



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Faculdade de Engenharia Química

CAIO CESAR SILVEIRA MOLINARI

**ESTUDO DO PROCESSO DE CURA E DAS PROPRIEDADES DE TERMOFIXO
DE EPÓXI E ISOFORONA DIAMINA MODIFICADO COM PLASTIFICANTE DE
FONTE RENOVÁVEL 1,2-ISOPROPILIDENOGLICEROL**

CAMPINAS
2021

CAIO CESAR SILVEIRA MOLINARI

**ESTUDO DO PROCESSO DE CURA E DAS PROPRIEDADES DE TERMOFIXO
DE EPÓXI E ISOFORONA DIAMINA MODIFICADO COM PLASTIFICANTE DE
FONTE RENOVÁVEL 1,2-ISOPROPILIDENOGLICEROL**

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção do título
de Mestre em Engenharia Química

Orientadora: Profa. Dra. Ana Rita Morales

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO
ALUNO CAIO CESAR SILVEIRA MOLINARI,
ORIENTADO PELA PROF.^a DR.^a ANA RITA MORALES

CAMPINAS
2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

M733e Molinari, Caio Cesar Silveira, 1986-
Estudo do processo de cura e das propriedades de termofixo de epóxi e isoforona diamina modificado com plastificante de fonte renovável 1,2-isopropilidenglicerol / Caio Cesar Silveira Molinari. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Ana Rita Morales.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Degradação de polímeros. 2. Plasticidade. 3. Corrosão. 4. Fotodegradação. 5. Tintas. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of cure process and properties of a termoset from epoxy and isophorone diamine modified with the renewable plasticizer 1,2-isopropylidenglycerol

Palavras-chave em inglês:

Polymers - Degradation

Plasticity

Corrosion

Photodegradation

Coatings

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

Marcos Fernandes Oliveira

Ambrosio Florêncio de Almeida Neto

Data de defesa: 30-11-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9483-3702>

- Currículo Lattes do autor: Caio Cesar Silveira Molinari

Folha de Aprovação da Dissertação de Mestrado defendida por **CAIO CESAR SILVEIRA MOLINARI** aprovada em 30 de novembro de 2021 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:

Profa. Dra. Ana Rita Morales - Presidente e Orientadora

FEQ / UNICAMP

Videoconferência

Profa. Dra. Ambrosio Florêncio de Almeida Neto

FEQ/ UNICAMP

Videoconferência

Dr. Marcos Fernandes de Oliveira

Faculdades Oswaldo Cruz

Videoconferência

ATA da dissertação com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação / Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Carla, por sempre me motivar e nunca me deixar desistir, por sempre ter sido um anjo em minha vida, a pessoa que foi um dos maiores catalisadores para meu crescimento.

À minha família, ao meu Pai e à minha Mãe, Luis Fernando e Rosangela, pelo apoio e dedicação durante toda minha vida. Aos meus irmãos Luis Felipe e Samara, por me impulsionarem a ser um exemplo para eles.

À minha avó paterna Maria Aparecida, pelo apoio incondicional e suporte aos meus estudos desde a minha infância, por ser esse exemplo a todos ao seu redor e por ser o ser humano mais fantástico que eu conheço.

À minha orientadora, Ana Rita, pela oportunidade, por toda colaboração, paciência e carinho durante todos esses anos e por todo crescimento pessoal e profissional que o seu suporte me trouxe.

Ao meu gerente, Sergio, também pela amizade, oportunidade e suporte durante esse projeto.

Ao professor Ambrósio e às minhas amigas, Thayane e Mariana, pela parceria, colaboração e suporte durante todo projeto.

Ao professor Marcos Fernandes, por ter sido a minha inspiração desde meus primeiros anos de carreira.

Às amigas Thalita e Laura, pelo incentivo para que eu terminasse o trabalho.

E um agradecimento final à Solvay e a UNICAMP, pelo auxílio, pela estrutura, pelo suporte, por terem colaborado para que o trabalho fosse concluído.

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a aplicação de um plastificante de fonte renovável na formulação de um sistema convencional epoxídico para tintas. O éter diglicídico de bisfenol A (DGEBA) foi reagido com isoforona diamina (IPDA) em uma razão estequiométrica de 1:1. Dois plastificantes foram utilizados para diluir a amina, 1,2-isopropilidenoglicerol (fonte renovável) e álcool benzílico (convencional), em duas concentrações, em comparação com o sistema sem plastificante. A reação de cura foi realizada isotermicamente em um equipamento de Calorimetria diferencial exploratória (DSC) a 40 °C por 12 horas. As amostras curadas nesta temperatura mostraram tendência a vitrificar antes da cura completa. Ambos os plastificantes reduziram a temperatura de transição vítrea e aumentaram o grau de cura do sistema. Formulações de vernizes preparados com as amostras foram aplicadas em um substrato com uma base branca e medidas de cor foram tomadas antes e depois de 1600 horas de intemperismo natural. A amostra preparada com o plastificante 1,2-isopropilidenoglicerol mostrou menor progressão de amarelamento causado por foto-oxidação. Os vernizes preparados com as amostras também foram aplicados diretamente em chapas de aço-carbono, e medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitas para análise de resistência anticorrosiva. A presença de plastificante na formulação foi significativa para a obtenção de maior resistência anticorrosiva sendo que, o plastificante de fonte petroquímica foi superior. Portanto, o diluente derivado de fonte renovável, 1,2-isopropilidenoglicerol pode ser considerado uma alternativa ambientalmente amigável ao diluente de fonte petroquímica, álcool benzílico.

ABSTRACT

In this work, the application of a renewable plasticizer in the formulation of a conventional epoxy system for application in coatings was studied. Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) was reacted with isophorone diamine (IPDA) to ensure a 1:1 stoichiometric ratio. Two plasticizers were used to dilute the amine, 1,2-isopropylidenediglycerol (renewable) and benzyl alcohol (conventional) in two different ratios, compared to the system without plasticizer. The curing reaction was performed isothermally in a DSC equipment at 40 °C for 12 hours. The systems cured at low temperatures tended to vitrify before complete cure and both plasticizers reduced its glass transition temperature and increased cure degree. Clear coat formulations prepared with the samples were applied in a white substrate, and color measurements were taken before and after 1600 hours of natural weathering. The samples with 1,2-isopropylidenediglycerol have shown a lower yellowing progression caused by photo-oxidation. The clear coats prepared with the samples were also applied directly to carbon steel sheets, and electrochemical impedance spectroscopy measurements were made for the anti-corrosion resistance analysis. The presence of plasticizer has shown an impact to obtain higher anticorrosive resistance, however the petrochemical plasticizers presented a better performance. Nevertheless, the diluent derived from a renewable source, 1,2-isopropylidenediglycerol, can be considered an environmentally friendly alternative to the diluent from a petrochemical source, benzyl alcohol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Obtenção e estrutura do éter diglicídico do bisfenol A.....	16
Figura 2 – Avanço de epóxi a partir do éter diglicídico do bisfenol A com bisfenol A adicional	17
Figura 3 – Reação de reticulação de um sistema epoxídico	17
Figura 4 – Estrutura do éster glicídico do ácido versático	22
Figura 5 - Mecanismo de formação de carbamatos na superfície do filme	23
Figura 6 - Espectro de absorção de alguns polímeros e o espectro da luz solar PVC = poli(cloreto de vinila), PE = polietileno, PS = poliestireno, PC = policarbonato, AP = poliéster aromático, PET = poli(tereftalato de etileno) e PAR = poliarilatos	30
Figura 7 – Representação do mecanismo de iniciação fotoquímica de polímeros	30
Figura 8 – Representação do mecanismo de foto-oxidação de polímeros.....	32
Figura 9 – Estrutura química do Augeo® SL191 e do álcool benzílico.....	33
Figura 10 – Processo de corrosão eletroquímica no aço-carbono	34
Figura 11 – Estrutura química do éter diglicídico do bisfenol A	37
Figura 12 – Estrutura química da Isoforona Diamina	37
Figura 13 – Fluxograma com os métodos de análise. DSC - Calorimetria diferencial exploratória; FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier; EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	39
Figura 14 – Célula de corrosão utilizada.	43
Figura 15 – Rack de intemperismo da Solvay no Centro de Pesquisas de Paulínia	44
Figura 16 - Curvas de DSC (25 – 250 °C, 2 °C/min.) utilizadas para determinação de ΔH_{total} do sistema epóxi-amina.	46
Figura 17 - Espectro (FTIR, ATR) obtido para a mistura entre resina epóxi e diamina antes (em vermelho) e após (em azul) o ensaio de DSC.....	47
Figura 18 – Grau de cura calculado a partir da isoterma, Equação 1, e calculado pelos dados do 1º aquecimento, Equação 2.....	48
Figura 19 - Curva de DSC (isoterma) obtida para as amostras	49
Figura 20 – Curva de DSC (1º aquecimento) obtida para as amostras.....	50
Figura 21 – Grau de cura e T_g das amostras	51

Figura 22 – Defeitos observados no filme e no substrato nas amostras F4 após realização do ensaio.	52
Figura 23 – Medição de Resistência à Polarização Linear (R_P)	53
Figura 24 – Medição de amarelamento após 1600 h de intemperismo natural	55
Figura 25 – Progressão do amarelamento (ΔE_{cmc}) com tempo de intemperismo natural	55
Figura 26 – Imagem do amarelamento após 1600 h de intemperismo natural	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades típicas dos materiais termofixos com base DGEBA/IPD e DGEBA/DETA	16
Tabela 2 – Comparação entre tipos de agentes de cura	19
Tabela 3 – Síntese de diluentes de fonte renovável	25
Tabela 4 – Comparação de propriedades entre o Augeo® e o álcool benzílico ...	26
Tabela 5 – Comparação entre o Augeo® SL191 e o álcool benzílico	27
Tabela 6 – Formulações dos experimentos propostos	38
Tabela 7 – Análise de amine-blushing e brilho para cada amostra.	45
Tabela 8 – Parâmetros calculados de acordo com os resultados obtidos para cada amostra.	48
Tabela 9 – Resultados da Resistência à Polarização Linear (MOhm)	53

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	13
1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. SISTEMAS EPOXÍDICOS	15
2.1.1. Resina Epóxi	15
2.1.2. Agentes de Cura.....	17
2.1.3. Cinética de cura e vitrificação.....	19
2.1.4. Sistemas com alto teor de não-voláteis e <i>Amine-blushing</i>	21
2.1.5. Álcool benzílico e um novo diluente de fonte renovável	25
2.2. FOTODEGRADAÇÃO	28
2.2.1. Iniciação Fotoquímica e Foto-oxidação	28
2.3. CORROSÃO	33
2.3.1. Resistência anticorrosiva de tintas epoxídicas	34
2.3.2. Resistência à corrosão por R _P Resistência à Polarização Linear.....	35
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	37
3.1. REAGENTES.....	37
3.1.1. Resina epóxi e agente de cura	37
3.2. MÉTODOS.....	38
3.2.1. Análise de <i>amine-blushing</i> e brilho.....	39
3.2.2. Grau de Cura por DSC e FTIR	40
3.2.3. Temperatura de transição vítrea (T _g) por DSC	41
3.2.4. Resistência à corrosão por R _P Resistência à Polarização Linear.....	41
3.2.5. Resistência à fotodegradação em intemperismo natural	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
4.1. Análise de <i>amine-blushing</i> e brilho	45

4.2. Grau de Cura e T_g por DSC e FTIR.....	45
4.2.1. Determinação do ΔH_{total}	45
4.2.2. Grau de cura e T_g	47
4.3. Resistência à Polarização Linear (R_P).....	51
4.4. Resistência à fotodegradação em intemperismo natural	54
5. CONCLUSÃO	57
6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O mercado de tintas e vernizes busca soluções sustentáveis para as mais diversas aplicações, aliadas ao surgimento constante de novas regulamentações que afetam a quantidade permitida de compostos orgânicos voláteis nas formulações de tintas em alguns países [1], além da preocupação constante nos três eixos da sustentabilidade: o ambiental, o social e o econômico. Do ponto de vista da sustentabilidade social, o impacto à saúde humana apresenta-se no centro da preocupação. No eixo da sustentabilidade ambiental podem-se abordar formulações de tintas associadas ao impacto das matérias-primas ao meio ambiente como, por exemplo, a toxicidade aquática, o uso de matérias-primas de fontes renováveis, o uso de matérias-primas com menor pegada de carbono entre outros. O desafio da sustentabilidade econômica é que essas soluções sejam competitivas.

Dentro do mercado de tintas, observa-se um crescente apoio a projetos envolvendo sustentabilidade, liderado por grandes empresas que, entre diversos outros mercados, atuam nos segmentos de proteção e manutenção industrial e marítima e no segmento de revestimentos para pisos, como as empresas PPG Industries e Akzo Nobel [2,3]. Nesses dois segmentos de mercado, encontra-se o uso de sistemas epoxídicos com altos teores de não-voláteis e curados em baixas temperaturas. Devido a essa condição específica de cura, diluentes que funcionem como plastificantes são usados nesse segmento, pois a alta reatividade dos agentes de cura e a alta densidade de ligações cruzadas do filme polimérico podem gerar a vitrificação do sistema antes que o mesmo complete o processo de cura. O álcool benzílico é um dos plastificantes mais usados para este fim, por reduzir a temperatura de transição vítrea do material e, como consequência, ajudando a aumentar o grau de cura em temperaturas mais baixas [4].

O álcool benzílico é um diluente de fonte petroquímica com alta pegada de carbono em sua produção. Em sua ficha de segurança de produto [5,6], observa-se categoria 4 de toxicidade oral e inalatória, categoria 2 para irritação cutânea, categoria 2 para toxicidade aquática e, recentemente, o produto foi adicionado a uma lista de substâncias sob avaliação para os próximos anos, publicada por uma agência regulatória europeia [7].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi propor e analisar um diluente de fonte renovável alternativo ao álcool benzílico, considerando não apenas seus efeitos na vitrificação e no processo de cura em um sistema epóxi/amina curado em baixas temperaturas, como também seu impacto na resistência anticorrosiva e resistência à fotodegradação.

1.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar alternativa a um plastificante que traz impacto à saúde humana, por um substituto não-tóxico, analisando o perfil de sustentabilidade das substâncias.
- Estudar o processo de cura de um sistema epóxi/amina curado em baixas temperaturas e estudar os efeitos do plastificante na vitrificação e no processo de cura e seu impacto no grau de cura obtidos a partir da técnica de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).
- Estudar o impacto do plastificante e o maior grau de cura na resistência à corrosão pelo uso da análise potenciométrica obtida por resistência à polarização linear
- Estudar o impacto do plastificante na resistência ao intemperismo natural, mais especificamente sua resistência à radiação ultravioleta, obtido por análise de intemperismo natural.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. SISTEMAS EPOXÍDICOS

O sistema epoxídico é um dos sistemas poliméricos termofixos utilizados em tintas anticorrosivas e revestimentos de piso. É um sistema bicomponente, onde os dois componentes são mantidos separados e são misturados apenas no momento de uso por serem materiais reativos em temperatura ambiente [8-11].

Normalmente os componentes são chamados de componentes A e B, usualmente o A é formado por uma resina epóxi, polímero caracterizado pela presença de grupos glicídila em sua estrutura, e o B tem a presença de um agente de cura, também conhecido como endurecedor, sendo que os mais usuais são aminas, poliaminas, adutos de amina, amidoaminas ou poliamidas, todos caracterizados pela presença do grupo amínico N-H [8-11].

2.1.1. Resina Epóxi

As resinas epóxi formam uma das classes mais versáteis de polímeros podendo ser usadas nas mais diversas aplicações, como por exemplo, revestimentos para latas, *primer* automotivo, revestimento para placas de circuitos, adesivos, compósitos aeroespaciais e, entre esses, de grande volume de consumo é a aplicação em pisos e revestimentos anticorrosivos para o mercado de proteção e manutenção industrial e marítima [8-11].

