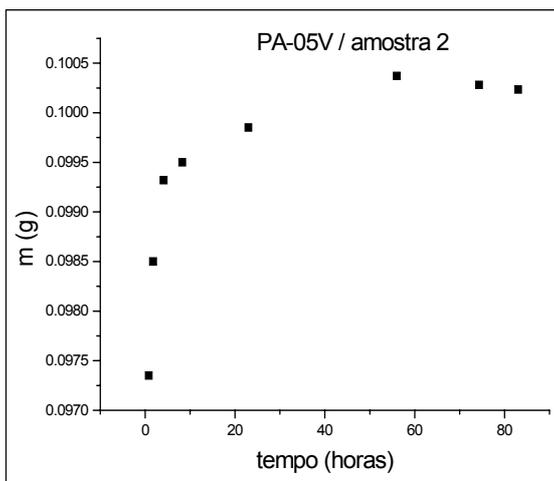


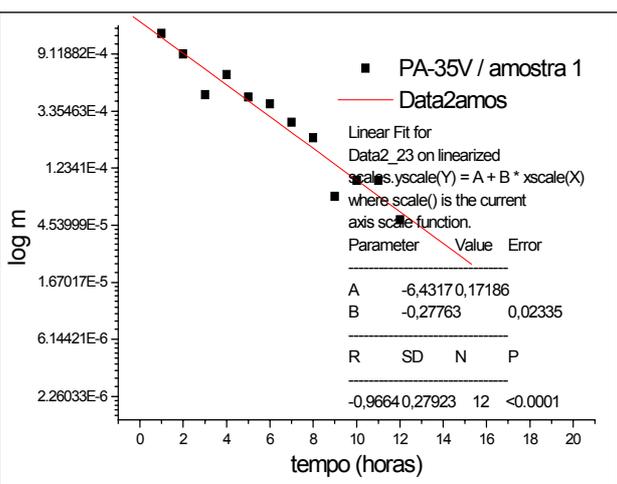
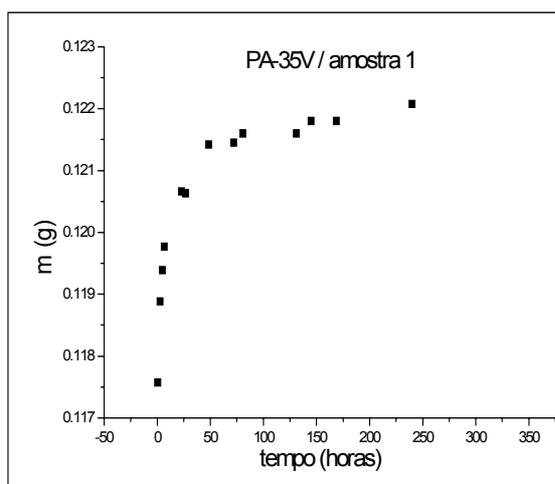
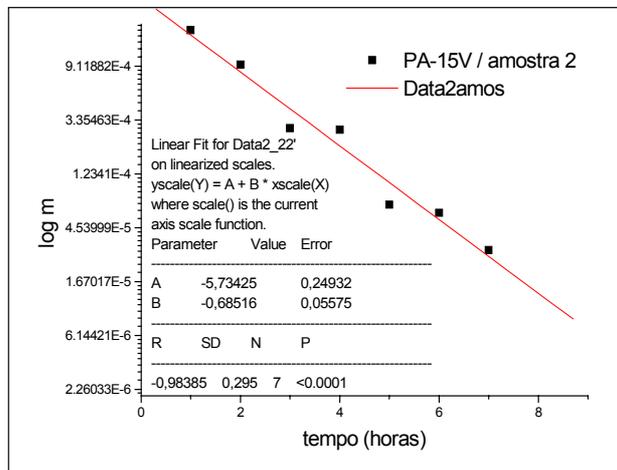
