



Universidade Federal do Ceará

Centro de Ciências

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica

Mestrado em Química Inorgânica

# **Estabilidade Térmica de Tintas Epoxídicas em Presença de Pigmentos Anticorrosivos**

Aluna: Janaina Lopes Leitinho

Orientadora: Judith P. A. Feitosa

2005

**JANAINA LOPES LEITINHO**

**Estabilidade Térmica de Tintas Epoxídicas em  
Presença de Pigmentos  
Anticorrosivos**

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Química Inorgânica como  
parte dos requisitos necessários à obtenção  
do grau de Mestre em Química Inorgânica.

Universidade Federal do Ceará - UFC.

Orientadora: Profa. Dra. Judith P. A. Feitosa.

**FORTALEZA, JANEIRO DE 2005**

## À Deus

Desde o início de minha caminhada,  
tu estavas comigo. Dias e noites se  
passaram. Vitórias foram  
concedidas. Derrotas foram  
superadas. Amizades foram criadas.  
Conhecimentos foram adquiridos...

E agora venho te agradecer e te  
oferecer humildemente a vida, o  
amor, a felicidade, em fim, a vitória  
deste momento.

Obrigado Senhor

À minha mãe Silvia, aos meus  
irmãos Alexsandro e Karine e ao  
meu sobrinho Victor Hugo pelo  
amor, compreensão e dedicação  
durante toda a minha vida.

Agradecimento especial à  
professora *Judith P. A. Feitosa* pela  
orientação, conhecimentos  
transmitidos e sobre tudo pela  
paciência, compreensão e amizade  
que durante todos estes anos foram  
de grande importância profissional  
e acima de tudo pessoal.

# *Agradecimentos*

---

À Professora Nágila Ricardo pelas valiosas e oportunas sugestões para a realização deste trabalho.

A professora Sandra Soares pelas observações importantes que ajudaram a melhorar a discussão deste trabalho.

Ao professo Pedro de Lima Neto do departamento de Química Analítica e Físico-Química pela parceria neste trabalho.

À Professora Isabel C. P. Margarit, do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, pelas críticas e sugestões apresentadas durante a realização deste trabalho.

Ao Dr. Lucio Wanderley Vasconcelos pelas amostras cedidas e utilizadas neste trabalho.

Aos professores do programa de pós-graduação em química Inorgânica, pelos conhecimentos transmitidos no decorrer desses anos.

Aos amigos poliméricos Aline, Benjamim, Carlos Braga, Célio, Cleidiane, Conceição, Danilo, Draulio, Durcilene, Elenir, Ellen, Expedito, Fernando, Guilherme, Helder, Jeany, Junior, J. Junior, Leônia, Marilia, Maslandia, Neto, Pablyana, Rafaela, Rafael Holanda, Rafael, Rana, Raquel, Roberto, Sara, Sávio e Tiago que tanto me ajudaram na realização deste trabalho, e fizeram parte dos momentos relevantes e

alegres da minha vida e que certamente jamais serão esquecidos.

Aos funcionários do departamento de Química Orgânica e Inorgânica em particular, Erivaldo, Nízia, Orlando e Tereza que auxiliaram na execução deste trabalho.

Aos amigos não poliméricos, mas também de grande importância para o desenvolvimento deste trabalho como Adonai, Adriana Oliveira, Carlos, Cláudio, Cleiston, Cristina, Daniel, Gercílio, Glaber, Israel, Karine, Ludimila, Marcelo (Ligeirinho), Milena, Ordelei, Paulo, Pierre, Rogéria, Sergio, Sheiva, Socorro, Solange Quintela e Wancles

Aos amigos Eugênia, Expedito P. Junior, Jane, Jôenrrique, Jonson, Judiel, Lília, Neiva, Rita e Xambioá pelos momentos de descontração.

Ao Amigo Gerson pela presteza em organizar a apresentação deste trabalho.

Aos parentes Cíntia, Cinara, Dalva, Débora, Estela, Fernando, Iasmim, Larissa, Lea, Lúcia, Lula, Maria de Jesus, Meiricele, Neídes, Neto, Normando, Paola, Raquel, Renato, Vilauva, Virna e Walter pelo incentivo.