As resinas epóxi, após reticuladas, resultam em polímeros termofixos com boas propriedades em geral, juntamente com custos relativamente baixos, o que as torna altamente atrativas para o mercado de tintas e vernizes [8-11]. A Tabela 1 apresenta algumas propriedades típicas de dois termofixos curados com uma resina epóxi de baixa massa molar (DGEBA) e duas aminas diferentes, Dietileno Triamina (DETA) e Isoforona Diamina (IPD), uma alifática e uma cicloalifática, respectivamente [12].

Tabela 1 – Propriedades típicas dos materiais termofixos com base DGEBA/IPD e DGEBA/DETA

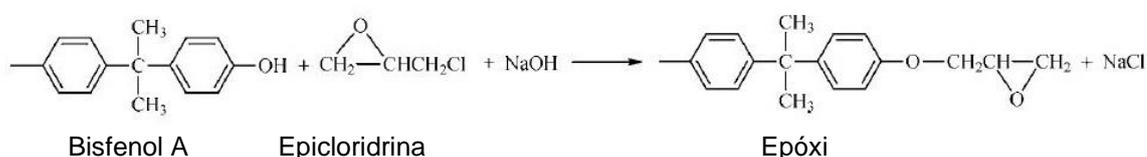
Material termofixo	Resistência à Tração (MPa)	Módulo Elástico Tração (GPa)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo Elástico Flexão (GPa)
DGEBA/DETA	54 ± 2	2,55 ± 0,11	108 ± 7,5	2,61 ± 0,22
DGEBA/IPD	58 ± 6	2,65 ± 0,05	123 ± 0,6	2,85 ± 0,03

Fonte: Adaptado de [12]

A primeira resina epóxi produzida foi sintetizada na Alemanha em 1933 por Schlack, fazendo a preparação da resina com a introdução do grupo glicídila, já presente em uma substância, em outra espécie química. A epícloridrina foi usada em 1933 e ainda hoje é o composto mais consumido para a introdução do grupo glicídila neste tipo de polímero, e o bisfenol A também foi o álcool bifuncional usado por Schlack.

Uma relação estequiométrica em número de equivalentes dos dois produtos gera o éter diglicídílico do bisfenol A que está na categoria de produtos conhecidos por LER *Liquid Epoxy Resins*, cuja estrutura pode ser observada na Figura 1 [8-11].

Figura 1 – Obtenção e estrutura do éter diglicídílico do bisfenol A

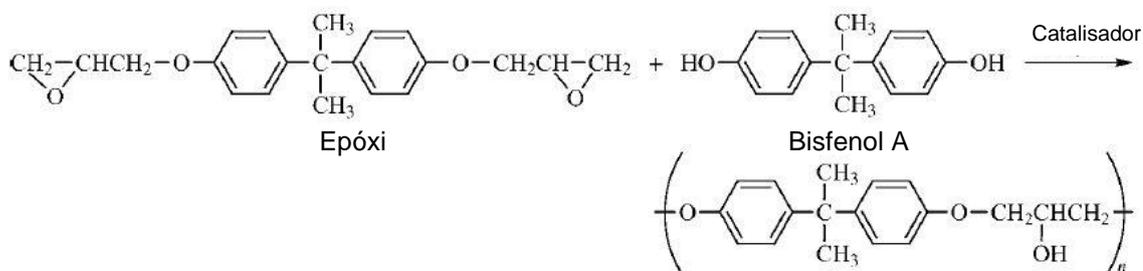


Fonte: Adaptado de [10]

Na Figura 2, ilustra-se que, a partir do éter diglicídílico do bisfenol A, é executado um processo chamado de avanço de epóxi com posterior adição de bisfenol A, em temperatura acima de 140 °C e com a presença de catalisadores do tipo fosfônio,

visando ao aumento da cadeia polimérica da resina epóxi. Essas resinas epóxi são chamadas de SER *Solid Epoxy Resins* [8-10,13].

Figura 2 – Avanço de epóxi a partir do éter diglicídico do bisfenol A com bisfenol A adicional

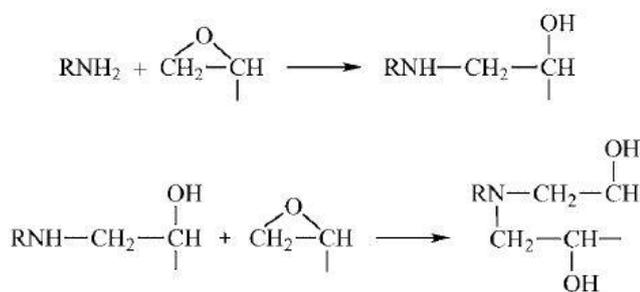


Fonte: Adaptado de [10].

2.1.2. Agentes de Cura

Para as tintas anticorrosivas, a formação do filme durante a reticulação da resina epóxi ocorre com reação espontânea à temperatura ambiente do grupo glicídico presente na resina epóxi com aminas e amidas por mecanismos de substituição nucleofílica. As aminas primárias reagem com o grupo epoxídico se ligando à cadeia e formando uma amina secundária que, por sua vez, reage com um novo grupo epoxídico formando uma amina terciária. Na Figura 3 é apresentada a reação genérica de reticulação de um epóxi e uma amina [8-11].

Figura 3 – Reação de reticulação de um sistema epoxídico



Fonte: Adaptado de [10].

A alta funcionalidade das amins no componente B é um dos motivos dessa classe de polímeros termofixos apresentar superior desempenho, que em diversos aspectos está diretamente ligado à reticulação tridimensional, com uma menor massa molar e uma maior quantidade de hidrogênios ativos na molécula. Com isto ocorre, proporcionalmente, um aumento de densidade de ligações cruzadas em comparação com produtos de maior massa molar, e conseqüente aumento na dureza, resistência química, impermeabilidade, entre outras características. Por outro lado, a reticulação incompleta dos dois componentes produz filmes com menor densidade de ligações cruzadas, que gera redução na resistência química, maior porosidade e maior flexibilidade. Portanto a escolha adequada da resina epóxi e do agente de cura é essencial para a formulação de tintas anticorrosivas [14].

Porém, existem diversas outras características a serem consideradas. A dureza do filme, por exemplo, além de ser diretamente proporcional à densidade de ligações cruzadas também está diretamente ligada à estrutura do agente de cura. Materiais aromáticos geram um polímero com maior temperatura de transição vítrea (T_g) e, portanto, uma maior dureza. Materiais com estrutura alifática geram polímeros com menor T_g e maior flexibilidade e, por último, os cicloalifáticos apresentam resultados entre os dois últimos [8-10].

A reatividade e, por conseqüência dela, a velocidade da reação de reticulação e o tempo em que a tinta ainda pode ser usada sem prejudicar a aplicação (*pot life*), também são outras características diretamente afetadas pela estrutura química do agente de cura. Amins primárias reagem mais rápido que amins secundárias. Amins alifáticas reagem mais rápido do que amins cicloalifáticas, por apresentarem menor impedimento estérico na ligação N-H, e por sua vez, os cicloalifáticos reagem mais rápido do que amins aromáticas. Na Tabela 2 são apresentadas algumas diferenças entre os tipos de agentes de cura. O mercado de tintas para piso e tintas anticorrosivas utilizam principalmente amins cicloalifáticas, por apresentarem mais vantagens e menos desvantagens em comparação com as amins alifáticas [8-10].

Tabela 2 – Comparação entre tipos de agentes de cura

Tipo	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Aminas Alifáticas	Baixa viscosidade; Cura temp. ambiente; Boa cor; Baixo custo	Tempo de trabalho curto; Volatilidade; Toxicidade; Absorção de Umidade; <i>Amine-Blushing</i>	Piso; Tintas com alto teor de sólidos ou sem solventes; Engenharia Civil; Adesivos
Aminas Cicloalifáticas	Baixa viscosidade; Cura temp. ambiente; <i>Pot life</i> longo; Boa cor; Boas propriedades relacionadas a um alto Tg	Baixa reatividade; Alto custo	Piso; Engenharia Civil; Tintas Industriais e Marítimas; Compósitos Poliméricos; Adesivos
Aminas Aromáticas	Resistência a altas temperaturas (150°C); Ótima resistência química; <i>Pot life</i> longo; Baixa absorção de umidade;	Sólido; Compatibilidade com outras resinas; Baixa reatividade; Toxicidade	Compósitos e tintas de alto desempenho; Adesivos; Encapsulamento elétrico
Amidoaminas	Baixa viscosidade; Volatilidade reduzida; Bom <i>pot life</i> ; Cura temp. ambiente;	Baixo desempenho em temperaturas acima de 65°C; Alguma incompatibilidade com resinas epóxi	Piso; Tintas com alto teor de sólidos ou sem solventes;
Poliamidas	Bom <i>pot life</i> ; Cura temp. ambiente; Flexibilidade; Volatilidade reduzida; Baixa toxicidade	Alta viscosidade; Baixo desempenho em temperaturas baixas; Cor; Custo;	Tintas Industriais e Marítimas; Engenharia Civil; Adesivos;

Fonte: Adaptado de [10]

2.1.3. Cinética de cura e vitrificação

Conhecer as mudanças físicas que ocorrem durante a cura e a cinética de reticulação são essenciais para o controle e otimização das propriedades finais de materiais termofixos epóxi-amina. À medida que a reação progride, percebem-se dois fenômenos diferentes no mecanismo dessa reação. A autocatálise da reação, que ocorre a partir do surgimento de grupos hidroxila, assim que os primeiros grupos epoxídicos começam a reagir. As hidroxilas atuam como catalisadores para a reação dos grupos epóxi com aminas, contribuindo com a

cinética da reação com um ligeiro aumento na velocidade da reação. Por outro lado, quando a conversão atinge valores mais altos, um segundo fenômeno interfere na cinética de cura, a redução na difusão. Com o aumento de viscosidade do sistema, a mobilidade das moléculas diminui e, conseqüentemente, a cinética da reação é prejudicada. Portanto, devido a essa particularidade, muitos autores acompanham a cura isotérmica em equipamentos de Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC), para entender a cinética de cura e para observar como as mudanças físicas influenciam nesse processo [15-17].

Aditivos plastificantes já são muito usados em plásticos e compósitos para redução de T_g e para dar maior flexibilidade e mobilidade para os polímeros [18,19]. Estes plastificantes atuam também como diluentes e podem ser usados em sistemas epoxídicos para reduzir o impacto da redução da difusão na cinética de cura.

Em casos mais brandos, há apenas um aumento de viscosidade do sistema, mas, em casos extremos, a alta densidade de ligações cruzadas do sistema, a alta reatividade de aminas alifáticas e cicloalifáticas e a cura em temperaturas mais baixas, fazem com que a T_g do sistema suba exponencialmente e rapidamente alcance a temperatura de aplicação do produto. Neste ponto, devido ao fenômeno da redução da difusão, a cinética de reação é ainda mais prejudicada do que seria se houvesse apenas o aumento de viscosidade. E quando a T_g chega a valores próximos a 20-30 °C acima da temperatura de aplicação, a reação praticamente deixa de ocorrer, fazendo com que a cura dos componentes não se complete, ocorrendo a vitrificação do sistema [4,20,21].

CORSETTI et al. (2013) estudaram os parâmetros cinéticos da reação estequiométrica da resina epóxi líquida (DGEBA) e a 4,4'-diaminodimetilsulfona (4,4'-DDS), por análises de DSC, e confirmaram que o efeito de redução da difusão não está presente no início da reação devido à baixa viscosidade do sistema, sendo significativo apenas quando a reação está avançada e a viscosidade aumenta. Adicionalmente nenhum dos experimentos que os autores realizaram atingiu valores próximos a uma cura completa, uma evidência de que o efeito de difusão realmente prejudicou a cinética de reação [15].

Li et al. (2012) também estudaram a cura da resina epóxi líquida por DSC e afirmaram que o efeito de difusão começa a afetar a cinética de reticulação muito antes da vitrificação, quando a viscosidade do sistema começa a subir, mas que quando o sistema atinge a vitrificação a taxa de reação cai ainda mais. Porém, eles não conseguiram observar grandes impactos do efeito da difusão, pois os experimentos foram feitos em temperaturas mais altas, o que ajuda a diminuir o efeito da difusão e aumenta a taxa de reação [16].

BURTON (2001;2013) também cita o efeito de difusão e afirma em seu trabalho que o álcool benzílico e o nonilfenol são amplamente utilizados no mercado que atuam, não apenas como catalisadores para sistemas epoxídicos curados com amina, como também plastificam a formulação o suficiente para permitir um alto grau de cura em baixas temperaturas. O autor explica que, para sistemas curados à temperatura ambiente, um grau suficiente de polimerização para desenvolver as propriedades necessárias não é atingido se a T_g do sistema for muito alta, pois, devido ao fenômeno de difusão, não há mobilidade das moléculas suficiente que permita reações adicionais. Portanto, quanto maior a rigidez do material termofixo epóxi-amina e quanto maior a funcionalidade da amina usada, níveis mais altos de plastificante podem ser necessários para reduzir a T_g , aumentar a mobilidade e permitir desenvolvimento das propriedades [20,21].

2.1.4. Sistemas com alto teor de não-voláteis e *Amine-blushing*

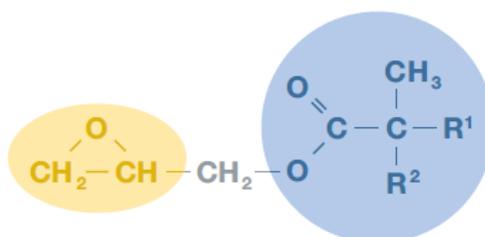
Sistemas epoxídicos com alto teor de não-voláteis, ou alto teor de sólidos ou até sistemas conhecidos como “sem solventes”, são muito comuns nos segmentos de tintas para piso e também tintas para proteção industrial e marítima. Como exemplo de uma aplicação onde o teor de não-voláteis é alto pode-se citar tintas que atendam à norma da Petrobrás N-2629 Tinta de Acabamento Epóxi sem Solvente, que são tintas que apresentam um teor de não-voláteis por massa de no mínimo 95% [22].

Para formular uma tinta para sistemas anticorrosivos com teor de não-voláteis muito alto, devem-se escolher componentes que não exijam solvente para alcançar a viscosidade adequada para aplicação com uma pistola de pintura. Neste caso utiliza-se uma resina epóxi que apresente baixa viscosidade, normalmente a

resina epóxi líquida (DGEBA) com equivalente epóxi entre 182 e 192 g/eq e uma amina de viscosidade igualmente baixa e reatividade compatível com o especificado para esta tinta. Encaixam-se bem nessas características, principalmente as aminas alifáticas de cadeia pequena, as aminas cicloalifáticas e os adutos de amina, que são pré-polímeros de epóxi e amina [8-10].

Outra estratégia muito utilizada em formulações para essa categoria de produtos é o uso de diluentes reativos, moléculas com baixa massa molecular e que possuam a presença do grupo glicídila na estrutura, como o éster glicidílico do ácido versático, como ilustrado na Figura 4. Porém tal abordagem normalmente reduz a densidade de ligações cruzadas da matriz polimérica, pois a grande maioria desses diluentes reativos possui apenas uma funcionalidade por molécula [8-10].

Figura 4 – Estrutura do éster glicidílico do ácido versático



Fonte: Adaptado de [23].

Em situações onde são usadas aminas alifáticas, a ocorrência de *amine-blushing* também se torna uma desvantagem. Esse fenômeno, sem tradução para o português, conhecido no Brasil por seu termo em inglês, é observado pela presença de uma camada de carbamatos na superfície do filme polimérico, que visualmente se assemelha a uma névoa acinzentada oleosa depositada no filme, que gera redução de brilho. Este efeito pode implicar em posterior amarelamento, dificuldade na repintura, delaminação da tinta que for aplicada por cima ou até interferir na adesão entre demãos da tinta. Três possíveis causas para tal fenômeno são discutidas em diversos trabalhos científicos [4,10,20,21,24].