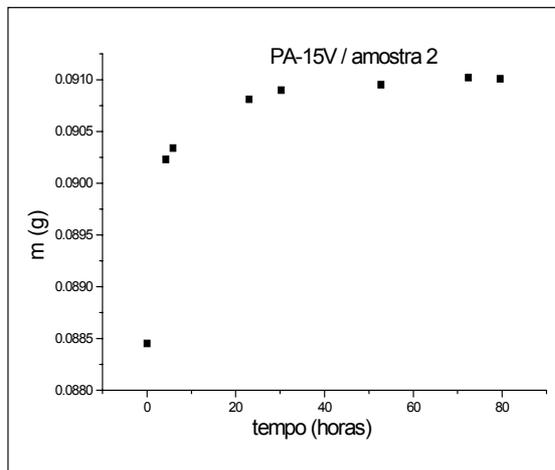
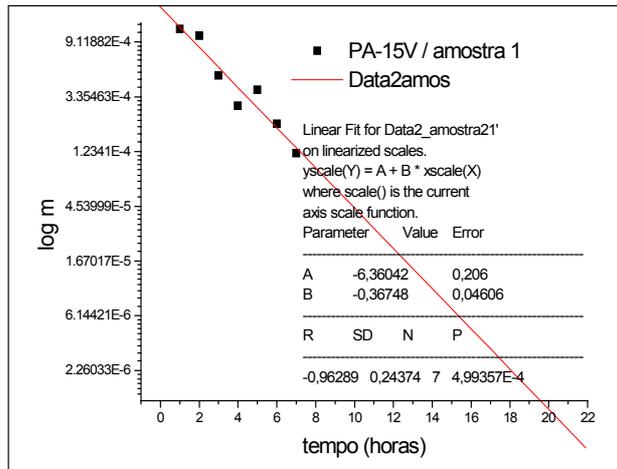
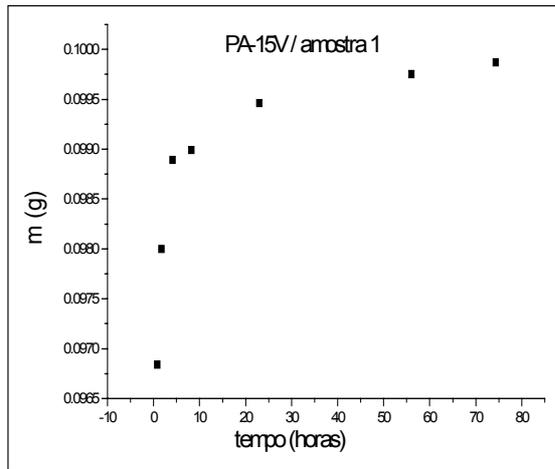


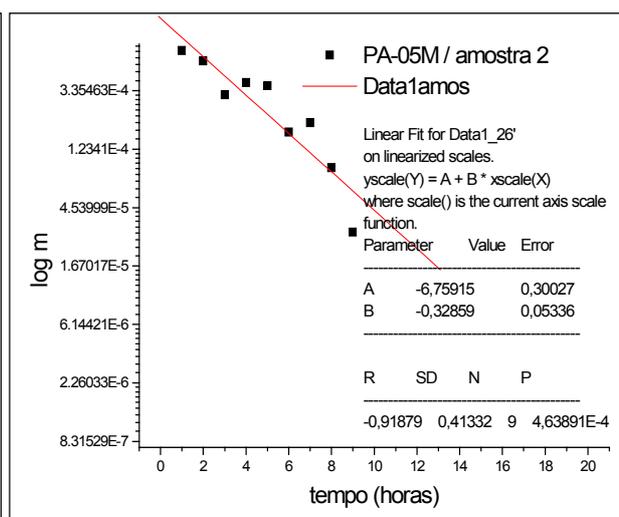