Aos meus avós José Caboclo Leitinho e Neuza Caliope Leitinho, José Vilar Lopes e Estela Almeida Lopes que não puderam compartilhar a minha alegria em concluir o Mestrado, mas que compartilharam tantos outros que estarão sempre em minha memória.

À Angélica Monteiro e Expedito José de Sá  
Parente que fraternalmente me acolheram em sua  
família.

Ao meu grande amor Marcelo Monteiro Valente  
Parente por sua cumplicidade.

À Jade Parente, presente abençoado de Deus,  
que nos poucos momentos de convivência preencheu  
meu coração de amor e carinho.

À CAPES pela bolsa concedida.



# ÍNDICE

---

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>4</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1. Tintas.....</b>	<b>7</b>
2.1.1. Composição da tinta .....	7
2.1.2. Pigmentos.....	8
2.1.3. Resinas.....	9
2.1.4. Solvente .....	11
2.1.4. Aditivos .....	11
<b>2.2. Análise térmica .....</b>	<b>12</b>
2.2.1. Histórico .....	12
2.2.2. Análise Termogravimétrica.....	14
2.2.3. Equipamentos .....	15
2.2.4. Termogravimetria para Polímeros .....	16
2.2.5. Cinética.....	17
2.2.5.1. IPDT .....	18
2.2.5.2. Método diferencial de Kissinger .....	19
2.2.5.3. Método de Integral de Flynn-Wall-Ozawa .....	21
<b>3. MATERIAIS E METODOLOGIA.....</b>	<b>25</b>
<b>3.1. Os componentes do primer .....</b>	<b>25</b>
3.1.1. Resina Epóxida 65% .....	25
3.1.2. Solução de Poliamida 45,5%.....	25
3.1.3. Agalmatolito .....	26
3.1.4. Pigmento Cromato de Zinco .....	26
3.1.5. Pigmento Sílica/Ca.....	26
<b>3.2. Formulação dos primers com diversos pigmentos .....</b>	<b>27</b>
<b>3.3. Estudo da degradação .....</b>	<b>28</b>
3.3.1. Análise Térmica.....	28
3.3.2. Energia de ativação .....	28
<b>3.4. Imersão em Ácido Clorídrico.....</b>	<b>28</b>
<b>3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>	<b>28</b>
<b>3.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho .....</b>	<b>29</b>

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>30</b>
4.1. Reação de polimerização da resina com o agente de cura	30
4.2. Estudo da Interação do Verniz Contendo Agalmatolito	31
4.2.1. Análise por FTIR sem aquecimento	31
4.2.2. Análise Térmica	34
4.2.3. Análise por FTIR com aquecimento	36
4.2.3.1. Verniz	37
4.2.3.2. Verniz contendo Agalmatolito	40
4.2.4. Estudo da Estabilidade Térmica do Vz e Vz/A	43
4.3. Estudo da Interação do Vz/A com pigmento anticorrosivo	45
4.3.1. Análise por FTIR sem aquecimento	45
4.3.1.1. Verniz Com Pigmento Cromato de Zinco (Vz/A/CZ)	45
4.3.1.2. Verniz Com Pigmento Sílica Cálcio (Vz/A/SC)	47
4.3.2. Análise Térmica	49
4.3.2.1. Verniz Com Pigmento Cromato de Zinco (Vz/A/CZ)	49
4.3.2.2. Verniz Com Pigmento Sílica Cálcio (Vz/A/SC)	50
4.3.3. Análise por FTIR com aquecimento	51
4.3.3.1. Verniz Com Pigmento Cromato de Zinco (Vz/A/CZ)	52
4.3.3.2. Verniz Com Pigmento Sílica Cálcio (Vz/A/SC)	54
4.3.4. Estabilidade Térmica dos Primers	56
4.4. Resistência ao ataque de ácido Clorídrico	58
4.4.1. Análise Térmica	58
4.4.2. Estabilidade Térmica	60
4.4.2.1. Verniz	60
4.4.2.2. Verniz Contendo Agalamtolito	61
4.4.2.3. Verniz Contendo Pigmento Cromato de Zinco	62
4.4.2.4. Verniz Contendo Pigmento Sílica Cálcio	64
4.5. Analise por MEV	68
4.5.1. Verniz Contendo Pigmento Cromato de Zinco	68
4.5.2. Verniz Contendo Pigmento Sílica Cálcio	70
<b>5. CONCLUSÃO</b>	<b>72</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>73</b>