A primeira possível causa vem da utilização de uma combinação de agentes de cura. Poliamidas e amidoaminas são menos utilizadas em tintas anticorrosivas, mas quando usadas em conjunto com resinas epóxi de bisfenol A são mutuamente

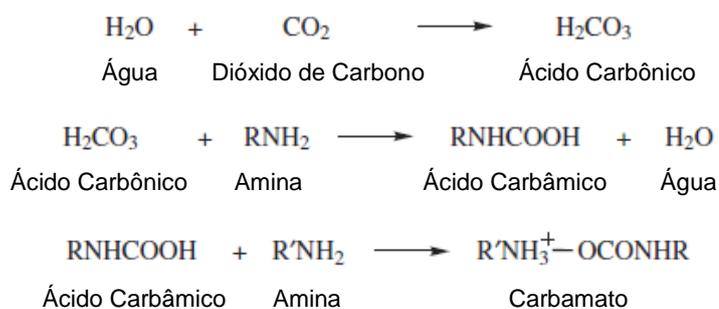
solúveis em diluentes usados para sistemas epoxídicos, mas alguns desses materiais não são compatíveis na ausência do diluente, e durante a evaporação dos diluentes pode ocorrer separação de fases podendo gerar reticulação incompleta dos componentes no filme polimérico [10].

A segunda possível causa pode ocorrer quando aminas alifáticas são utilizadas. Algumas aminas alifáticas de baixa massa molecular mostram uma tendência de exsudar para a superfície do filme [10,21,24].

A terceira está conectada com a cinética de reação de aminas alifáticas e cicloalifáticas de baixa massa molar. Como já citado, essa classe de agentes de cura tende a não reagir completamente quando a reação ocorre em baixas temperaturas, deixando aminas livres na superfície do filme [4,20,21].

Nos três casos, a reticulação incompleta deixa grupos funcionais amínicos livres na superfície do filme e, como ilustrado na Figura 5, na presença de umidade e dióxido de carbono, as aminas primárias livres reagem com o ácido carbônico, gerando o ácido carbâmico que, por sua vez, reage novamente com aminas primárias gerando carbamatos na superfície do filme [10,24].

Figura 5 - Mecanismo de formação de carbamatos na superfície do filme



Fonte: Adaptado de [10].

No primeiro caso, a incompatibilidade dos dois componentes pode ser contornada conhecendo a solubilidade dos dois polímeros em diversos solventes e escolhendo um diluente adequado para o sistema, preferencialmente um solvente com alto ponto de ebulição para garantir que os materiais permaneçam compatíveis por mais tempo [25].

Além disso, é comum a utilização do conceito de “tempo de indução”, que consiste na mistura dos dois componentes de 30min antes da aplicação, e o produto dessa reação parcial ajuda a compatibilizar os dois componentes. No momento da aplicação as aminas primárias, que possuem maior reatividade e são as que geram os carbamatos, já terão reagido quase completamente, reduzindo a presença de aminas primária livres na superfície do filme [9,21].

BURTON (2001) cita que para as aminas alifáticas são sugeridos tempos de indução menores, por essas moléculas apresentarem maior reatividade. Alguns fabricantes de agentes de cura sugerem, inclusive, aminas que possuam menor tendência para formação de carbamatos, mas essas normalmente apresentam um custo maior [21].

Em alguns casos, indica-se também o uso de catalisadores, pois aumentar a velocidade de reação diminui a exposição do filme não curado à umidade e ao gás carbônico, em contrapartida, o seu uso excessivo pode reduzir drasticamente o tempo disponível para aplicação da tinta e dependendo do catalisador, pode até impactar negativamente no desempenho do polímero [20-21].

Uma estratégia alternativa para solucionar a terceira possível causa seria o uso de diluentes específicos, diluentes não reativos, materiais com baixa taxa de evaporação, de preferência uma substância que solubilize os dois componentes do sistema e atue como plastificante com o objetivo conferir maior flexibilidade e mobilidade à película [4,10,20,21]. Neste caso, o diluente, atuando como plastificante, promove redução na T_g do sistema epóxi-amina, fazendo com que a cinética da reticulação tridimensional não seja prejudicada, aumentando o grau de reticulação do filme polimérico e, conseqüentemente, reduzindo a presença de aminas livres em sua superfície [21].

Diversos diluentes podem ser usados como plastificantes, entre eles o álcool furfurílico, ftalato de dibutila, o nonilfenol, entre outros, porém PHAM et al. (2004) relataram que o mais popular é o álcool benzílico (BzOH), nos segmentos de revestimentos para piso e tintas para proteção industrial e marítima, que são aqueles que consomem tintas com alto teor de sólidos e são curadas em temperaturas mais baixas [10]

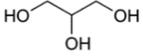
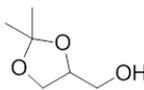
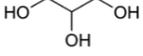
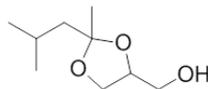
MILLS (2008) estudou a formação de *amine-blushing* em tintas epoxídicas após verificar a delaminação de um acabamento poliuretânico aplicado sobre um primer epoxídico, e confirmou a formação de carbamatos como a causa do problema, como anteriormente relatado por PHAM et al. (2004). Porém, também traz uma preocupação adicional, a formação de carbamatos pode também ocorrer durante a produção do agente de cura, com a possível incorporação de umidade e dióxido de carbono devido a uma agitação excessiva do componente B, o componente que carrega o agente de cura [10,24].

2.1.5. Álcool benzílico e um novo diluente de fonte renovável

Em 2009, novos diluentes sustentáveis foram lançados no mercado de tintas pela empresa Rhodia, que em 2011 foi adquirida pela empresa Solvay. Essa família de produtos, conhecida como Augeo® são cetais cíclicos produzidos por um processo patenteado a partir de fontes renováveis, especificamente a glicerina do programa brasileiro de biodiesel [26-28].

Como exemplificado na Tabela 3, essa família de diluentes de fonte renovável é produzida reagindo-se glicerina com uma cetona ou um aldeído para formar um cetala ou um acetala, respectivamente. Pela troca do solvente usado na reação chega-se a cetais e acetais com estruturas e propriedades diversas [27-30].

Tabela 3 – Síntese de diluentes de fonte renovável

Matérias Primas		Produtos	
 GLICERINA	+	SOLVENTE 1	 Augeo® SL 191
 GLICERINA	+	SOLVENTE 2	 Augeo® Film

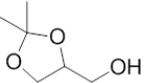
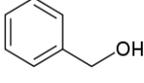
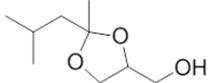
Fonte: Adaptado de [27-30]

A princípio, propriedades e dados da ficha de segurança dos produtos foram coletados, e a Tabela 4 apresenta uma comparação das propriedades dos dois diluentes Augeo® e o álcool benzílico. Todos apresentam baixa taxa de evaporação

pelo alto ponto de ebulição, ideal para atuarem como plastificantes em sistemas epoxídicos [5-6,29-36].

Os parâmetros de solubilidade de Hansen também são muito próximos, o que indica que devem ter desempenho similar para solubilização de polímeros. A teoria de Hansen é usada para simular a solubilidade de polímeros em solventes e avaliar os parâmetros de solubilidade dos solventes nos permite comparações de solubilidade sem a necessidade de experimentos em laboratório [37].

Tabela 4 – Comparação de propriedades entre o Augeo® e o álcool benzílico

Propriedades	Augeo® SL 191	Álcool Benzílico	Augeo® Film	
Estrutura				
CAS Number	100-79-8	100-51-6	5660-53-7	
Massa molar (g/mol)	132	108	175	
Ponto de Ebulição (°C)	191	205	230	
Taxa de Evaporação Relativa (Ac.But = 100)	2,70	0,70	0,44	
Solubilidade em Água a 20°C (%massa)	100	3,5	3,0	
Parâmetros de Solubilidade de Hansen (j/cm ³) ^{1/2}	δD	16,0	18,4	16,4
	δP	7,2	6,3	8,0
	δH	19,3	13,7	11,0
Densidade a 20°C (g/cm ³)	1,069	1,045	1,003	

Fonte: Adaptado de [5-6,29-33]

Além do seu perfil de evaporação adequado para a aplicação, os aspectos de segurança, saúde e meio ambiente também contribuem para que o diluente de fonte renovável seja uma alternativa técnica e ecologicamente viável para esta aplicação. A Tabela 5 apresenta dados comparativos para o álcool benzílico e o diluente Augeo® SL 191, que foram usados neste trabalho.

Tabela 5 – Comparação entre o Augeo® SL191 e o álcool benzílico

Propriedades	Augeo® SL 191	Álcool Benzílico
Matéria-prima	Renovável	Petroquímica
Ponto de Fulgor (°C) Vaso Fechado	91	96
MIR <i>Maximum Incremental Reactivity</i> (gO ₃ /gproduto)	2,01	5,11
Pegada de Carbono (Kg CO ₂ /eq)	1,54	3,88
Biodegradabilidade (Teste de Zahn-Wellens)	Degradável	Degradável
Toxicidade Aguda DL50 oral, rato (mg/Kg)	7000	1230
Irritação da Pele	Não provoca irritação	Tolerância de 24h
Toxicidade Aquática CL50, peixes (mg/L)	16700,0	460,0

Fonte: Adaptado de [5-6,29-36]

O álcool benzílico é categoria 4 de toxicidade oral e inalatória, categoria 2 para irritação cutânea, categoria 2 para toxicidade aquática e, recentemente, o produto foi adicionado a uma lista de substâncias sob avaliação para os próximos anos, conhecida como CoRAP (Community Rolling Action Plan), e publicada pela agência regulatória europeia ECHA (European Chemical Agency) [5,33].

Outro ponto refere-se ao MIR (*Maximum Incremental Reactivity*), medida de gramas de ozônio formado na troposfera por grama de produto, que é usado para incentivar a redução na formação de ozônio troposférico. Verifica-se que a massa de Augeo® SL 191, que não ficou retida no filme e evaporou, formará menos ozônio por ter uma menor reatividade fotoquímica, diminuindo os diversos efeitos nocivos à saúde humana e ao ecossistema terrestre causado pelo ozônio troposférico [25,29].

A “pegada de carbono” do processo produtivo do álcool benzílico é 3,88 Kg CO₂/eq e Augeo® SL 191 apresenta 1,54 Kg CO₂/eq, ou seja, há uma diferença significativa entre os materiais com relação a emissões de gases que promovem o efeito estufa [36].

2.2. FOTODEGRADAÇÃO

Quando os revestimentos são expostos ao ambiente, estão sujeitos à ação de diversos agentes que contribuem para a sua degradação, como por exemplo, umidade, sais, vento, chuva, gases provenientes das indústrias e radiação ultravioleta solar, e a condição crítica de cada ambiente depende diretamente da concentração e do nível de incidência dos fatores citados. E como mencionado anteriormente, o polímero é o constituinte responsável pela maioria das propriedades físico-químicas das tintas, logo, a natureza química da resina influencia diretamente no desempenho da tinta em relação à resistência a determinadas condições de trabalho e exposição. Por isso os processos de degradação dos polímeros devem ser conhecidos, para que sejam desenvolvidas formas para minimizar a degradação, e conseqüentemente, aumentar a durabilidade das tintas [38-39].

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, entre elas têm-se as seguintes estratégias: pelos tipos de reações químicas que ocorrem durante a degradação e pelo processo de iniciação destas reações [40].

2.2.1. Iniciação Fotoquímica e Foto-oxidação

Durante a exposição dos materiais poliméricos aos diversos tipos de intemperismo, podem ocorrer simultaneamente diversas formas de iniciação fotoquímica da degradação, mais drástica ou mais branda, dependendo de cada situação, térmica, química, mecânica, radiações de alta energia e fotoquímica. Cada uma vai representar uma forma diferente de fornecer energia para o sistema de modo a quebrar ligações químicas, para que ocorram reações de degradação, independente de qual tipo de iniciação ocorra. Como um dos objetivos desse trabalho é a análise de resistência à fotodegradação, o foco foi a iniciação fotoquímica.

A iniciação fotoquímica, proveniente da radiação ultravioleta, é causada por fótons de luz que quebram as ligações químicas. Para cada tipo de ligação há um valor limite de comprimento de onda de luz com energia suficiente para causar a

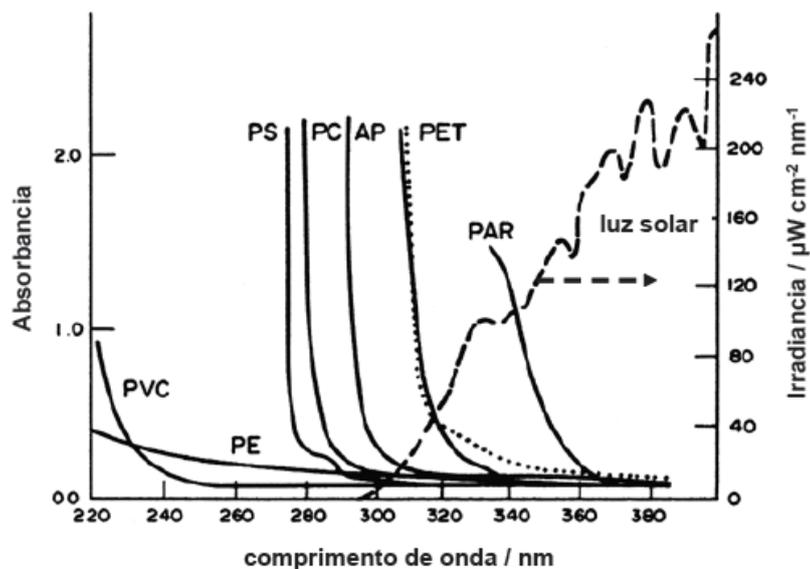
reação. Dessa maneira, qualquer luz de comprimento de onda menor que o valor limite provoca o rompimento da ligação [39].

As reações fotoquímicas são aquelas que ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado, que pode ser gerado pela absorção de luz ou pela energia liberada em reações químicas. A fonte de luz mais importante é a luz solar, que após ser filtrada pela camada de ozônio, chega à superfície da Terra com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho ($\lambda \geq 700\text{nm}$), passando pelo espectro do visível ($400 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$) até o ultravioleta ($\lambda \leq 400\text{nm}$), com menor quantidade de radiação nas faixas com λ abaixo de 300nm, sendo que quanto menor o comprimento da onda, maior a energia [40].

Para a degradação fotoquímica, a energia fornecida ao sistema que não for absorvida na forma de excitação eletrônica não causará nenhum efeito fotoquímico. Portanto, devem-se entender quais são os grupos cromóforos do sistema, que são as espécies que absorvem luz e que podem estar presentes na cadeia polimérica (intrínsecos) ou podem estar presentes em contaminações ou em outras substâncias próximas à cadeia polimérica (extrínsecos), que é o caso de diluentes atuando como plastificantes do sistema, interesse deste trabalho [40].

Os grupos químicos mais comuns presentes nos polímeros ou nas suas contaminações, que serão responsáveis por atribuírem o caráter de cromóforo à molécula são: as ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos (C₆H₅) ou as ligações carbonilas C=O. Estes grupos absorvem a energia e passam para o estado excitado. No estado excitado, os grupos podem voltar ao estado fundamental liberando energia térmica ou luminosa, ou a molécula sofre uma cisão gerando dois radicais livres. Para cada tipo de ligação há um valor limite de comprimento de onda de luz com energia suficiente para causar a reação. Dessa maneira, qualquer luz de comprimento de onda menor que o valor limite provoca o rompimento da ligação. A Figura 6 ilustra uma comparação do espectro de absorção de alguns polímeros com o espectro da luz solar na superfície da Terra [40].

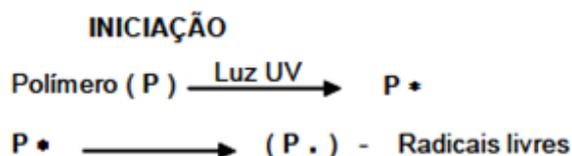
Figura 6 - Espectro de absorção de alguns polímeros e o espectro da luz solar
 PVC = poli(cloreto de vinila), PE = polietileno, PS = poliestireno, PC =
 policarbonato, AP = poliéster aromático, PET = poli(tereftalato de etileno) e PAR =
 poliarilatos



Fonte: [40].

Wicks et al. (1999) estudaram a iniciação fotoquímica e confirmam que é proveniente da radiação ultravioleta. E conforme sugerido na Figura 7, eles também explicam que o processo começa com a radiação ultravioleta sendo incidida sobre o material polimérico, onde ocorre absorção da radiação pelo grupo cromóforo, que passa para o estado excitado P^* (reação 1), podendo ocorrer cisão homolítica da cadeia, gerando radicais livres (reação 2). E a partir do radical livre formado inicia-se a etapa de propagação da reação [41].