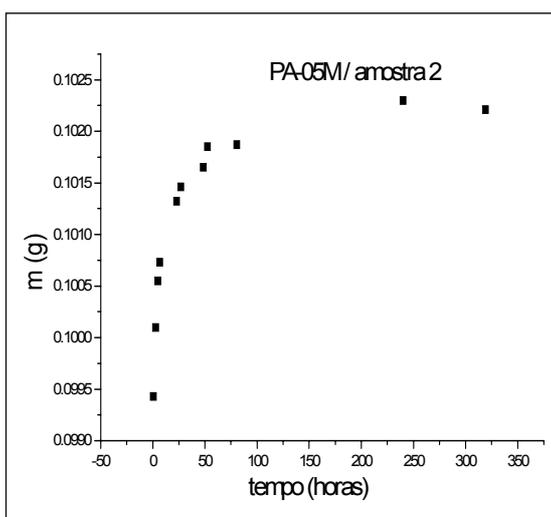
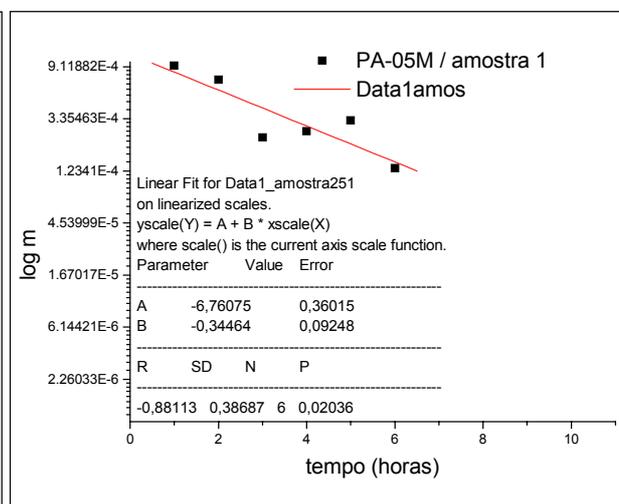
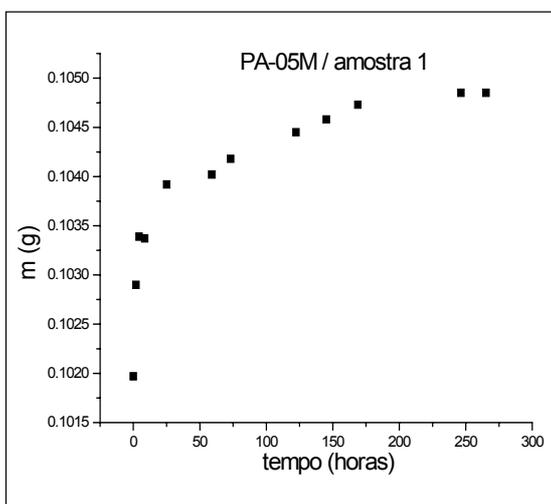
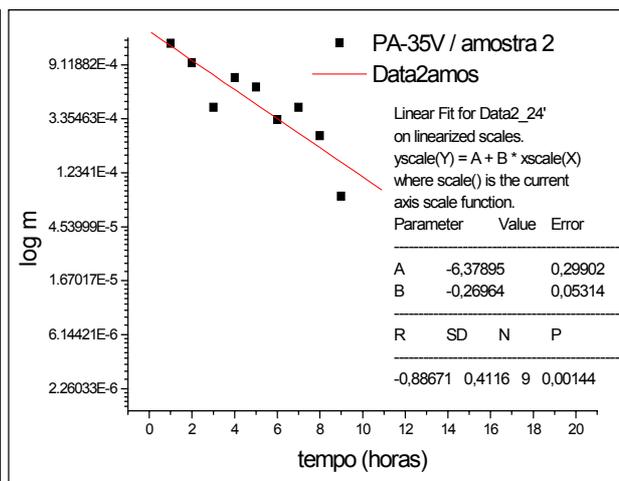
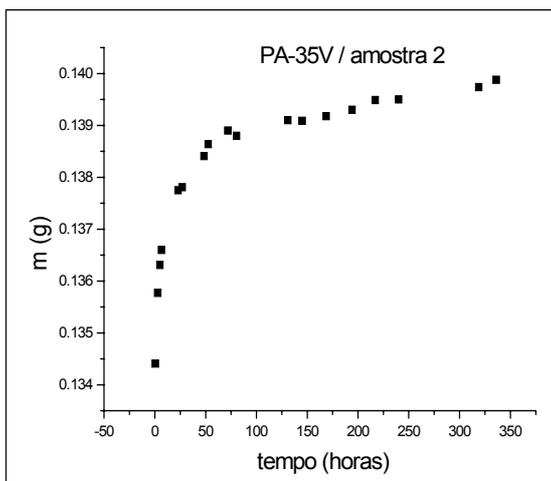