# RESUMO

---

Os primers são tintas primárias que funcionam como fundo anticorrosivo quando aplicados sobre metais. As suas propriedades anticorrosivas devem-se aos pigmentos usados na sua composição, sendo os mais comuns o zarcão, o cromato de zinco, o óxido de ferro e o pó de zinco. As tintas à base de resina epoxídica são bastante utilizadas como primers, pois após a cura estas tornam-se impermeáveis e, quando são associadas a pigmentos com propriedades anticorrosivas, aumentam a resistência do substrato à corrosão. Películas secas de tintas-primers formuladas com resina epoxídica DGEBA (Éter Diglicidil de Bisfenol A), reticuladas com uma poliaminoamida (Versamid 125), e com dois pigmentos anticorrosivos, um tóxico (cromato de zinco) e outro não-tóxico (sílica trocadora de cálcio) foram estudadas através das técnicas de termogravimetria (TG), infravermelho (FTIR) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Através de TG foram determinados parâmetros cinéticos, como a Energia de ativação, tanto pelo método de Ozawa-Wall-Flynn, quanto de Kissinger. Verificou-se que o mecanismo de degradação das tintas epoxídicas é alterado na presença dos pigmentos. A estabilidade termo-oxidativa do primer com cromato de zinco, baseada nos valores de IPDT, é menor do que a do primer com o pigmento sílica cálcio. A imersão dos primers em ácido clorídrico, nas concentrações de  $10^{-5}$  até 6,0M, reduz a estabilidade térmica, sendo o mais afetado aquele contendo cromato de zinco. Neste ocorre a formação de poros, detectados pela MEV. O uso do pigmento anticorrosivo sílica cálcio apresenta, além da vantagem da não toxicidade, maior estabilidade termo-oxidativa e maior resistência a ambientes ácidos do que o pigmento cromato de zinco.

## ABSTRACT

---

The primers are primary anticorrosive dyes, with anticorrosive property due to the presence of appropriate pigment. The most common used anticorrosive pigments are zarcão, zinc chromate, iron oxide and zinc powder. Paints based on epoxy resin are very used as primers, because their impermeability and, when associated with anticorrosive pigments, the increase in the resistance against corrosion. Films of paint-primers formulated with DGEBA epoxy resin (Diglycidyl Ether of Bisphenol A), crosslinked with polyaminoamida (Versamid 125) , and with two anticorrosive pigments, zinc chromate (toxic) and calcium silicate (not toxic), were studied by thermogravimetric analysis (TG), infrared spectroscopy (FTIR) and scanning electronic microscopy (SEM). Kinetic parameters, such as activation energy, were calculated by TG, using Ozawa-Wall-Flynn and Kissinger methods. Change in the mechanism of epoxy paint degradation was observed in the presence of the two pigments. Primer with calcium silicate was more thermally stable than that with zinc chromate, based on IPDT values. The immersion of primers films in hydrochloric acid in the concentrations range from  $10^{-5}$  to 6,0 M led to a decrease in the thermal stability. The most affected primer was that with zinc chromate, in which porous was detected by SEM after the immersion in acid solution. The primer with calcium silicate has the advantage of being more thermally stable and more resistant to acid attack, in addition to its more important ecological property, the non toxicity.

# 1. INTRODUÇÃO

---

A resina epoxídica é um polímero termorrígido bastante utilizado como matriz curada em materiais compósitos, principalmente devido às suas excelentes propriedades, tais como: estabilidade térmica, resistência a solventes, boa adesão, entre outras. Estas propriedades estão diretamente relacionadas com a escolha do agente do ciclo de cura<sup>(1)</sup>. A maioria dos compósitos de resinas epoxídicas citados na literatura busca a resistência da resina à fratura. A adição de agentes tenacificantes ou flexibilizantes, que podem ser elastômeros líquidos funcionalizados ou polímeros termoplásticos, constitui a forma mais clássica de melhoria das propriedades de fratura da resina epoxídica<sup>(2)</sup>.