Figura 7 – Representação do mecanismo de iniciação fotoquímica de polímeros



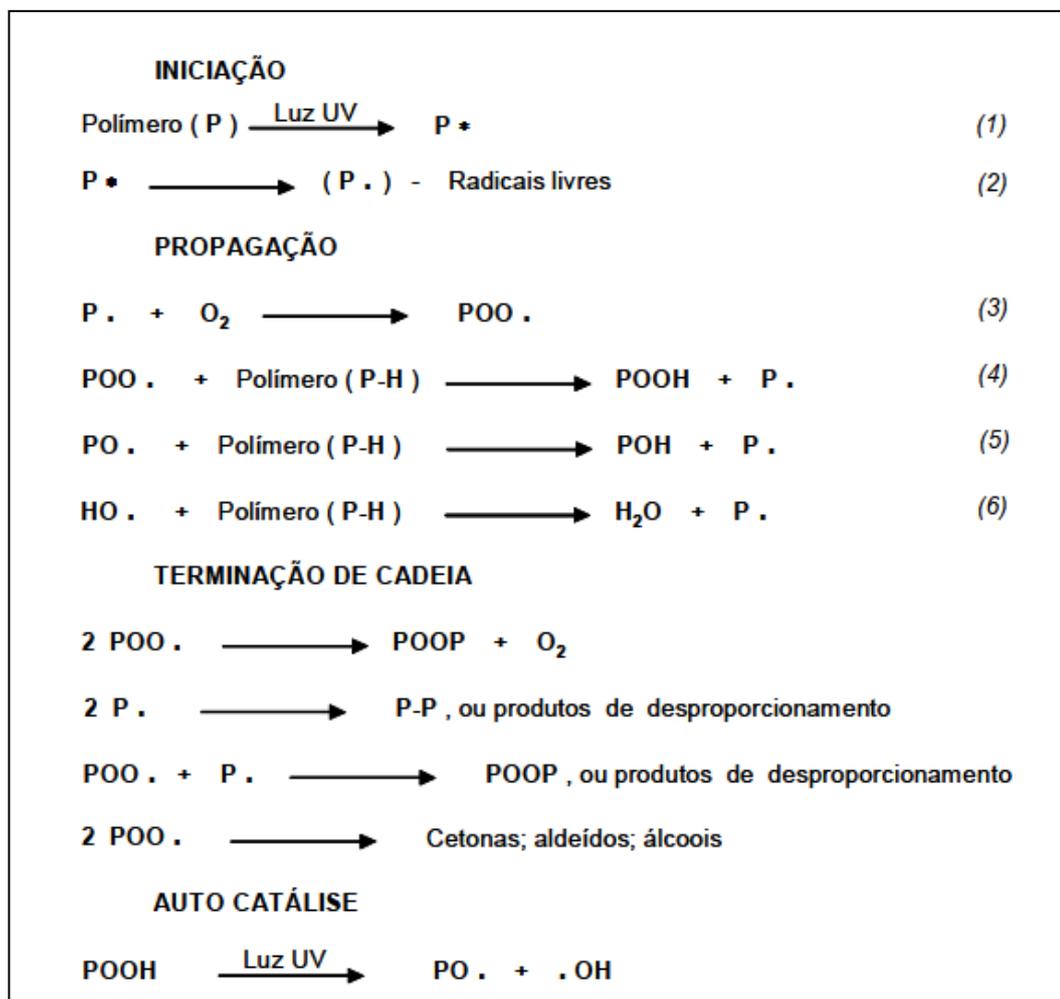
Fonte: [41].

RABEK (1975) estudou a degradação de polímeros com profundidade, em um trabalho que até hoje é referência para diversos artigos, e explica que sabendo-se que os processos fotoquímicos nos polímeros irão se originar nos grupos cromóforos de sua estrutura e, também entendendo que o principal grupo cromóforo dos polímeros é a carbonila (C=O), pode-se discutir dois tipos principais de reações fotoquímicas que os materiais podem sofrer, denominadas reações de Norrish, que ocorrem nos grupos carbonila laterais e nos grupos da cadeia principal. Insaturações podem ser formadas nas pontas das cadeias quebradas, e insaturações conjugadas podem gerar cor ao filme polimérico, normalmente um amarelamento [42].

O mecanismo de propagação de auto-oxidação de polímeros, como o próprio nome sugere, também é um processo auto-catalítico, iniciado pela presença de oxigênio e de um radical livre na cadeia, que foi previamente originado pela cisão homolítica [42].

Wicks et al. (1999) descreveram o mecanismo de iniciação fotoquímica e degradação, combinando a iniciação fotoquímica com a reação de auto-oxidação, em um mecanismo resultante de foto-oxidação. A Figura 8 apresenta o mecanismo de foto-oxidação de polímeros proposto pelo estudo [41].

Figura 8 – Representação do mecanismo de foto-oxidação de polímeros



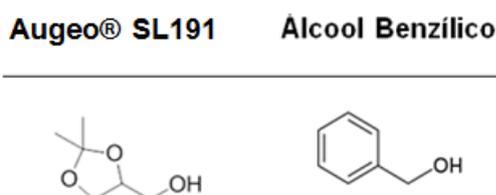
Fonte: [41].

Os autores explicam que o processo é cíclico, começando com a iniciação fotoquímica, reações 1 e 2 da Figura 8. Na etapa de propagação, os radicais livres formados podem reagir com o oxigênio, formando hidroperóxidos, reação 3, que são instáveis e, devido à ação da luz, se decompõem produzindo radicais hidroxil OH. e alcóxi PO., que podem abstrair um hidrogênio do polímero, gerando mais radicais poliméricos P., reações 4, 5 e 6, dando continuidade ao ciclo de fotodegradação do polímero. Esse processo termina quando ocorre uma combinação entre dois radicais gerados na etapa de iniciação e de propagação, havendo a formação de um composto estável, que entre outros podem ser cetonas e aldeídos, composto com carbonila, e novamente ligações duplas conjugadas podem gerar cor ao filme polimérico, normalmente um amarelamento [41].

Os diluentes atuando como plastificantes podem se tornar cromóforos extrínsecos do sistema, sendo espécies próximas à cadeia polimérica e que absorvem luz, corroborando com o processo de foto-oxidação [40].

Na Figura 9 são apresentadas as estruturas químicas dos dois diluentes propostos para análise neste trabalho, o Augeo® SL191, diluente de fonte renovável, não possui nenhum grupo cromóforo e, portanto, não deve contribuir para o amarelamento do filme e, por outro lado, o Álcool Benzílico possui um anel aromático em sua estrutura e, teoricamente, deve contribuir para o amarelamento do filme como um cromóforo extrínseco.

Figura 9 – Estrutura química do Augeo® SL191 e do álcool benzílico



Fonte: Adaptado de [33]

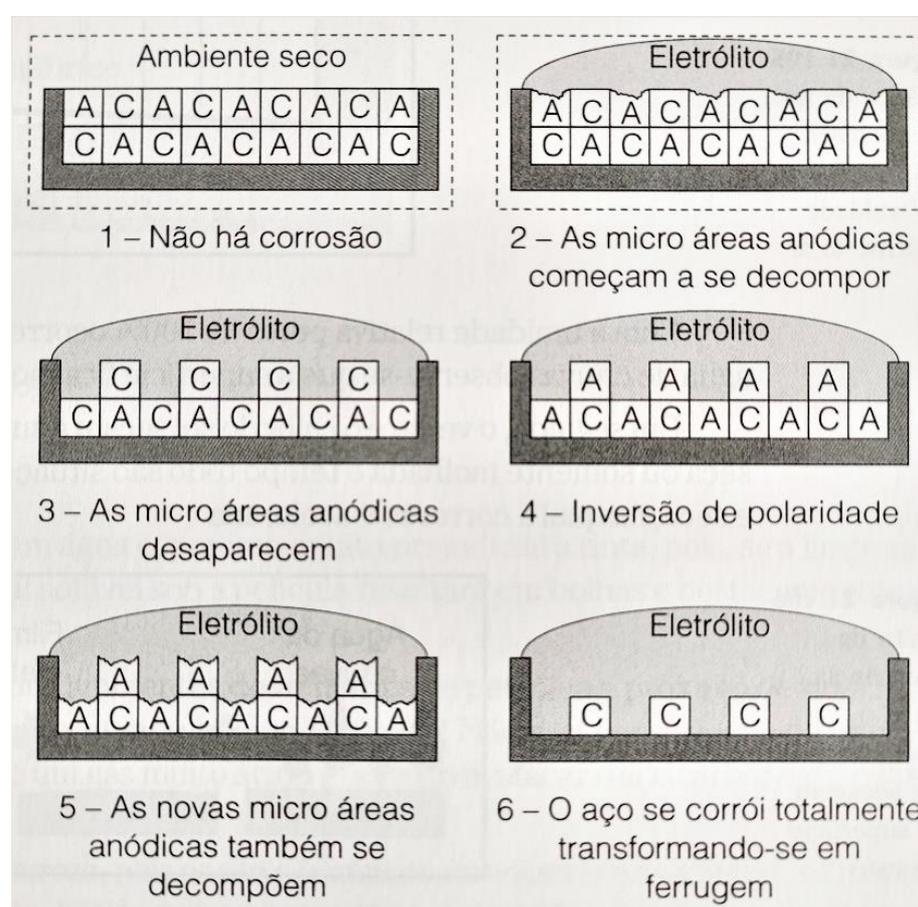
2.3. CORROSÃO

Quando as estruturas de aço são expostas ao ambiente, estão sujeitos à ação da umidade, sais, vento, chuva e, conseqüentemente, surgem os problemas de corrosão. Portanto, não apenas o estudo dos processos de corrosão como também estudos da durabilidade de revestimento protetivos são de grande importância para a comunidade científica.

O processo mais comum é a corrosão galvânica, a qual ocorre quando tem-se pares bimetálicos e é promovida por um processo eletroquímico de oxirredução. Ocorre quando dois metais com composições químicas diferentes e diferentes potenciais elétricos são colocados em contato na presença de um eletrólito, um líquido que conduz eletricidade, água com sais por exemplo. Nessa situação, o metal mais eletronegativo se torna o anodo e é quem libera íons para a solução e se corrói, e o metal mais eletropositivo se torna o catodo e libera elétrons para a solução e permanece intacto sem nenhum desgaste [9].

Quando a corrosão ocorre numa peça de aço, isolada e sem contato com outra peça, por ser uma liga metálica, observam-se diversas micro áreas anódicas e catódicas como mostra a Figura 10. Com o ambiente seco não há corrosão, mas quando um eletrólito entra em contato com a superfície do aço, como por exemplo quando uma gota de água com cloreto de sódio é depositada no metal em uma câmara de névoa salina, o processo de corrosão galvânica se inicia com o desgaste ocorrendo na micro área anódica [9].

Figura 10 – Processo de corrosão eletroquímica no aço-carbono



Fonte: Adaptado de [9]

2.3.1. Resistência anticorrosiva de tintas epoxídicas

Existem diversas formas de proteger o aço de estruturas e equipamentos com revestimentos contra a corrosão, um dos mais usados pela indústria é a pintura protetiva, por ser relativamente fácil de aplicar em grandes estruturas e eficiente na proteção anticorrosiva. O filme de tinta, depois de seco e reticulado, tem a finalidade

de proteger o aço, isolando-o, gerando uma proteção por barreira que impede que o aço entre em contato com o eletrólito. O sistema epoxídico tem sido um dos mais usados para este fim, por apresentar uma boa combinação de flexibilidade, aderência ao aço, impermeabilidade e permitir formulações para aplicação de camadas espessas de tinta, na ordem de 250 μm [9].

A maioria dos revestimentos de epóxi é derivado do DGEBA. Filmes de tintas resistentes à corrosão são obtidos por cura em temperatura ambiente ou temperatura elevada. Como característica dessa classe de material, os revestimentos epóxi apresentam superior aderência e resistência à corrosão, no entanto, os revestimentos de epóxi têm sido empregados principalmente como *primers*, a primeira camada de tinta protetiva em contato direto com o aço, por causa de sua tendência a amarelar e desbotar quando expostos à luz solar, e por isso a necessidade de se aplicar outra camada de tinta por cima do *primer* epóxi, normalmente uma tinta de poliuretano [10].

AFSHAR et al. (2020) estudaram o impacto de diversos sistemas diferentes de revestimentos no desempenho de proteção anticorrosiva, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e a extrapolação de Tafel para análise de resistência à polarização linear. Concluíram que o sistema de melhor desempenho anticorrosivo foi um *primer* epóxi rico em zinco, servindo também para proteção catódica além da proteção por barreira, uma vez que o zinco se torna um metal de sacrifício, combinado com uma tinta de acabamento de poliuretano, que foi o sistema de melhor impermeabilidade [53].

2.3.2. Resistência à corrosão por R_p Resistência à Polarização Linear

Nos últimos anos, as técnicas que vêm sendo mais utilizadas em estudos acadêmicos que visam o monitoramento da corrosão são a extrapolação de Tafel, resistência à polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica [47].

Dentre essas, a técnica de Resistência à Polarização Linear (R_p) calculada pela equação de Stern-Geary é a mais simples e tem sido utilizada na investigação dos mecanismos de corrosão de diversos metais com revestimentos protetivos e consiste, basicamente, em aplicar a um sistema, uma perturbação no potencial a diferentes valores de frequência, obtendo-se uma corrente alternada como

resposta. A resistência à polarização (R_p) é obtida diretamente pela inclinação da reta da corrente versus o potencial aplicado. A R_p é usada para observar e analisar as propriedades de proteção dos revestimentos de substratos metálicos, pois quanto menor o grau de cura do material, mais poroso ele é e, conseqüentemente, menos resistivo e mais propenso a um processo eletroquímico de corrosão, portanto a R_p é diretamente proporcional à resistência anticorrosiva de um material [45-46].

Diversos autores, principalmente no campo da galvanoplastia, descrevem o uso das técnicas de potenciometria para monitoramento da proteção anticorrosiva de revestimentos. Porto et al. (2019) investigaram a produção de uma liga de Ferro e Tungstênio (Fe-W) por eletrodeposição em diferentes condições e avaliaram o impacto dessas condições por potenciometria. Entre as técnicas utilizadas para avaliação de corrosão está a resistência à polarização [54]. Baldessin et al. (2018) também usaram a resistência à polarização para avaliação de corrosão, neste caso investigaram a influência das concentrações de níquel e cobalto em um banho eletroquímico utilizado para a eletrodeposição de uma liga de níquel, cobalto e tungstênio (Ni-Co-W) [55].

3. MATERIAL E MÉTODOS

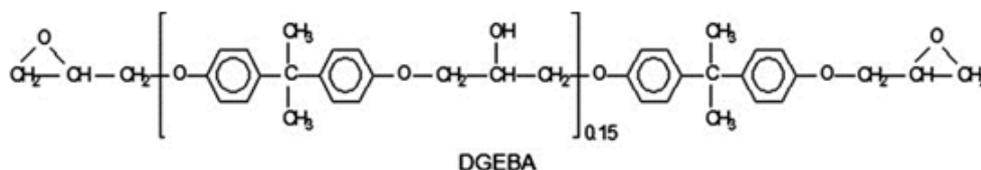
3.1. REAGENTES

3.1.1. Resina epóxi e agente de cura

A resina epóxi utilizada foi a ARALDITE® GY 260 da empresa Huntsman, que é o éter diglicídico do bisfenol A com equivalente epoxídico (EEW) de 187 g/eq [41]. O agente de cura utilizado é uma amina cicloalifática, VESTAMIN® IPD, a isoforona diamina com equivalente de hidrogênio ativo (AHEW) de 42,6 g/eq fabricado pela Evonik [43].

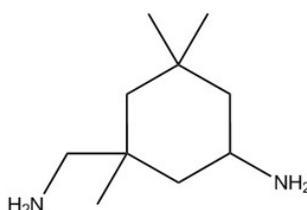
Esses dois componentes foram reticulados em relação estequiométrica, portanto, 100g do componente A e 22,8g do componente B. As Figuras 11 e 12 apresentam as estruturas químicas dos mesmos.