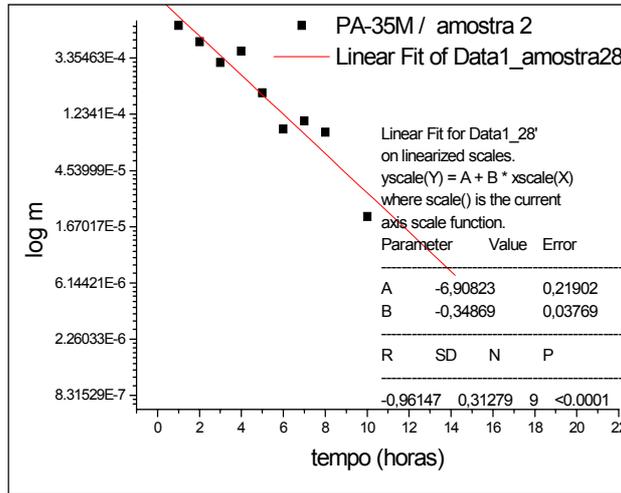
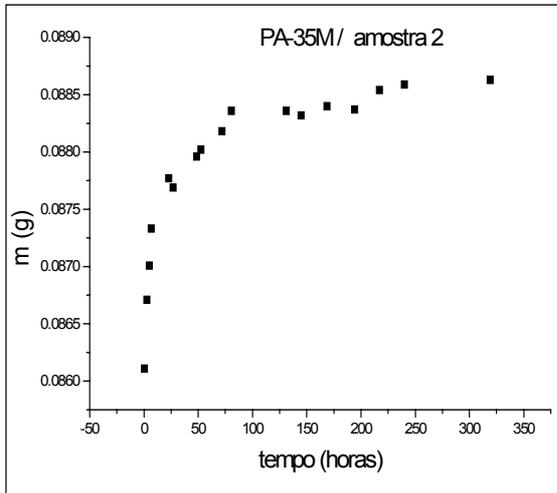
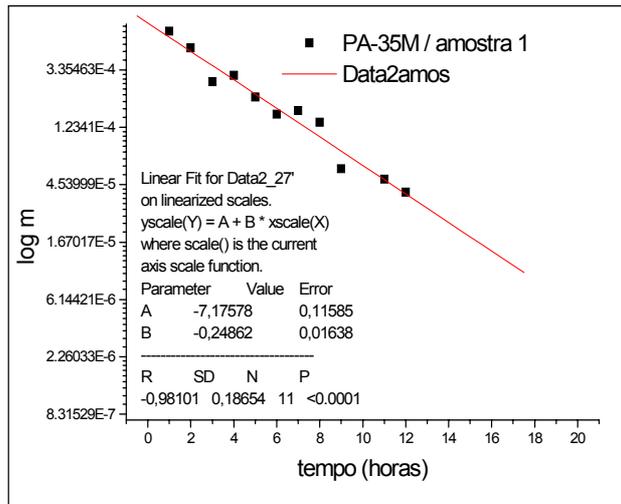
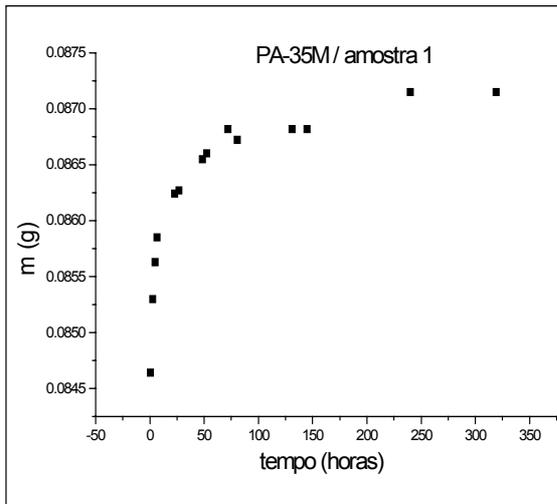