Revestimentos orgânicos são de baixo custo e bons meios para proteção de superfícies metálicas contra corrosão. Os mecanismos de proteção utilizados por estes revestimentos orgânicos são, em geral, por barreiras que inibem o transporte de íons e a condução elétrica. A proteção depende também de outros fatores, tais como: qualidade do revestimento orgânico (composição química), características de adsorção (permeabilidade à água e a outros constituintes do meio agressor), interface com o substrato e tipo de substrato (superfície metálica a ser protegida)<sup>(3, 4)</sup>.

Os primers são tintas primárias que funcionam como fundo anticorrosivo quando aplicados sobre metais<sup>(5)</sup>. As suas propriedades anticorrosivas devem-se aos pigmentos usados na sua composição, sendo os mais comuns o zarcão, o cromato de zinco, o óxido de ferro e o pó de zinco. Um primer pode proteger a superfície metálica por três mecanismos básicos: proteção por barreira, proteção por pigmentos inibidores e proteção catódica por pigmentos metálicos anódicos.

Alguns desses pigmentos anticorrosivos são tóxicos, contaminam o meio ambiente e provocam danos irreversíveis à saúde como, por exemplo, o câncer. Por este motivo, alguns países vêm adotando novas legislações para restringir o uso destes pigmentos. Assim, novas pesquisas vêm sendo desenvolvidas com

pigmentos menos tóxicos que possam substituir os cromatos e os à base de óxido de chumbo (Zarcão)<sup>(6)</sup>.

Uma película pode ter um ou mais mecanismos de proteção, de acordo com o pigmento utilizado. A proteção de uma superfície metálica será mais eficiente quanto melhor for o poder do pigmento em modificar o eletrólito que eventualmente possa permear na película do primer<sup>(7)</sup>.

As tintas à base de resina epoxídica são bastante utilizadas como primers, pois após a cura estas tornam-se impermeáveis e, quando são associadas a pigmentos com propriedades anticorrosivas, aumentam a resistência do substrato à corrosão.

A formação das películas das tintas epoxídicas se dá pelo mecanismo de polimerização térmica ou por condensação. A polimerização térmica ocorre nas resinas que, à temperatura ambiente, não se polimerizam, havendo necessidade de uma energia térmica de ativação. A polimerização por condensação ocorre nas resinas nas quais se usa um pré-polímero como um agente de cura (reticulador)<sup>(8)</sup>.

Em geral, as tintas epoxídicas formam película pelo mecanismo de condensação. Neste caso, elas são bicomponentes de secagem ao ar, onde a parte A da tinta é constituída da resina epoxídica e a parte B é o agente reticulador (amina ou amida). A reação de polimerização se dá logo após a união dos dois componentes.

É de fundamental importância o estudo térmico de revestimentos contendo resina epoxídica curada, que começaram a ser feitos a partir da década de 60<sup>(9)</sup>. Gherloni e col<sup>(10)</sup> descreveram as vantagens da termoanálise para comprovar e caracterizar revestimentos em pó.

O termo análise térmica compreende os procedimentos analíticos utilizados para a investigação de mudanças químicas e físicas em um material, quando este é aquecido ou resfriado. Os fenômenos químicos estudados em análise térmica são: decomposição, reações químicas de oxidação no estado sólido ou líquido de materiais, dessolvatação e quimissorção<sup>(11)</sup>. Termogravimetria (TG) é uma técnica de determinação contínua de massa durante o aquecimento de uma amostra<sup>(11)</sup>.

A cinética de degradação térmica é um importante instrumento na previsão

dos comportamentos de polímeros em várias condições ambientais e também é útil na determinação da estabilidade das ligações da cadeia principal dos polímeros e do mecanismo de degradação<sup>(12)</sup>. O primeiro estudo da cinética da pirólise de polímeros epoxídicos baseados em Bisfenol-A foi descrito por Anderson<sup>(8)</sup>.