Figura 11 – Estrutura química do éter diglicídico do bisfenol A



Fonte: [43]

Figura 12 – Estrutura química da Isoforona Diamina



Fonte: [44]

Dois diluentes foram analisados para a função de plastificante no sistema epoxídico proposto: o álcool benzílico, fornecido pela Sigma-Aldrich e o 1,2-isopropilidenglicerol (Augeo® SL 191) fornecido pela Solvay.

A resina ARALDITE® GY 260 apresenta Peso Equivalente de Epóxi (EEW) de 187,0 g/eq e a amina cicloalifática VESTAMIN® IPD apresenta Peso Equivalente

de Hidrogênio da Amina (AHEW) de 42,6 g/eq. Portanto, para um experimento com reação estequiométrica, de 1 equivalente epóxi para 1 equivalente de hidrogênio da amina, 100,0g de resina epóxi devem ser reagidos com 22,8g de IPD, conforme Equação 1.

$$m_{IPD} = \frac{AHEW_{IPD}}{EEW_{Epoxi}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

As formulações do estudo estão descritas na Tabela 6. Nenhuma variação no polímero foi feita entre as alternativas. As variações foram apenas no diluente utilizado. Uma amostra sem diluente foi preparada como referência do sistema e duas quantidades diferentes do diluente, 15 e 30 pcr, foram utilizadas para cada um dos diluentes propostos.

Tabela 6 – Formulações dos experimentos propostos

	EP01	EP02	EP03	EP04	EP05
Epóxi	100 g ARALDITE® GY 260 – Resina Epóxi EEW 187,0				
Amina	22,8 g VESTAMIN® IPD – Amina Cicloalifática AHEW 42,6				
Diluente	Nenhum	BzOH 15 pcr*	BzOH 30 pcr*	Augeo® 15 pcr*	Augeo® 30 pcr*

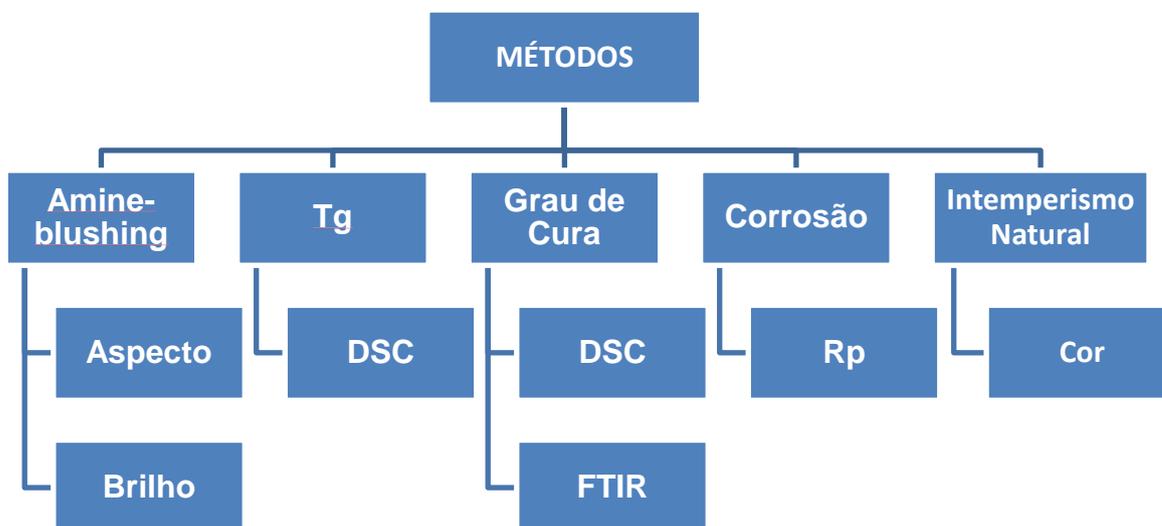
*pcr –partes por cem gramas de resina epóxi

Fonte: O autor (2021)

3.2. MÉTODOS

As análises propostas estão ilustradas no fluxograma apresentado na Figura 13.

Figura 13 – Diagrama de blocos com os métodos de análise. DSC - Calorimetria diferencial exploratória; FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier; EIS - Espectroscopia de impedância eletroquímica



Fonte: O autor (2021)

Para execução das análises de corrosão, *amine-blushing* e fotodegradação, a resina epóxi (componente A) e o agente de cura (componente B) foram adicionados em um béquer na relação estequiométrica (1:1), homogeneizados manualmente, com a ajuda de um palito de madeira, por 2 min.; foram aplicados com uma pistola de aplicação de tintas em uma cabine de pintura e curados a 40 °C por 8 horas. As aplicações foram feitas em dois diferentes substratos, diretamente no aço-carbono para a análise de corrosão e sobre uma base branca aplicada em uma chapa de aço-carbono para a análise de fotodegradação.

A temperatura de 40 °C foi a mais baixa na qual se conseguiu cura acima de 50% do material sem nenhuma adição de catalisador. Assim, optou-se por essa temperatura de modo a não introduzir mais variáveis na análise.

3.2.1. Análise de *amine-blushing* e brilho

No substrato que havia sido preparado para análise de fotodegradação, também se executou a análise de *amine-blushing* pela simples observação de dois métodos diferentes. A análise visual do filme é a primeira análise, pois o *amine-*

blushing se caracteriza por uma névoa acinzentada na superfície do filme da tinta. Adicionalmente foi executada análise de brilho, utilizando um *glossmeter* e seguindo a ASTM D523 - 14 (Standard Test Method for Specular Gloss), pois se observa perda de brilho nessas películas que apresentam o fenômeno [46].

3.2.2. Grau de Cura por DSC e FTIR

A análise de DSC é utilizada em conjunto com o FTIR para avaliar o grau de cura das amostras.

Para a determinação da entalpia de cura do sistema referência (ΔH_{total}) foi realizada a mistura da amostra EP01 de acordo com a proporção estequiométrica 1:1. Esta mistura foi homogeneizada por aproximadamente 2 minutos utilizando uma espátula e então uma pequena alíquota (aproximadamente 10 mg) foi transferida para um cadinho de alumínio de 40 μ l que foi fechado utilizando-se uma tampa de alumínio perfurada. A amostra foi analisada por DSC, equipamento DSC 1, da Mettler Toledo, segundo o programa de temperatura: aquecimento de 25 a 300 °C, a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min (1° aquecimento), seguido de resfriamento de 200 a 0 °C a uma taxa de resfriamento de 20 °C/min., seguido de aquecimento de 0 a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min. (2° aquecimento). Todas as rampas de temperatura foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, a um fluxo de N₂ de 25 ml/min. Nos ensaios realizados a curva de 1° aquecimento foi utilizada para determinação de ΔH_{total} e a curva de 2° aquecimento foi utilizada para a determinação da T_g da resina após a cura. O ensaio foi feito em duplicata.

Para verificar se a amostra foi completamente curada durante o ensaio de DSC, a mesma foi analisada por FTIR antes e após o ensaio de DSC. Em ambas as análises os espectros foram obtidos utilizando o modo de reflectância total atenuada (ATR), sendo os espectros obtidos em absorbância. Para obtenção dos espectros foi utilizado o acessório Platinum ATR, da Bruker. O equipamento utilizado nas análises foi um Vertex 70 FM, também da Bruker.

Para avaliação do efeito dos diluentes na cura das resinas, as amostras foram preparadas da mesma maneira que a amostra referência para serem analisadas por DSC. O programa de temperatura utilizado foi uma isoterma a 40

°C por 12 horas, seguido por aquecimento de 40 a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min (1° aquecimento), um resfriamento de 200 a 0 °C a uma taxa de resfriamento de 20 °C/min e aquecimento de 0 a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min (2° aquecimento). Todas as rampas de temperatura foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio, a um fluxo de N₂ de 25 ml/min.

A isoterma e a curva de 1° aquecimento foram utilizadas para calcular a porcentagem de cura das resinas. A Equação 2 foi utilizada para o cálculo do grau de cura (% Cura) usando a isoterma e a Equação 3 foi utilizada para o cálculo do grau de cura usando o 1° aquecimento.

$$\%Cura = \frac{\Delta H_{\text{isoterma}}}{(\Delta H_{\text{total}} * X_{\text{resina}})} \quad \text{Equação 2}$$

$$\%Cura = \frac{((\Delta H_{\text{total}} * X_{\text{resina}}) - \Delta H_{1^{\circ}\text{aquecimento}})}{(\Delta H_{\text{total}} * X_{\text{resina}})} \quad \text{Equação 3}$$

Onde X_{resina} é a fração de resina (% de resina epóxi e diamina) na formulação, ou seja, descontando-se a quantidade de diluente que não participa da reação. $\Delta H_{\text{isoterma}}$ é a exotermia determinada na isoterma, $\Delta H_{1^{\circ}\text{aquecimento}}$ é a exotermia determinada no primeiro aquecimento e ΔH_{total} é a exotermia de referência.

3.2.3. Temperatura de transição vítrea (T_g) por DSC

A curva de 2° aquecimento do DSC foi utilizada para determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) das resinas após a cura, para verificar a influência do diluente na T_g do produto após cura completa. A ASTM D7426 - 08 foi o método utilizado no 2° aquecimento [49].

3.2.4. Resistência à corrosão por R_P Resistência à Polarização Linear

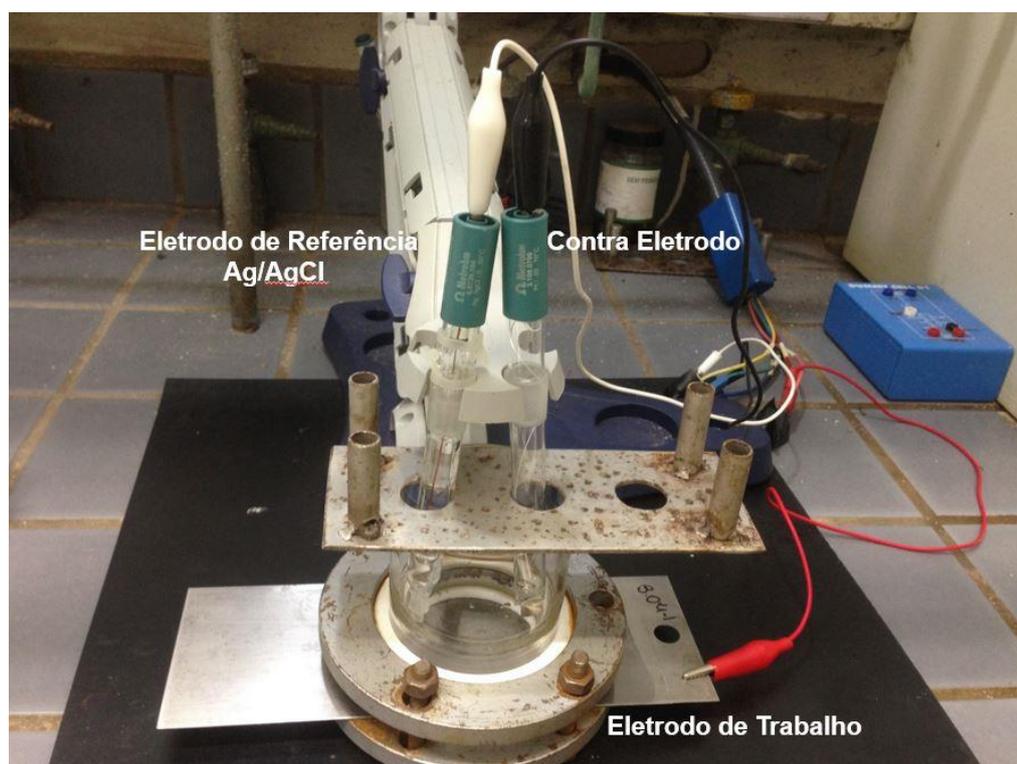
Para avaliar a resistência à corrosão promovida pelo filme polimérico, foram realizados ensaios de Resistência à Polarização Linear (R_P), conduzidos num potenciostato em conjunto com um analisador de frequência seguindo a

metodologia adaptada, descrita por WOLYNEC e OLIVEIRA em seus respectivos trabalhos [47,48].

Para a análise de corrosão foram utilizados painéis de aço-carbono com dimensões de 16.5 cm por 7,5 cm. Foi feito um breve pré-tratamento utilizando-se xileno para limpeza das chapas. As amostras foram preparadas e diluídas com xileno até que atingissem viscosidade de 25" no copo Ford 4. O xileno foi escolhido por ser um solvente volátil e que não iria ficar no filme. As amostras foram aplicadas no substrato com uma pistola de aplicação em uma cabine de pintura. Após aplicação, permaneceram 10min em temperatura ambiente e depois colocados em estufa a 40°C para a cura.

Os ensaios foram realizados conforme descrito na norma ASTM G59 – 97 (2009). O equipamento utilizado foi um potenciostato VersaStat3 da marca Princeton Applied Research e uma célula eletroquímica de corrosão de três eletrodos: um eletrodo de referência de Ag/AgCl, uma grade de platina como contra eletrodo e a placa de aço carbono com o recobrimento como eletrodo de trabalho. O potencial aplicado foi o potencial medido de circuito aberto. Nos testes preliminares testou-se uma amplitude de 10mV com uma área de contato com a chapa de 1 cm², mas não houve resposta do equipamento, e seguindo a metodologia adaptada e descrita por Oliveira (2006), a análise das amostras foi executada com amplitude de 1V com outra célula que possui área de contato de 12,6 cm², sempre variando a frequência de 100.000 Hz a 0,01 Hz, realizados em meio salino (3,5% NaCl) [47,48,52]. Na Figura 14 pode ser observado como o sistema de medição foi montado.

Figura 14 – Célula de corrosão utilizada.



Fonte: O autor (2021)

O comportamento do substrato metálico frente à mudança no potencial é avaliado por meio das curvas de polarização experimentais geradas pelo potenciostato, que mostram a relação entre o potencial aplicado ao eletrodo e a corrente medida no potenciostato. Como resultado, usando a Equação 4, traçando a tangente à curva, o software do potenciostato obtém o valor da resistência à polarização, onde ΔE é a variação da tensão em torno do potencial de corrosão e i é a densidade da corrente lida para cada variação de tensão [48,50].

$$R_p = \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial i} \right)_{i=0, dE/dt \rightarrow 0} \quad \text{Equação 4}$$

3.2.5. Resistência à fotodegradação em intemperismo natural

Em uma placa de aço-carbono aplicou-se um *primer* universal cinza e um *basecoat* poliéster branco. As amostras de epóxi-amina estudadas foram aplicadas como verniz com uma pistola de aplicação em uma cabine de pintura e, como foi

aplicada uma base branca, a progressão no amarelamento das amostras pode ser facilmente visualizada.

As chapas pintadas foram avaliadas quanto à cor e posteriormente foram levadas para um rack de intemperismo natural que fica no Centro de Pesquisas de Paulínia da Solvay, como mostra a Figura 15, inclinadas a 45° e viradas para o Norte, como recomenda a norma ASTM G7/G7M-21. E novas medidas de cor foram executadas mais três vezes até completar um total de 1600 horas de exposição às intempéries.