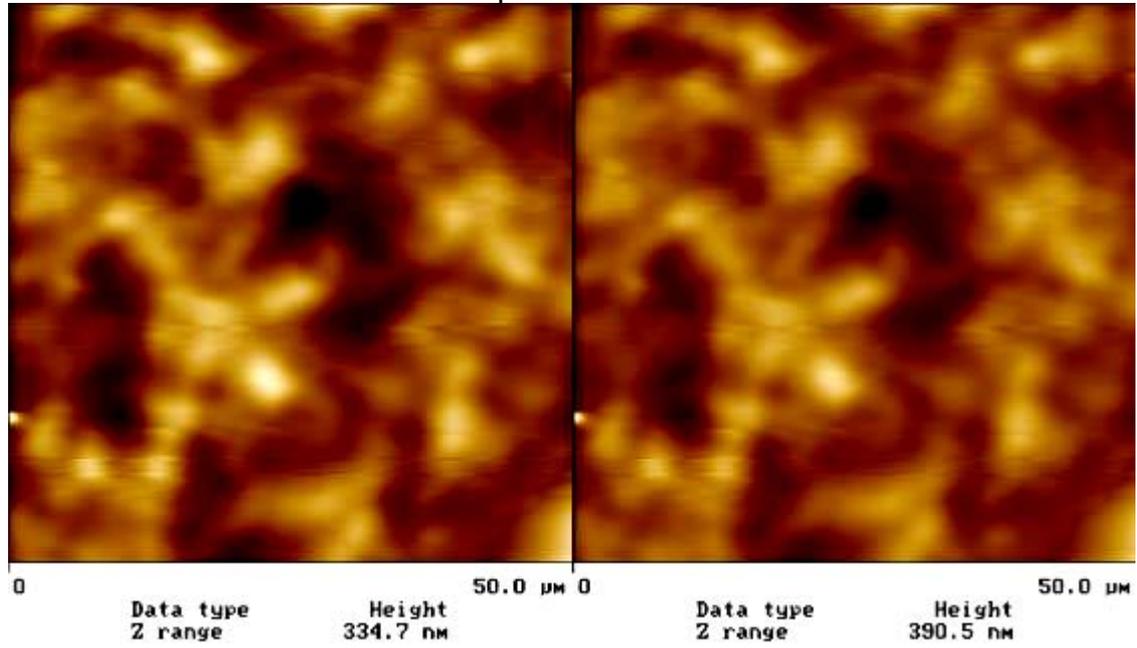




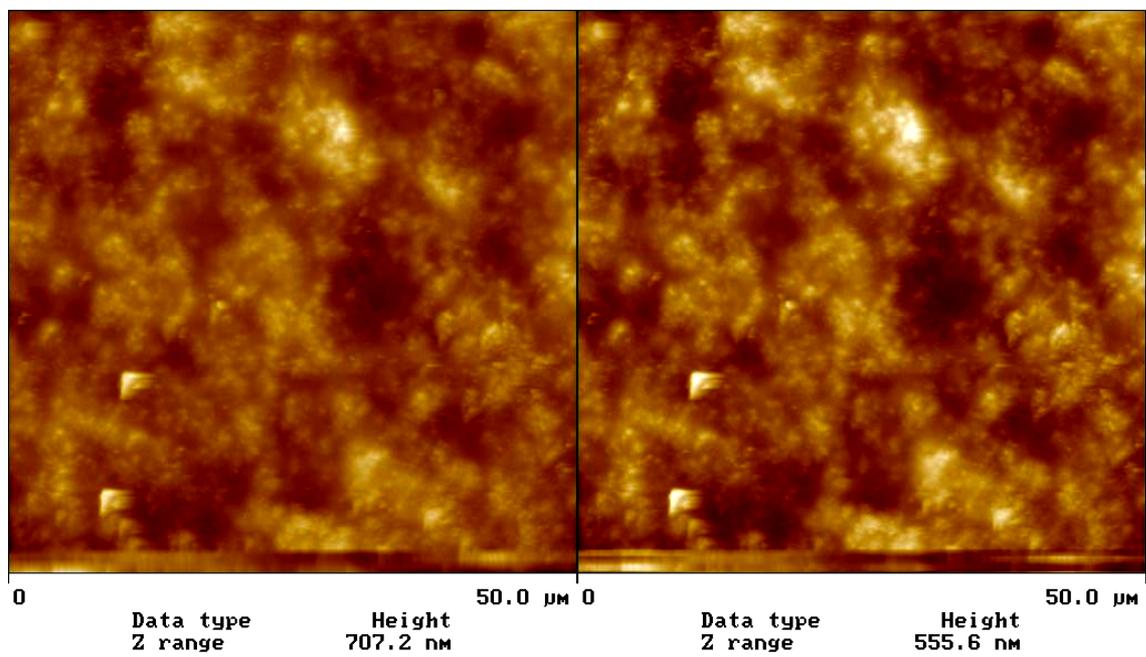


## APÊNDICE F – Imagens de MFA / bidimensionais

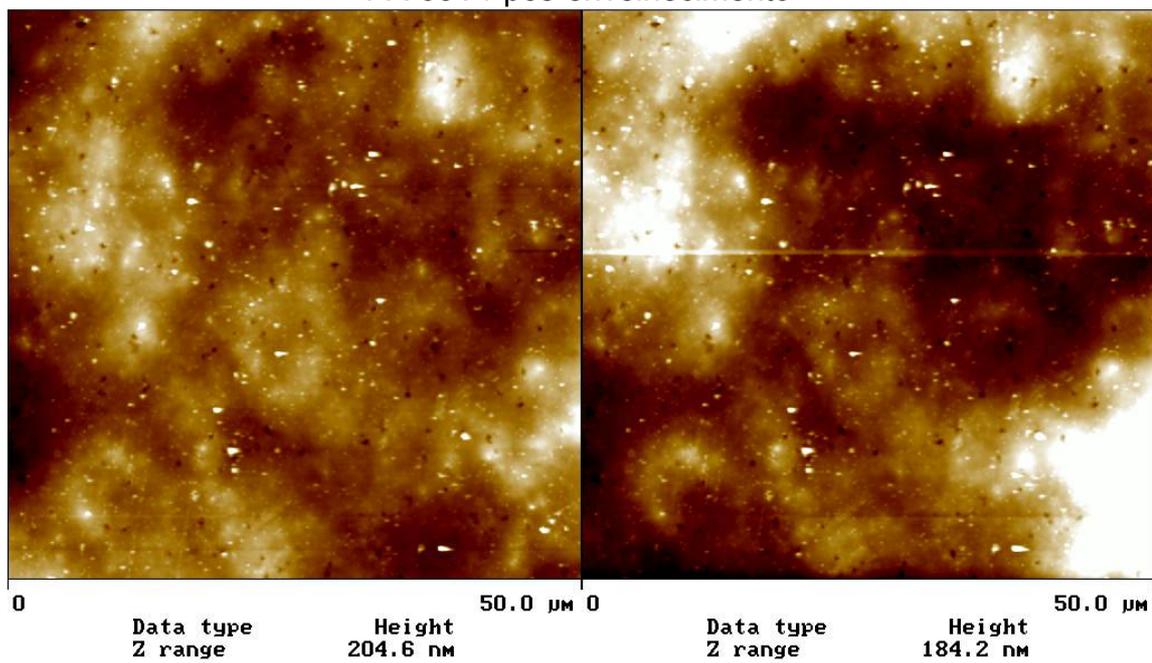