O objetivo deste trabalho é o estudo termogravimétrico e espectroscópico na região do infravermelho de tintas-primers formuladas com resina epoxídica (Éter Diglicidil de Bisfenol A) e pigmentos anticorrosivos como: sílica trocadora de cálcio e o cromato de zinco.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Tintas

As tintas são substâncias pigmentadas ou não que, ao serem aplicadas sobre uma superfície, passam por um processo de secagem e/ou cura, transformando-se em um filme fino, contínuo, aderente, impermeável e flexível<sup>(12)</sup>.

#### 2.1.1. Composição da tinta

As tintas são compostas basicamente por quatro componentes: solvente, resina, pigmento e aditivos, os quais estão esquematicamente distribuídos e mostrados na Figura 1.

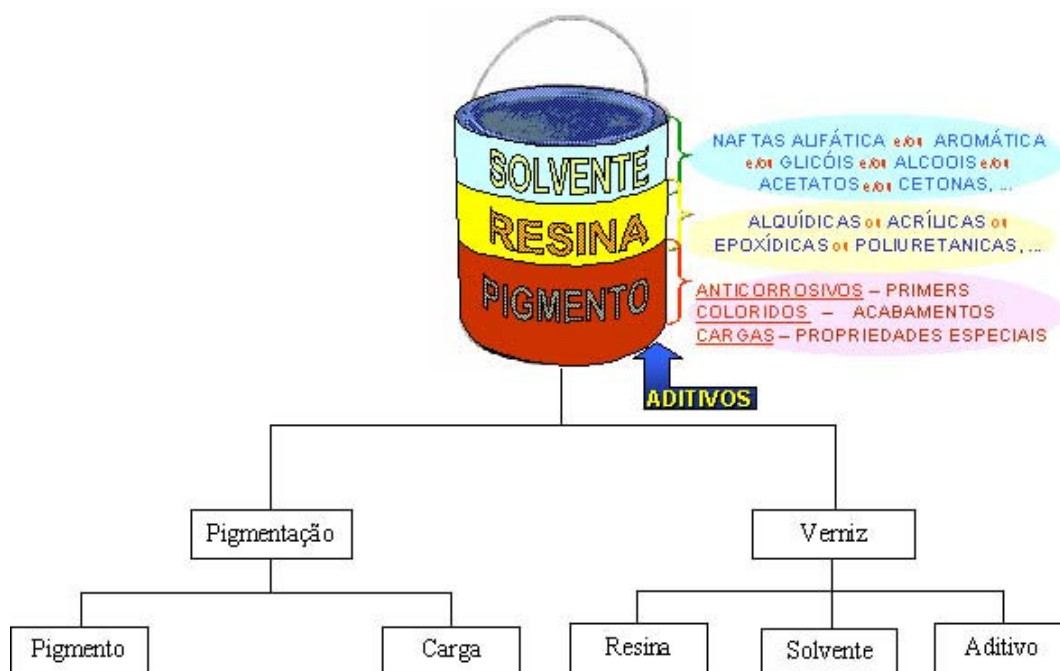


Figura 1. Organograma da composição da tinta<sup>(6)</sup>

Neste trabalho utilizamos primers e vernizes. Primers são tintas de fundo anticorrosivas aplicadas em metais. Verniz, neste caso, é a tinta sem pigmentação.



## 2.1.2. Pigmentos

Os pigmentos são partículas sólidas extremamente pequenas, não-voláteis, insolúveis no veículo da tinta<sup>(13)</sup>. Além da cor, os pigmentos devem possuir um bom poder de cobertura e opacidade, aumentar a proteção ou durabilidade da pintura, diminuir o efeito do intemperismo do ambiente (raios ultravioleta, umidade e gases corrosivos), controlar o brilho da tinta, aumentar a resistência (química, térmica e ao impacto)<sup>(12)</sup>. Os pigmentos são classificados em anticorrosivo (ativo), coloridos e cargas (inertes) (Figura 2). Os anticorrosivos são capazes de proteger o aço contra a corrosão. Os inertes são usados para conferir à tinta algumas propriedades específicas, como: resistência à abrasão, fosqueamento da tinta, etc<sup>(12)</sup>.