Figura 15 – Rack de intemperismo da Solvay no Centro de Pesquisas de Paulínia



Fonte: O autor (2021)

O equipamento utilizado para as medições de cor foi um espectrofotômetro portátil X-Rite Ci64 com comprimento de onda de 400 a 700 nm com iluminantes D65 (luz do dia). Esse equipamento faz leituras de refletância, transmitância e absorvância obtidas por um software conhecido como Color IMatch. As leituras efetuadas pelo espectrofotômetro medem a variação total de cor ΔE_{cmc} (variação global de ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔC^* e ΔH^*) em função das mudanças nos valores ΔL^* (variação de luminosidade), Δa^* (variação entre verde e o vermelho), Δb^* (variação entre o azul e o vermelho), ΔC^* (variação de cromaticidade saturação) e ΔH^* (variação de HUE ângulo da cor). Sendo que as medidas que mais interessam para o trabalho são o ΔE_{cmc} e o Δb .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Análise de *amine-blushing* e brilho

Como observado na Tabela 7, a partir da avaliação visual não foi observada a presença de *amine-blushing* em nenhuma das amostras, que teria sido evidenciada por uma névoa acinzentada na superfície do filme. Mesmo na amostra produzida sem nenhum plastificante, filme que teria menor grau de cura, não se observou o fenômeno. Possivelmente, a umidade relativa do laboratório não foi crítica o suficiente para promover o fenômeno, portanto para trabalhos futuros recomenda-se o controle de umidade durante a produção dos filmes, e elevar a umidade para se equiparar à umidade relativa encontrada em regiões críticas. Adicionalmente, também não foram observadas diferenças significativas no brilho. Não foi possível evidenciar que o aumento no grau de cura soluciona o problema de *amine-blushing*, pois não foi possível simular o problema neste experimento.

Tabela 7 – Análise de *amine-blushing* e brilho para cada amostra.

	Alternativas	<i>Amine-blushing</i>	Brilho a 60°
F1	Sem plastificante	Não	80.6 ± 1.3
F2	15pcr BzOH	Não	81.5 ± 1.2
F3	30pcr BzOH	Não	81.7 ± 1.5
F4	15pcr Augeo®	Não	81.9 ± 1.6
F5	30pcr Augeo®	Não	81.2 ± 1.1

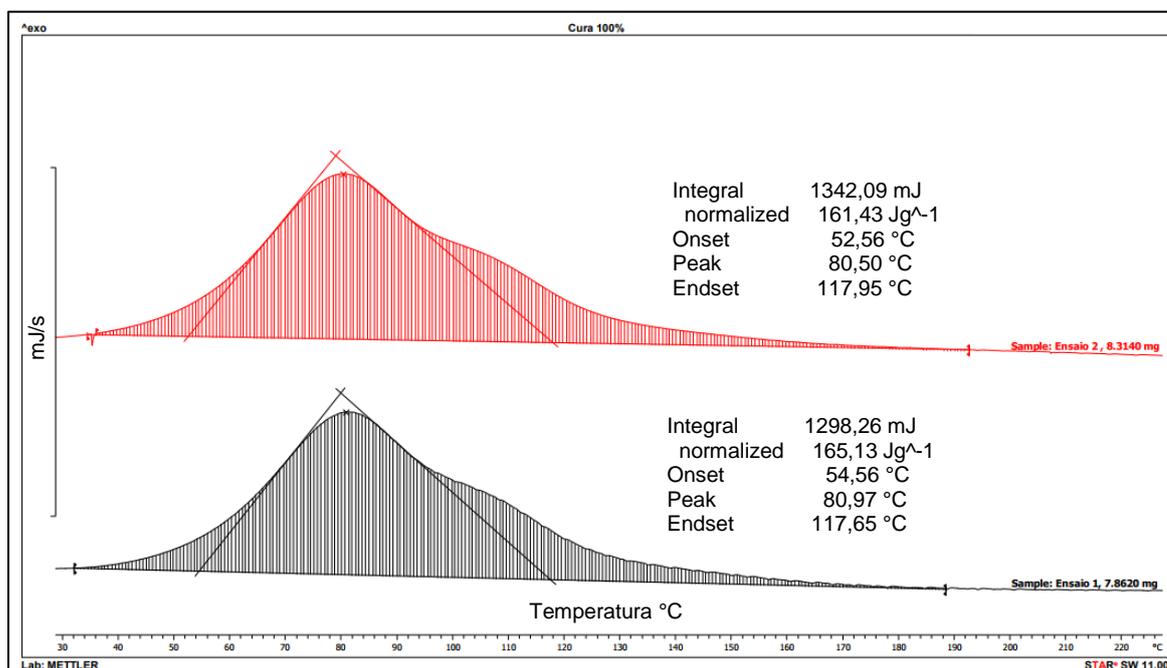
Fonte: O autor (2021)

4.2. Grau de Cura e T_g por DSC e FTIR

4.2.1. Determinação do ΔH_{total}

As curvas de DSC obtidas para a mistura entre a amina e a resina epóxi estão apresentadas na Figura 16. Pelos resultados obtidos nestes ensaios adotou-se o valor de 163,3 J.g⁻¹ como ΔH_{total} (média das duplicatas).

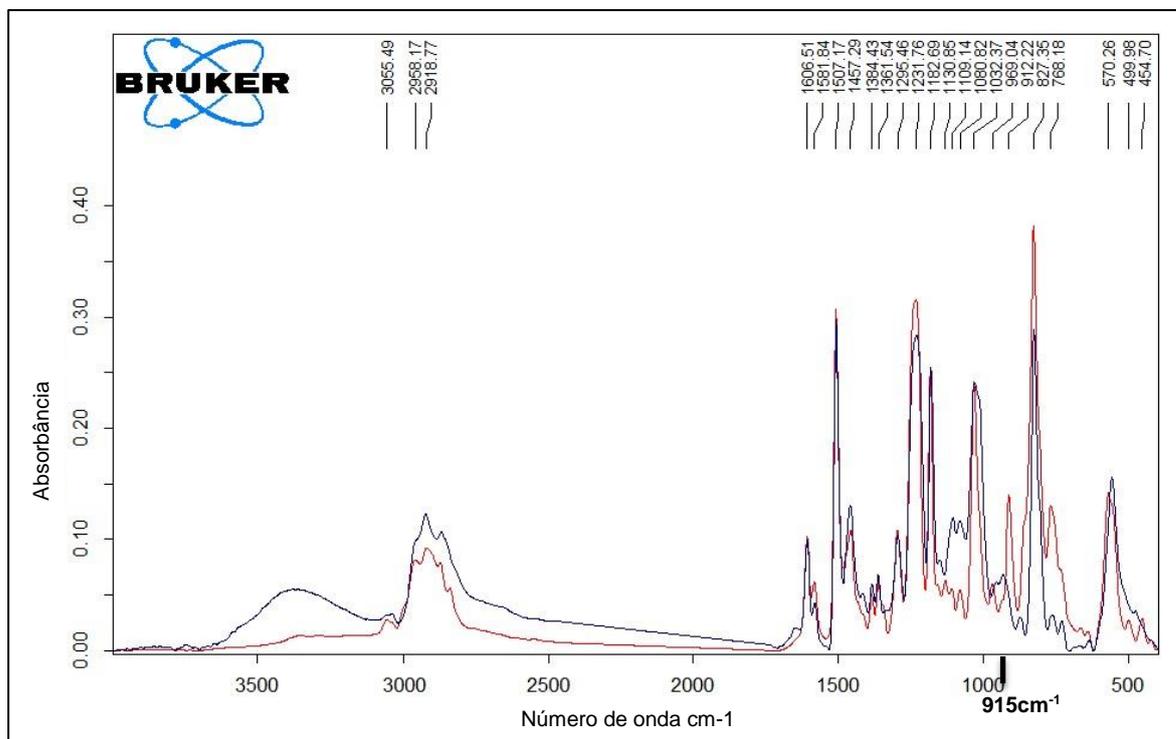
Figura 16 - Curvas de DSC (25 – 250 °C, 2 °C/min.) utilizadas para determinação de ΔH_{total} do sistema epóxi-amina.



Fonte: O autor (2021)

Na Figura 17 está apresentada uma comparação entre espectros de FTIR obtidos para a mistura entre resina epóxi e diamina antes e após o ensaio de DSC. Pode-se notar que a banda em 915 cm^{-1} , atribuída à ligação C-O de grupamento epóxi, é observado somente no espectro anterior à cura, indicando que o material curou completamente durante o ensaio de DSC realizado.

Figura 17 - Espectro (FTIR, ATR) obtido para a mistura entre resina epóxi e diamina antes (em vermelho) e após (em azul) o ensaio de DSC



Fonte: O autor (2021)

Observa-se também que a banda entre 3550-3200 cm^{-1} , atribuída à ligação O-H, é observada somente no espectro da amostra curada, indicando também que o material curou durante o ensaio de DSC realizado, pois essa hidroxila é gerada apenas com a abertura do anel epoxídico da resina epóxi ao reagir com a amina.

4.2.2. Grau de cura e T_g

Os parâmetros calculados de acordo com os resultados obtidos nas análises, como grau de cura (calculada pelo ΔH isoterma e ΔH 1°aquecimento), T_g e tempo de cura, estão resumidos na Tabela 8 abaixo:

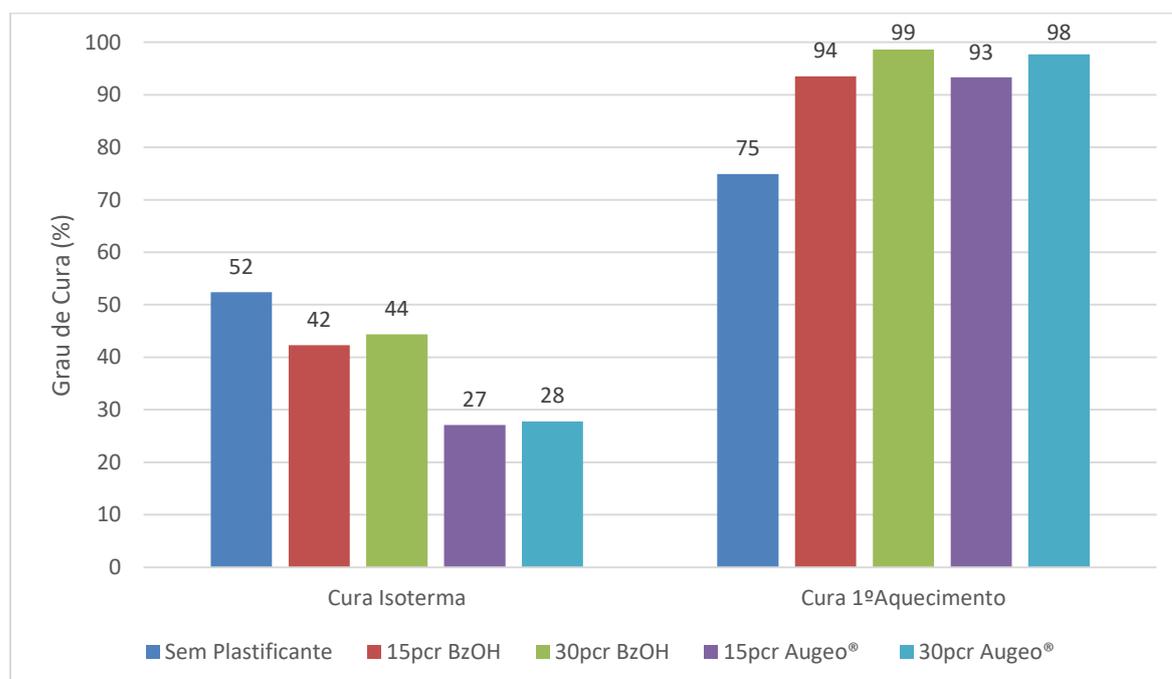
Tabela 8 – Parâmetros calculados de acordo com os resultados obtidos para cada amostra.

	Sem plastificante	15pcr BzOH	30pcr BzOH	15pcr Augeo®	30pcr Augeo®
ΔH isoterma (J/g)	85,6	61,7	58,6	39,4	36,6
ΔH 1º aquecimento (J/g)	40,9	26,4	1,8	15,9	3,0
%Cura isoterma	52,4	42,3	44,4	27,1	27,8
%Cura 1º aquecimento	74,9	93,5	98,6	93,3	97,7
T_g (°C)	161,3	92,9	80,2	92,3	73,6
Tempo Cura (min)	420,0	301,2	365,6	342,7	283,8

Fonte: O autor (2021)

A Figura 18 mostra que para todas as amostras, o grau de cura calculado a partir da isoterma (Equação 2) é inferior ao calculado pelos dados do 1º aquecimento (Equação 3).

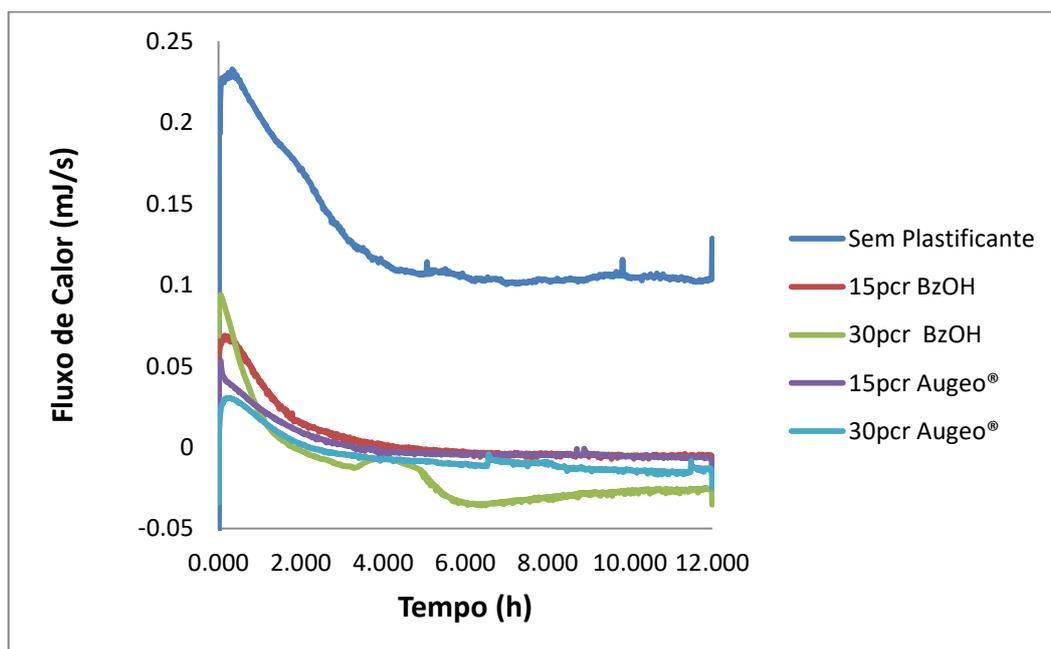
Figura 18 – Grau de cura calculado a partir da isoterma, Equação 1, e calculado pelos dados do 1º aquecimento, Equação 2.



Fonte: O autor (2021)

Essa diferença nos valores de grau de cura pode ser explicada pela mistura manual entre a resina epóxi, a diamina e o diluente, pois antes do experimento começar, a 40 °C, a cura do sistema é iniciada, sendo assim uma porcentagem da variação de entalpia (ΔH) devido à cura durante a preparação não é registrada pelo equipamento, o que leva a obtenção de menores valores de porcentagem de cura na isoterma em comparação com a porcentagem de cura no 1° aquecimento. Os valores de porcentagem de cura obtidos na curva de 1° aquecimento são, portanto, mais precisos que os obtidos na isoterma, tornando o valor de ΔH determinado pelo DSC durante a isoterma, subestimado. E, como observado na Figura 19, que apresenta a curva de DSC (isoterma) para as amostras, avaliando-se apenas pela isoterma, a amostra sem plastificante mostra maior variação de entalpia, provavelmente por demorar mais a começar a reagir e o equipamento conseguiu registrar a maior parte do fluxo de calor.