AC-35V / pós-envelhecimento



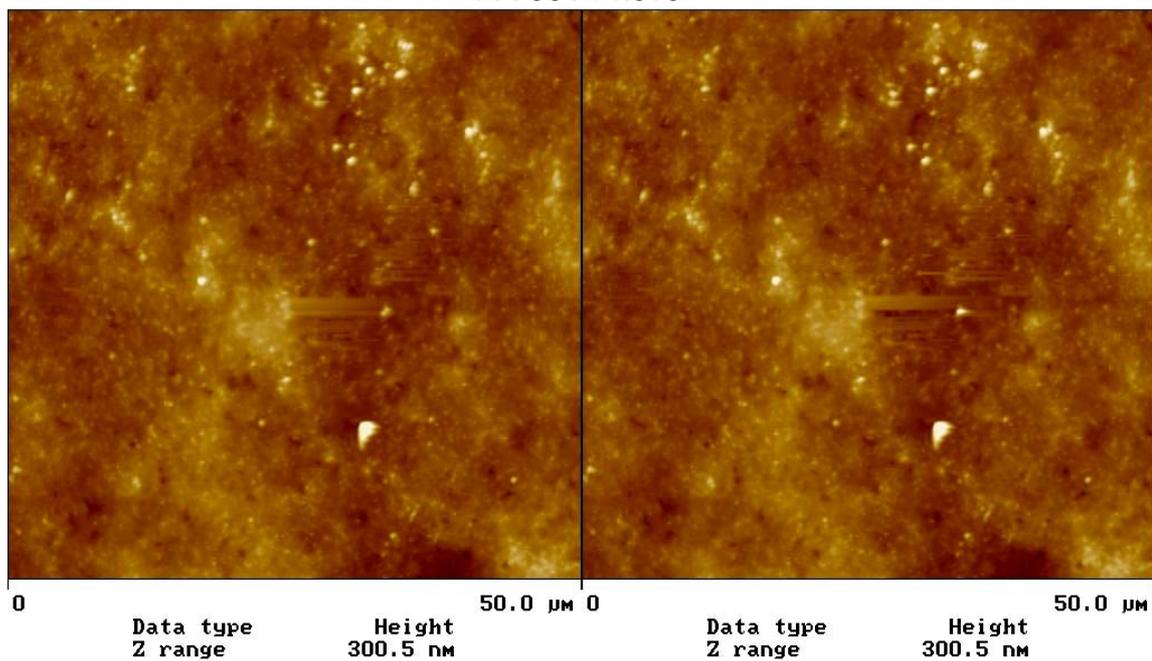
AC-35V / novo



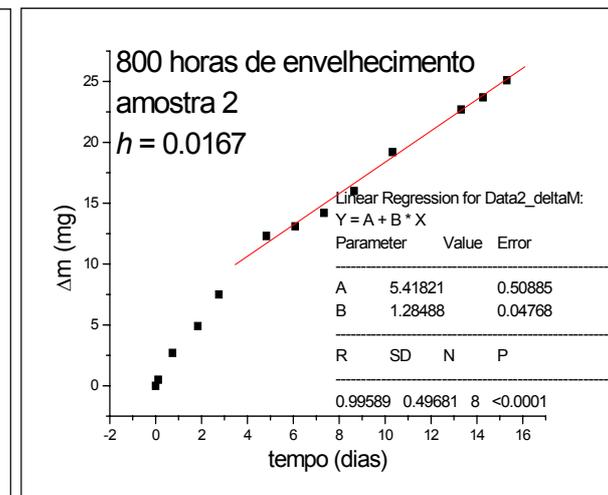
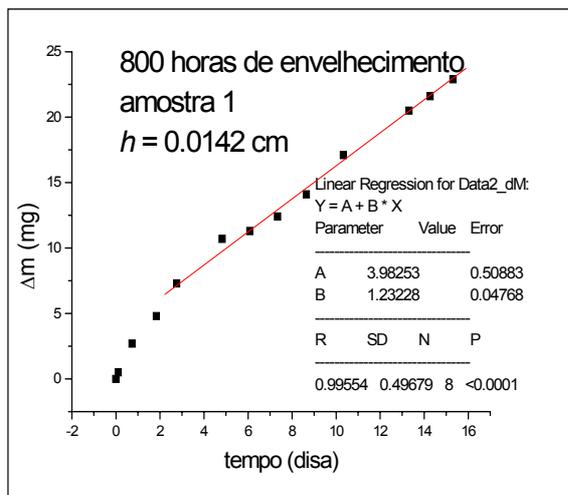