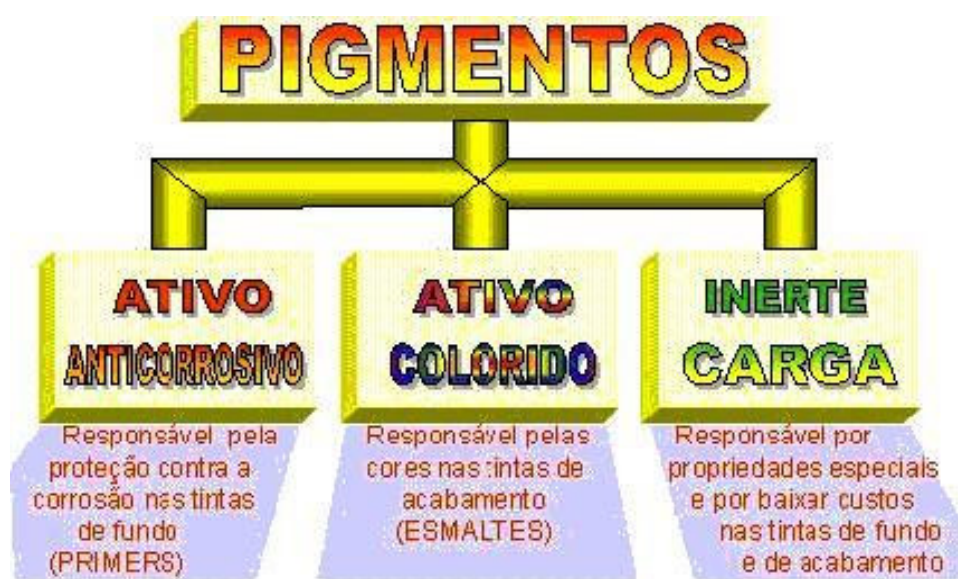


Figura 2. Fluxograma representativo da classificação dos pigmentos<sup>(14)</sup>

Os pigmentos anticorrosivos quando adicionados corretamente à base da tinta protegem a superfície metálica contra a corrosão. O mecanismo de proteção depende da natureza física e química de cada pigmento. Os mecanismos básicos de proteção são<sup>(5)</sup>:

- Proteção por barreira – A proteção por barreira ocorre devido ao retardamento do movimento iônico e ao aumento da resistência de contato

das áreas anódicas e catódicas das pilhas de corrosão em relação ao eletrólito. O mecanismo de proteção por barreira atua procurando impedir o contato entre o meio corrosivo e a superfície que se quer proteger;

- Proteção por pigmentos inibidores – Este mecanismo é encontrado nas películas de fundo (primers), que contêm determinados pigmentos inibidores que dão proteção por inibição anódica, que consiste em isolar a região anódica, do eletrólito e da área catódica.
- Proteção catódica por pigmentos metálicos anódicos – Também são encontrados nos primers que contêm elevados teores de pigmentos metálicos anódicos, em relação à superfície metálica que se quer proteger contra a corrosão. É um método de controle de corrosão que consiste em transformar a estrutura em catodo de uma pilha eletroquímica ou eletrolítica. As tintas que apresentam este mecanismo possuem teor de 75 a 95% em peso de pigmento metálico na película seca, destacando entre elas as tintas de zinco.

### 2.1.3. Resinas

As resinas podem ser líquidas ou sólidas. As resinas sólidas devem ser previamente diluídas em solventes apropriados para serem incorporadas à tinta. As resinas líquidas são divididas em dois grupos, as solubilizadas em solventes apropriados e as que em temperatura ambiente se encontram no estado líquido<sup>(13)</sup>. As resinas são responsáveis pela aderência, impermeabilidade e flexibilidade das tintas<sup>(13)</sup>.