Figura 19 - Curva de DSC (isoterma) obtida para as amostras

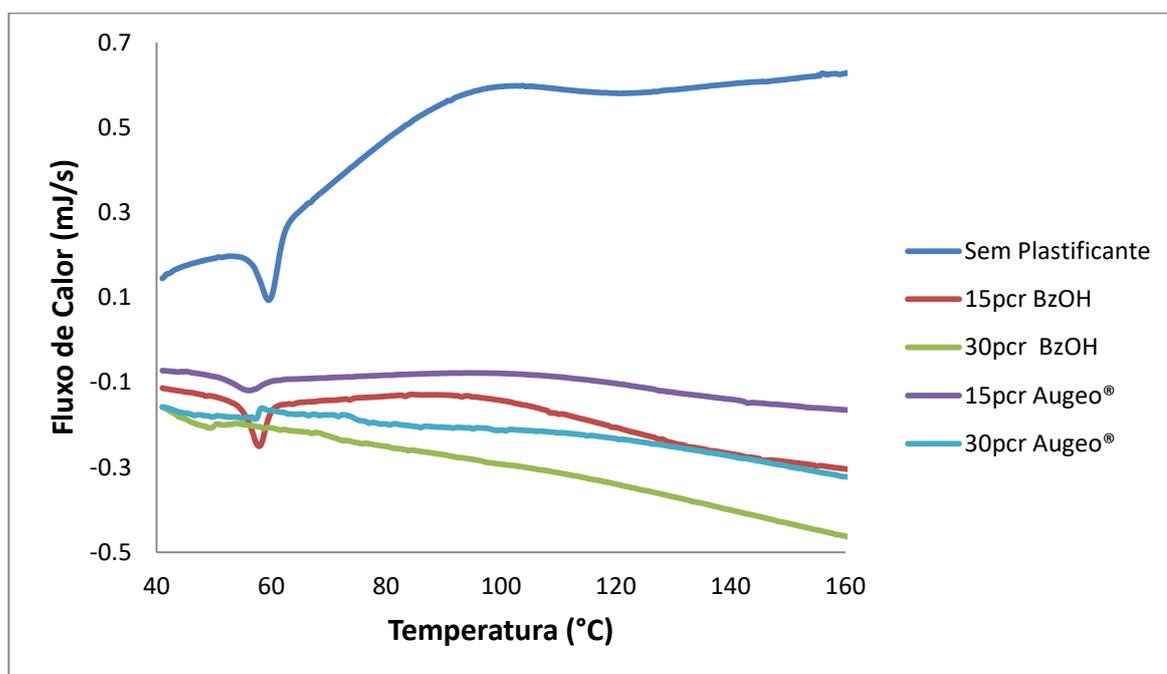


Fonte: O autor (2021)

A Figura 20 apresenta a curva de DSC (1° aquecimento) para as amostras. Observa-se, após T_g , um pico endotérmico que é conhecido como “entalpia de relaxamento” (ΔH_R), que representa que as cadeias encontravam-se congeladas devido ao armazenamento próximo à T_g e que absorvem calor devido ao processo de relaxação [49], tendo corrido entre 55 °C e 74 °C. Amostras com alto teor de

diluyente (30pcr) não apresentaram este efeito. Durante o 1º aquecimento, após T_g observa-se a exotermia proveniente da reação entre componentes de epóxi e amina que ainda não haviam reagido devido à vitrificação durante a cura em isoterma.

Figura 20 – Curva de DSC (1º aquecimento) obtida para as amostras.

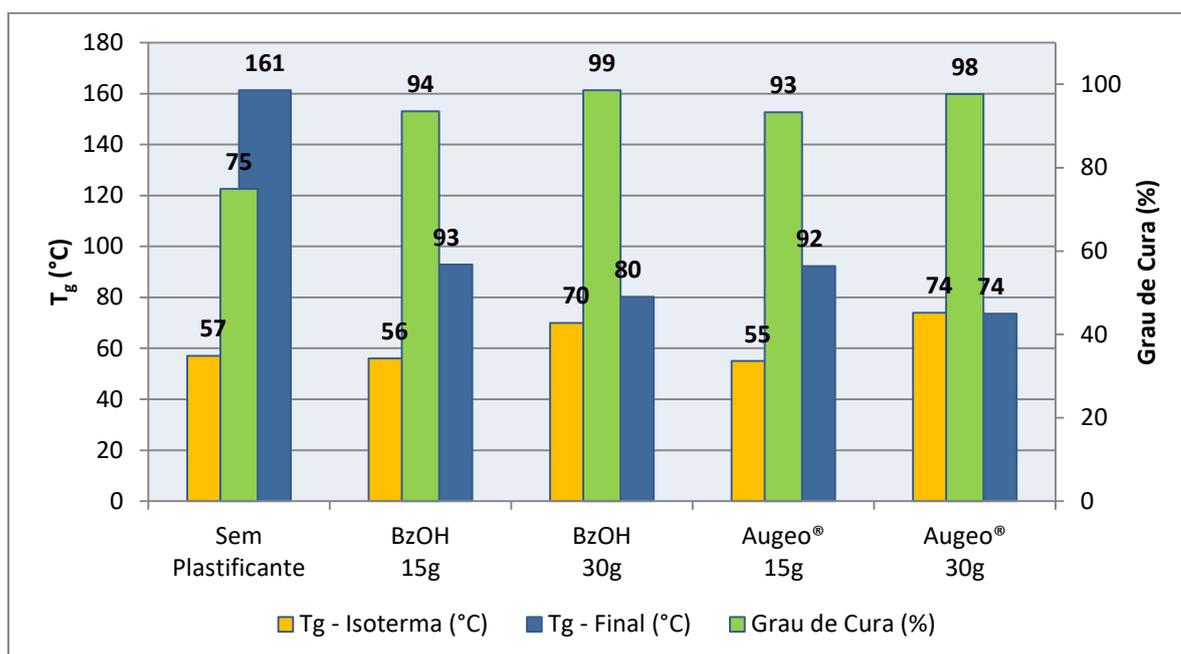


Fonte: O autor (2021)

Na Figura 21, observa-se que as amostras com plastificante apresentaram maior grau de cura, sendo que o aumento dos plastificantes é ainda mais relevante para este aumento. Observando-se os valores de T_g , apresentados na isoterma e no 2º aquecimento (T_g final), é possível inferir que o baixo grau de cura da amostra sem plastificante tem como causa o processo de vitrificação, o que provavelmente afeta a cinética de reticulação do sistema. E a utilização de um diluyente que atue como plastificante, tanto o Álcool Benzílico quanto o Augeo® SL191 aumentou a mobilidade das cadeias durante o processo de cura inibindo e/ou retardando a vitrificação.

Observa-se também uma maior depressão de T_g na amostra com 30 pcr do Augeo®, mas isto não impactou em um maior grau de cura em relação ao Álcool Benzílico visto que, com os dois materiais, observaram-se valores similares de grau de cura.

Figura 21 – Grau de cura e T_g das amostras



Fonte: O autor (2021)

Jia et al. (2021) também estudaram, por calorimetria, os efeitos da adição de um diluente não reativo nas propriedades de um filme de epóxi-amina curado em temperatura ambiente. Neste estudo o plastificante usado foi o sebacato de dimetila (DMS), e os resultados também comprovaram que a adição do diluente agindo como plastificante promoveu aumento no grau de cura do sistema, gerando melhores propriedades, em geral [56].

4.3. Resistência à Polarização Linear (R_P)

Os resultados da resistência à corrosão, avaliada pela resistência à polarização linear foram executados mas os resultados dos filmes F4 produzidos com 15pcr de Augeo® SL191 não apresentaram medidas mensuráveis. Como está mostrado na Figura 22, estes testes foram perdidos por apresentarem defeitos nos filmes que proporcionaram o contato do substrato de aço com o meio corrosivo (NaCl 3,5%) ocasionando corrosão e, portanto, não reprodutibilidade dos resultados. Salienta-se que possivelmente eram defeitos muito pequenos na amostra que não foram observados durante a aplicação, mas que geraram pontos de contato durante o experimento de resistência à polarização.

Alguns autores descrevem esse tipo de defeito nas tintas como “crateras”, pequenas depressões na superfície da tinta, circulares com uma crista elevada como crateras vulcânicas, por isso o termo usado. Podem resultar de pequenas partículas ou gotas de um contaminante de baixa tensão superficial, que não necessariamente são visíveis ao olho nu e podem estar no substrato ou na tinta no momento da aplicação e que se depositam na superfície da tinta gerando repelência em volta do contaminante [8].

Figura 22 – Defeitos observados no filme e no substrato nas amostras F4 após realização do ensaio.



Fonte: O autor (2021)

Comparando-se as amostras válidas, resultados apresentados na Tabela 9 e na Figura 23, observou-se que, os filmes que continham plastificante, e que apresentaram maior grau de cura, apresentaram melhor resistência à polarização e, portanto melhor resistência à corrosão. Os filmes que continham o álcool benzílico como plastificante apresentaram melhores resultados em comparação aos filmes produzidos com o Augeo® SL191. Como as amostras F3 e F5 haviam apresentado T_g final e grau de cura muito similares, há uma indicação de que além, da dureza do filme, do grau de cura e do nível de ligações cruzadas que um filme apresente, ainda existem outros fatores secundários que também influenciaram o resultado de resistência à corrosão.

O plastificante Augeo® SL191 foi eficiente para elevar o nível de resistência à corrosão em relação à amostra sem nenhum plastificante mas não foi mais eficiente do que a alternativa de fonte petroquímica, porém observa-se uma variação significativa de resistência à polarização com a espessura do filme, o que pode impactar no resultado encontrado. Não foram analisadas amostras suficientes

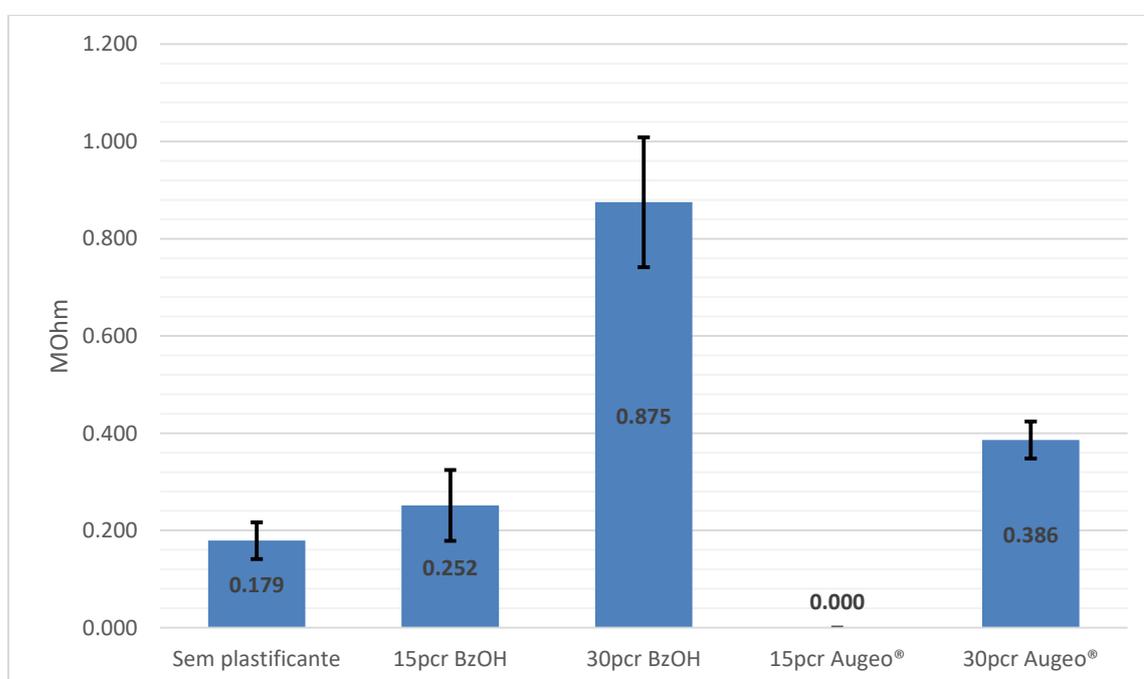
para que se comprovasse estatisticamente uma correlação, mas há indicações que as duas alternativas poderiam ter apresentado resultados mais similares caso a espessura tivesse sido mais reprodutível. Wicks et al. (2007) discutem que um dos fatores que impactam é a permeabilidade de água e oxigênio do filme [8]. E, em teoria, o plastificante renovável pode ter aumentado a permeabilidade do filme por ser mais hidrofílico, mas não foi possível comprovar nesse trabalho.

Tabela 9 – Resultados de Resistência à Polarização Linear (MOhm) e espessura seca (μm)

	F1		F2		F3		F4		F5	
	MOhm	μm								
	0,080	19	0,236	32	0,500	20	-	-	0,500	21
	0,230	26	0,209	32	1,130	16	-	-	0,354	20
	0,246	26	0,454	22	0,960	26	-	-	0,350	20
	0,160	20	0,107	18	0,910	26	-	-	0,340	20
Média	0,179		0,252		0,875		0,000		0,386	
Desvio Padrão	0,076		0,146		0,267		0,000		0,076	

Fonte: O autor (2021)

Figura 23 – Medição de Resistência à Polarização Linear (R_P)



Fonte: O autor (2021)

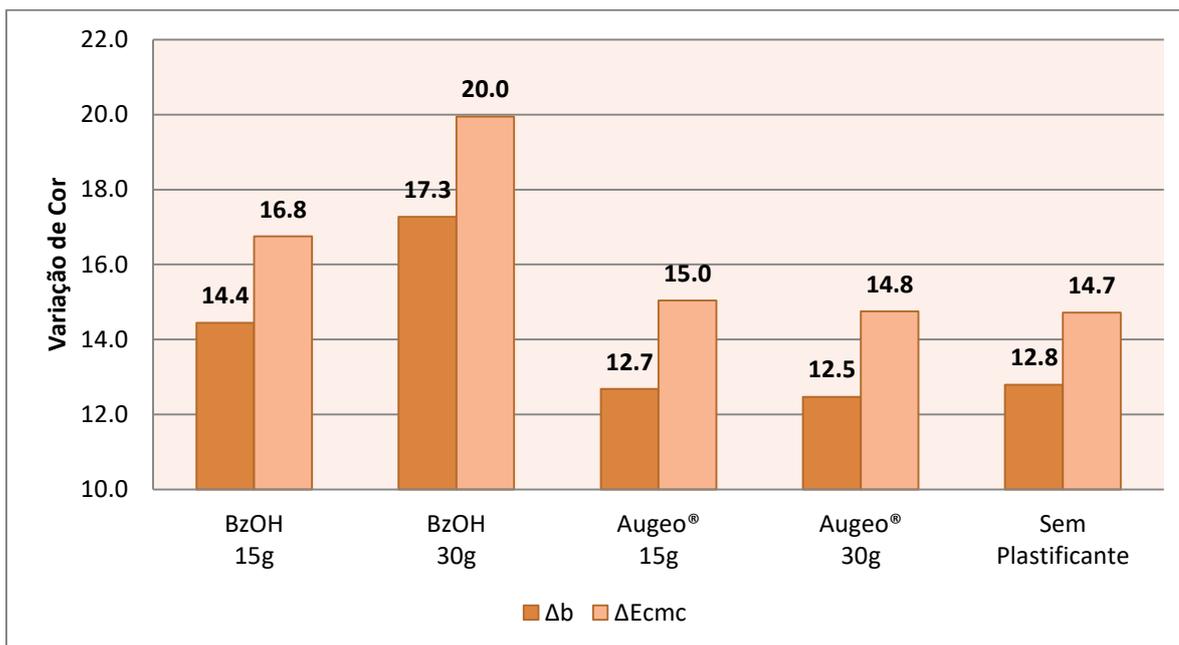
Além disso, observou-se uma baixa reprodutibilidade no experimento de resistência à polarização, houve um alto desvio padrão nos resultados

apresentados que ocorreram não pelo método de medição mas, muito provavelmente, durante a aplicação dos filmes no substrato, que pode ser observada na Tabela 9, pela dificuldade de reproduzir filmes com a mesma espessura. Outros autores confirmam que a técnica por potenciometria é sensível para detectar defeitos mas não é possível diferenciar se os defeitos são característicos do sistema escolhido ou da aplicação no substrato sem auxílio de observações adicionais à potenciometria. Neste trabalho foi possível verificar o impacto dos defeitos de aplicação [8].

Durante a produção das amostras, observou-se uma dificuldade grande em se reproduzir a aplicação de filmes de mesma espessura e sem grandes defeitos no filme. Dito isso, a análise de R_p foi extremamente precisa e eficaz, mas a produção de filmes poliméricos com a técnica utilizada neste projeto não foi precisa e reprodutível o suficiente para que essa técnica possa ser usada para a análise e comparação de amostras que possuam um desempenho muito similar. Portanto, essa análise, por ser uma técnica simples e de resultado em curto prazo, mostrou-se adequada para uma varredura superficial de experimentos com alto número de alternativas quando o objetivo é selecionar um grupo potencial entre essas alternativas. Todavia, especificamente quando a análise é feita com o objetivo de se avaliar revestimentos que sejam tintas e/ou vernizes, e se comparam amostras com desempenho similar, técnica adicional é recomendada pela comunidade científica, a técnica de resistência à névoa salina em câmaras de corrosão acelerada.