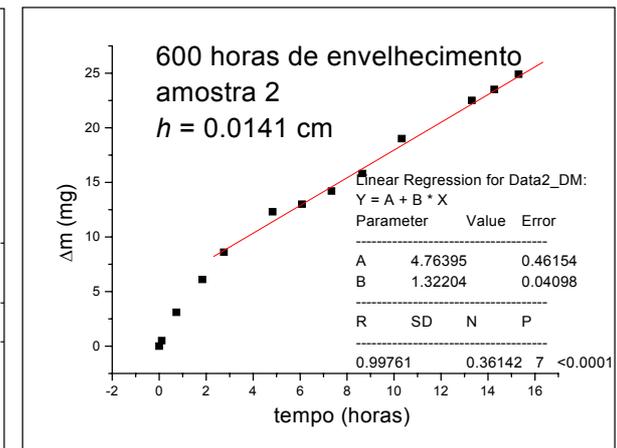
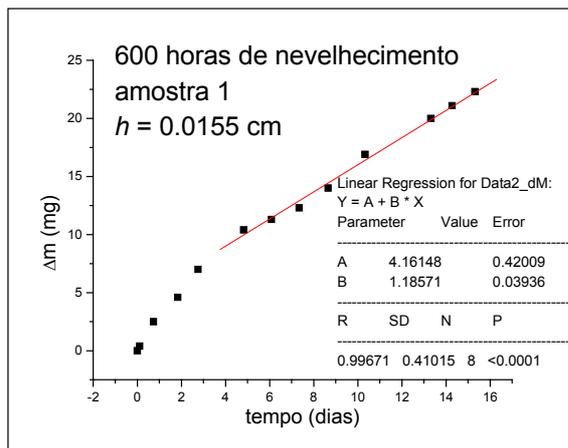
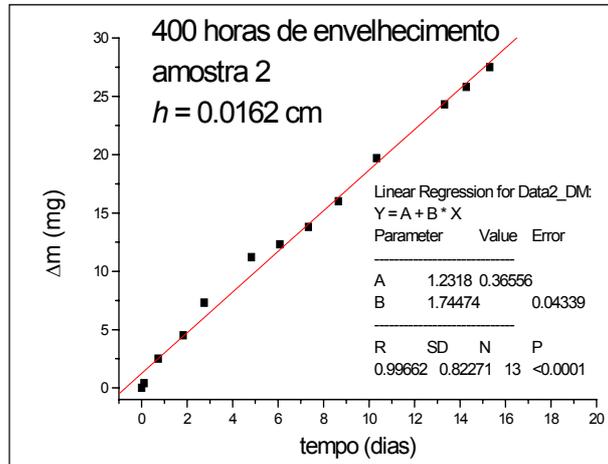
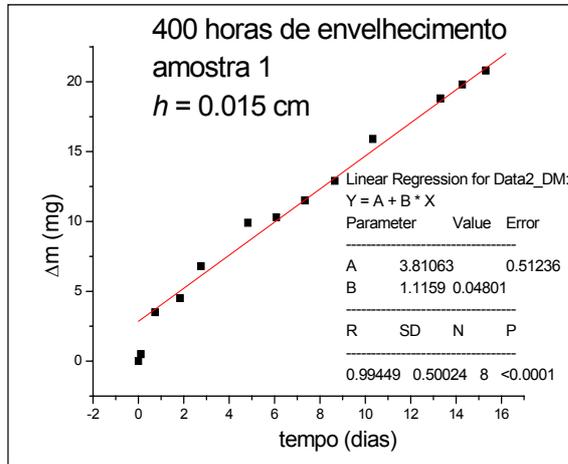
PA-35V / pós-envelhecimento



PA-35V / novo



## APÊNDICE G – Transporte de água - Sistema AC-35M / 3 tempos de envelhecimento





APÊNDICE H – Transporte de íons