**Figura 3.** Tipos de resinas líquidas e sólidas<sup>(14)</sup>.

Os principais tipos de resinas são: alquídicas, acrílicas, epoxídicas, borrachas cloradas e poliuretanas. A escolha da resina adequada é fundamental, pois 90% das propriedades da película pronta se devem à resina<sup>(15)</sup>. Assim, escolhe-se a resina de acordo com as propriedades que se quer obter para a película seca. A Figura 4 apresenta a lista de matérias primas e a natureza química de algumas resinas. Deve-se ressaltar que a permeabilidade ao vapor de água das resinas varia com a natureza química da mesma (Tabela 1)

Tipo	Matéria prima	Natureza química
ALQUÍDICA	ALCOOL + ÓLEO VEGETAL + ÁCIDO (glicerina) + (óleo de soja) + (anidrido ftálico)	POLIÉSTER FTÁLICO MODIFICADO COM ÓLEOS
ACRÍLICA	ACRILATOS POLIMERIZADOS	ACRÍLICA
EPÓXI	A BISFENOL A + EPICLORIDRINA Componente Básico (Resina epóxi)	ÉTER DIGLICIDIL DE BISFENOL A
	B AGENTE DE CURA Resina Reativa (catalisador)	AMINA, AMIDA OU ISOCIANATO ALIFÁTICO
POLIURETANO	A ACRILATOS OU POLIÉSTERES POLIHIDROXILADOS	ACRÍLICA OU POLIÉSTER
	B AGENTE DE CURA	ISOCIANATO ALIFÁTICO OU AROMÁTICO

Figura 4. Quadro esquemático de classificação de resina<sup>(14)</sup>.

Tabela 1. Resistência das resinas ao vapor d'água<sup>(15)</sup>

Tipo de Resina	Caráter
Vinílica (PVA)	<div> <div></div> <div>Mais permeável</div> <div></div> </div> <div> <div></div> <div>Menos permeável</div> <div></div> </div>
Alquídica	
Epoxídica	
Borracha Clorada	

## 2.1.4. Solventes

Os solventes são compostos voláteis que devem possuir ação de solubilidade sobre a resina, ou serem compatíveis com a mesma<sup>(13)</sup>. Após a secagem ou cura completa da tinta, os solventes não devem fazer parte do filme seco. Além da ação de solubilizar a resina, o solvente, ou mistura de solventes, deve ainda ajustar a viscosidade, controlar a secagem, auxiliar na formação do filme (película da tinta seca).

A Figura 5 mostra alguns tipos de solventes comumente usados na formulação de tintas, sua respectiva natureza química (hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, cetona, acetato, glicóis, álcoois, etc.) e origem.

Tipo	Natureza química	Origem
AGUARRÁS E NAFTAS	HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS	REFINO DE PETRÓLEO
XILENOS E TOLUENO	HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS	PETROQUÍMICA E SIDERÚRGIA
ACETATOS DE ETILA, DE BUTILA, DE AMILA	ACETATOS	INDÚSTRIA QUÍMICA
ETILGLICOL, BUTILGLICOL ACETATO DE ETILGLICOL	GLICOIS	
METIL-ETIL-CETONA METIL-ISOBUTIL-CETONA	CETONAS	
BUTANOL E ISOPROPANOL	ALCOOIS	
ETANOL	ALCOOL	USINA DE ALCOOL

Figura 5. Quadro esquemático dos tipos de solventes em tintas<sup>(14)</sup>.

## 2.1.5. Aditivos

Os aditivos são substâncias adicionadas em pequenas quantidades, cerca de 0,1 a 0,2% da massa total da tinta<sup>(13)</sup>. Alguns aditivos usados nas tintas são:

antisedimentantes, plastificantes, secantes, antioxidantes, agentes tixotrópicos e outros, como mostrado na Figura 6.

Tipo	Natureza química
Dispersantes ou umectantes	Agentes tensoativos
Espessantes	Sílicas pirogênicas
Plastificantes	DOP, DBP, Parafina Clorada
Secantes	Naftenato de cobalto, Octoato de chumbo
Anti-Pele	Ceto-Oximas
Nivelante	Resina Ureia-Formaldeído
Anti-bolha	Siliconas
Microbicidas	Bactericidas, Fungicidas e Algicidas