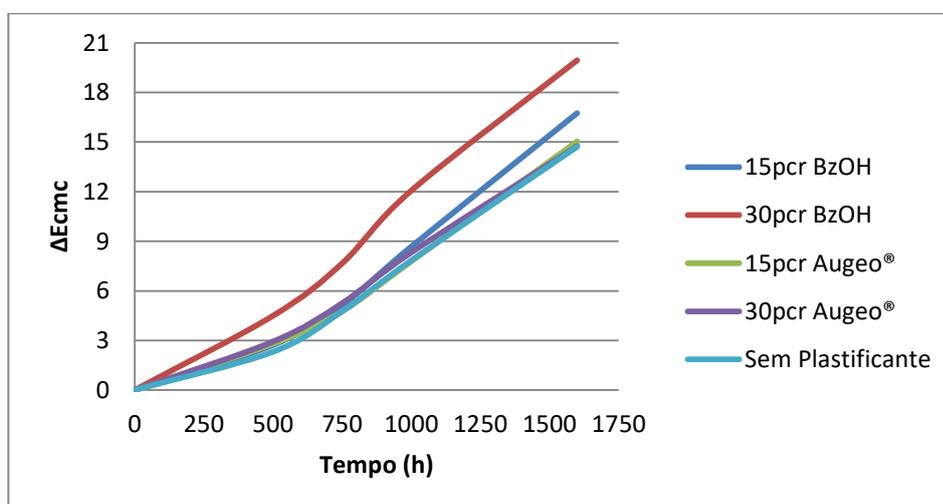
4.4. Resistência à fotodegradação em intemperismo natural

Na Figura 24 são apresentados os resultados de variação de cor após exposição das amostras ao intemperismo natural. Como pode ser observado, filmes que continham o Augeo® SL191 mostraram menor progressão de amarelamento causada pela foto-oxidação, provavelmente porque este diluente não possui grupos cromóforos em sua estrutura química. A diferença mostra que o álcool benzílico está agindo como um cromóforo extrínseco à matriz polimérica, provavelmente devido ao seu grupo aromático, aumentando ainda mais o potencial para que ocorra fotodegradação em nível ainda maior do que o sistema epóxi-amina já sofre [40,41].

Figura 24 – Medição de amarelamento após 1600 h de intemperismo natural

Fonte: O autor (2021)

A Figura 25 mostra a progressão do amarelamento com o tempo e observa-se que, mesmo nas primeiras horas de intemperismo natural, as amostras com álcool benzílico já apresentavam uma degradação mais acentuada do que as outras amostras, principalmente a amostra com maior quantidade de álcool benzílico.

Figura 25 – Progressão do amarelamento (ΔE_{cmc}) com tempo de intemperismo natural

Fonte: O autor (2021)

A Figura 26 mostra que, mesmo a olho nu, observa-se uma diferença pronunciada de amarelamento entre as alternativas com o plastificante Álcool Benzílico e o plastificante Augeo®. Outro ponto de interesse é observar que o próprio filme de epóxi-amina naturalmente é bem suscetível à fotodegradação e amarelamento quando não se usa um aditivo absorvedor de ultravioleta na formulação, e a presença de um cromóforo extrínseco potencializa ainda mais esta característica dessa categoria de filmes poliméricos.

Figura 26 – Imagem do amarelamento após 1600 h de intemperismo natural



Fonte: O autor (2021)

5. CONCLUSÃO

A utilização dos diluentes atuando como plastificantes, tanto o álcool benzílico quanto o 1,2-isopropilidenglicerol (Augeo®), aumentaram o grau de cura do termofixo epóxi-amina curado em baixas temperaturas. Este comportamento deve ter como causa o efeito de maior mobilidade das cadeias durante o processo de cura, uma provável alteração na cinética de reticulação e consequente inibição e ou retardo do processo de vitrificação. A evidência está na depressão de Tg dos sistemas curados.

A utilização dos dois diluentes e seu consequente aumento no grau de cura do termofixo epóxi-amina gerou um impacto positivo na resistência à corrosão. As amostras que continham plastificante apresentaram maior resistência à polarização linear, porém as amostras com álcool benzílico apresentaram um resultado superior apesar das amostras com Augeo® terem grau de cura muito similar, o que evidencia que houve fatores secundários que influenciaram esse resultado e que não foram completamente compreendidos neste trabalho. Adicionalmente, verificou-se baixa reprodutibilidade durante o experimento de resistência à polarização, que foi associada à aplicação dos filmes ao substrato.

Por último, os resultados de resistência à fotodegradação em intemperismo natural mostraram resultados surpreendentes que confirmaram que a presença de um grupo cromóforo extrínseco na matriz polimérica potencializou a fotodegradação do material, evidenciada aqui por um alto grau de amarelamento nas amostras com álcool benzílico, que não foi observado com o Augeo®.

Portanto, o diluente derivado de fonte renovável, 1,2-isopropilidenglicerol, mostra-se interessante para a comunidade científica e para o mercado de tintas epoxídicas, como uma alternativa sustentável e ambientalmente amigável ao diluente de fonte petroquímica, álcool benzílico, apresentando desempenho similar no grau de cura, desempenho inferior na resistência à corrosão e desempenho superior na resistência à fotodegradação.

6. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Sugerem-se para avaliação adicional à Resistência à Polarização Linear da resistência à corrosão de revestimentos poliméricos à base de resina epóxi, os ensaios de resistência à névoa salina e imersão em água, a fim de se confirmar os resultados encontrados com a potenciometria e também para se estudar com mais profundidade o efeito da hidroflicidade do plastificante na permeabilidade do filme à água.

Além disso, pelos resultados obtidos com o 1,2-isopropilidenglicerol sugerem-se estudos para sistemas de resinas epóxi com diferentes endurecedores com este diluente, e também estudos com a tinta completa, incluindo pigmentos, cargas e aditivos na formulação, com o objetivo de entender se essa pequena diferença de desempenho encontrada nos vernizes seria minimizada ainda mais na tinta completa.

Adicionalmente, com o objetivo de melhorar a reprodutibilidade da técnica de potenciometria pra esse tipo de análise, sugerem-se trabalhar com maior tempo de contato com o eletrólito antes da análise. E também sugerem-se um melhor controle da aplicação para que se produzam filmes com espessuras mais similares. E para confirmar o amine-blushing, fazer aplicações e cura em ambiente com controle de umidade para simular um ambiente com alta umidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 40 CFR 59 - NATIONAL VOLATILE ORGANIC COMPOUND EMISSION STANDARDS FOR CONSUMER AND COMMERCIAL PRODUCTS <<https://www.govinfo.gov/app/details/CFR-2016-title40-vol6/CFR-2016-title40-vol6-part59>>. Acesso em: 29/07/2019
- [2] PPG. 2018 Sustainability Report <<https://sustainability.ppg.com/reporting/overview.aspx>>. Acesso em: 29/07/2019
- [3] Akzo Nobel. 2018 Sustainability Report <<https://report.akzonobel.com/2018/ar/sustainability/our-approach-to-sustainability.html>>. Acesso em: 29/07/2019
- [4] LE CRAZ, S.; PETHRICK, R. A. Solvent Effects on Cure: 1-Benzyl Alcohol on Epoxy Cure. *International Journal of Polymeric Materials*, Glasgow, n. 60, p. 441-455, Ago. 2010.
- [5] BRENNTAG. Benzyl Alcohol - SDS. <<https://www.brenntag.com/>>. Acesso em: 28/03/2016
- [6] FISCHER SCIENTIFIC. Benzyl Alcohol -SDS. <<https://www.fishersci.com/>>. Acesso em: 28/03/2016
- [7] CoRAP *Community Rolling Action Plan*. ECHA *European Chemical Agency*. <<https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/evaluation/community-rolling-action-plan/corap-table>>. Acesso em: 25/11/2017
- [8] WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P.; WICKS D. A. *Organic Coatings: Science and Technology*, 3.ed., New York: John Wiley & Sons, 2007, p. 271-294
- [9] FAZENDA, J.M.R. *Tintas e vernizes - Ciência e Tecnologia*, 4.ed., São Paulo: Editora Abrafati, 2009.
- [10] PHAM, H. Q.; MARKS, M. J. *Epoxy Resins - Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2004, Freeport: Dow Chemical.
- [11] GNECCO, C. *A pintura na manutenção industrial*, Apostila Técnica, Sherwin Williams, 2008.

- [12] GARCIA, F. G.; SOARES, B. G.; PITA, V. J. R. R.; SÁNCHEZ, R.; RIEUMONT, J. Mechanical Properties of Epoxy Networks Based on DGEBA and Aliphatic Amines. *Journal of Applied Polymer Science*, v.106, p.2047-2055, 2007.
- [13] US4933420 Epoxy resins containing phosphonium catalysts; Assignee: The Dow Chemical Company; Date: 12/Jun/1990
- [14] OLIVEIRA, M.F., *Mecanismos de Cura*, Faculdade Oswaldo Cruz, 2010.
- [15] CORSETTI, R. R.; NEUMEYER, T.; MAY, M.; JANDREY, D.; ALTSTAEDT, V.; CARDOZO, N.S.M. Modeling and Estimation of Parameters for the Curing of an Epoxy/Amine System. *Polymer Testing*, v.32, p.647-654, 2013.
- [16] LI, Q.; LI, X.; MENG, Y. Curing of DGEBA epoxy using a phenol-terminated hyperbranched curing agent: Cure kinetics, gelation and the TTT cure diagram. *Thermochimica Acta*, v. 549, p.69-80, 2012.
- [17] ZVETKOV, V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. II. Isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine. *Polymer*, v.43, p.1069-1080, 2002.
- [18] RABELLO, M. *Aditivação de Polímeros*, São Paulo: Editora Artliber, 2000, p. 61-84
- [19] CANEVAROLO, S. V. *Ciência dos Polímeros*, São Paulo: Editora Artliber, 2002, p. 174-216.
- [20] BURTON, B. L. *Acceleration of Amine-Cured Epoxy Resin Systems*. Huntsman Corp., Thermoset Resin Formulators Association, Rhode Island, Out. 2013.
- [21] BURTON, B. L. *Amine-Blushing Problems? No Sweat!* Huntsman Corp., Epoxy Resin Formulators' meeting, The Society of the Plastics Industry, 2001.
- [22] PETROBRAS. N-2629 Tinta de Acabamento Epóxi sem Solvente, 2005.
- [23] HEXION. Cardura Glycidyl Ester E10P PDS. <<http://www.hexion.com/cardura/>>. Acesso em: 14/03/2016
- [24] MILLS G. D. Case History: Amine Blush in Epoxy Coatings. *Materials Performance – Coatings & Linings, Tenesse*, v. 47, n. 11, p. 52-55, Nov. 2008.

- [25] GARBELOTTO, P. Solventes Industriais: Seleção, Formulação e Aplicação, São Paulo: Editora Blucher, 2007.
- [26] AUGEO - Solução sustentável em solventes <<http://www.rhodia.com.br/pt/company/inovacao/cases-de-sucesso/augeo.html>> Acesso em: 01/05/2017
- [27] US2013017863 Process for producing dioxolane. <<https://www.google.com.br/patents>>. Acesso em 01/05/2017
- [28] US8906994 Coating systems comprising dioxolane film-forming agents. <<https://www.google.com.br/patents>>. Acesso em 01/05/2017
- [29] SOLVAY. Augeo® SL191 - PDS. <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 14/03/2016
- [30] SOLVAY. Augeo® Film - PDS <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 14/03/2016
- [31] SOLVAY. Augeo® SL191 - FISPQ. <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 18/03/2016
- [32] SOLVAY. Augeo® Film - FISPQ. <<http://www.solvay.com/>>. Acesso em: 18/03/2016
- [33] SOLVAY. Augeo® for Epoxy Coatings <<https://www.solvay.com/en/brands/augeo#Coatings>> Acesso em: 18/09/2019
- [34] ARCHER, W. L. Industrial Solvents Handbook, New York: Marcel Dekker, 1996.
- [35] CALIFORNIA CODE OF REGULATIONS. Table of Maximum Incremental Reactivity (MIR) Values, California: title 17, division 3, chapter 1, subchapter 8.6, article 1, 2010.
- [36] WEIDEMA, B.P.; BAUER, C.; HISCHIER, R.; MUTEL, C.; NEMECEK, T.; REINHARD, J.; VADENBO, C. O.; WERNET, G. The ecoinvent database version 3: Overview and methodology, 2013, <<http://www.ecoinvent.org/>>.
- [37] HANSEN, C. M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2.ed., Florida: Taylor & Francis Group, 2007.

- [38] FRAGATA, F.L., Qualificação para Inspetor de Pintura Industrial Nível 1, Módulo I: A pintura como técnica de proteção anticorrosiva, ABRACO, Ed. Publit, 2009.
- [39] FRAGATA, F.L., AMORIM, C.C, ORDINE, A.P. Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB, e condensação de umidade. Corros. Prot. Mater, Rio de Janeiro, v. 29, n. 3, p 91-98, 2010.
- [40] DE PAOLI, M.A. Degradação e estabilização de polímeros, Artliber Editora, São Paulo, 2009.
- [41] WICKS, Z, W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. Educational Series - Exterior Durability: I. Journal of Coatings Technology, v.71, n. 889, p.53-55, 1999.
- [42] RABEK, J.F. Oxidative Degradation of Polymers. Comprehensive Chemical Kinetics, v.14, p.425-538, 1975.
- [43] OLIN EPOXY. DER 331 - PDS. <<https://olinepoxy.com/products/>>. Acesso em: 01/05/2017
- [44] EVONIK. VESTAMIN IPD - PDS. <<https://crosslinkers.evonik.com/>>. Acesso em: 01/05/2017
- [45] PARK, C.; LEE, H.; SON, S.; CHUNG, M.; KIM, K. Case History: Premature Coating Disbonding on Ships and Offshore Structures. Materials Performance – Coatings & Linings, Tenesse, v. 48, p. 48-52, Aug. 2009.
- [46] ASTM D523-14, Standard Test Method for Specular Gloss, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- [47] WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. 1ed. São Paulo, SP: Editora da Universidade de São Paulo - EDUSP, 2003. v.1.
- [48] OLIVEIRA, M.F. Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

- [49] ASTM D7426-08(2013), Standard Test Method for Assignment of the DSC Procedure for Determining T_g of a Polymer or an Elastomeric Compound, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [50] VIEIRA, L.A.N. Estudo da resistência à corrosão da tinta em pó epóxi como revestimento interno de latas de alumínio em meio ácido contendo cloreto. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [51] CERNOSEK, Z.; HOLUBOVÁ, J.; CERNOSKOVÁ, E.; LISKA, M. Enthalpic relaxation and the glass transition. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 4, No. 3, p. 489 - 503, 2002.
- [52] ASTM G59-97(2009), Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org
- [53] AFSHAR, A.; JAHANDARI, S.; RASEKH, H.; SHARIATI, M.; AFSHAR, A.; SHOKRGOZAR, A. Corrosion resistance evaluation of rebars with various primers and coatings in concrete modified with different additives. *Journal of Construction and Building Materials*, Vol. 262, No. 120034, 2020.
- [54] PORTO, M.; BELLIA, V.L.; NEPEL, T.C.M.; MOREIRA, F.L.; NETO, A.F.A. The influence of anomalous co-deposition on few coating alloys properties. *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 8, No. 5, p. 4547-4555, 2019.
- [55] BALDESSIN, C.F.; NEPEL, T.C.M.; NETO, A.F.A. The influence of Ni and Co concentrations in the electroplating bath on Ni-Co-W alloys properties. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol 96, 2018.
- [56] JIA, C.; LI, J.; WANG, Q.; PU, L.; LI, Z.; CUI, H. Gradient curing process in the mixed epoxy system and property analysis of the cured products. *Journal of applied polymer science*, Vol. 138, No. 43, 2021