**Figura 6.** Quadro esquemático dos tipos de aditivo e sua natureza química<sup>(14)</sup>.

## 2.2. Análise térmica

### 2.2.1. Histórico<sup>(16)</sup>

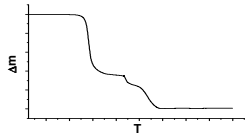
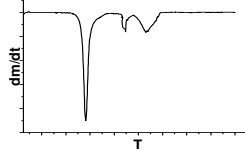
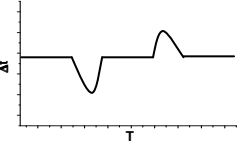
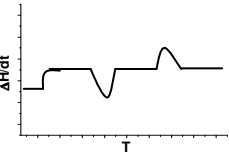
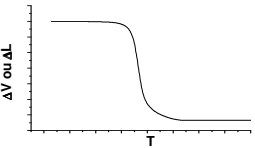
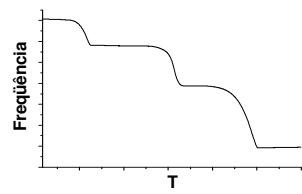
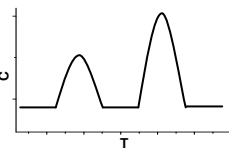
Depois da descoberta do fogo e o domínio do mesmo pelo homem os primeiros traços de civilização foram iniciados. Foi experimentando a ação do fogo sob os materiais que surgiu o desenvolvimento dos métodos térmicos. Entretanto, foi somente após o aperfeiçoamento das técnicas usadas por estes métodos que foi possível o seu uso pela ciência. Assim, no século XVIII, os métodos térmicos deram relevante contribuição ao desenvolvimento da química auxiliando na descoberta de muitos metais.

Depois da descoberta feita por Fahrenheit dos termômetros de álcool e mercúrio em 1724 e do desenvolvimento das escalas termométricas por Réaumur

em 1730 e Celsius em 1742, foi possível medir a temperatura com mais precisão, proporcionando maior credibilidade aos métodos térmicos. Mesmo com o desenvolvimento dos termômetros acima relatados e das escalas termométricas, tais aparatos não permitiam medir ou precisar temperaturas elevadas. Diante da necessidade, Mortimer Johnson em 1748 criou o primeiro termômetro bimetálico, com o qual foi possível medir temperaturas mais altas. Mas foi somente no fim do século XIX que Chatelier desenvolveu um termopar eficiente e resistente ao ataque químico, o par Pt/Pt, Rh 10%. Com o surgimento da termodinâmica os métodos térmicos tomaram grande impulso e várias ramificações do método foram sendo criadas como: *Análise térmica diferencial (DTA)*, desenvolvida em 1899 por Robert-Austen, *Análise termogravimétrica (TG)*, desenvolvida em 1915 por Kotaro Holanda, *Caloria exploratória diferencial (DSC)*, desenvolvida em meados de 1964 por Sykes, Kumanain e Eyrand.

Os principais métodos analíticos e suas aplicações são apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2. Principais métodos termoanalíticos<sup>(17)</sup>**

Método	Parâmetros Medidos	Instrumentos	Uso	Curva Padrão
Termogravimetria (TG)	Variações de massa ( $\Delta m$ )	Termobalança	Decomposição, desidratação e oxidação	
Derivada da curva termogravimétrica (DTG)	Variações de massa ( $dm/dt$ )			
Análise térmica diferencial (DTA)	Variações da temperatura ( $\Delta T$ )	Célula de ATG	Mudança de fase e reações	
Caloria exploratória diferencial (DSC)	Variação da entalpia ( $dH/dt$ )	Calorímetro	Capacidade térmica, mudança de fase, reações e calorimetria	
Análise Termomecânica (TMA)	Variação do comprimento ou volume ( $\Delta L$ )	Dilatômetro	Mudança mecânica e expansão	
Análise de mecânica dinâmica (DMA)	Variação da frequência ( $\Delta f$ )	Aparelho de DMA	Mudança de fase e cura de polímeros	
Análise de evolução de gás (EGA)	Condutividade térmica	Célula de condutividade térmica	Decomposição, mudança de fase e reações superficiais	

### 2.2.2. Análise termogravimétrica

A contribuição mais importante para a termogravimetria foi dada por Holanda<sup>(18)</sup>, o qual usou uma balança analítica acoplada a um forno elétrico para investigar as curvas de termodecomposição das amostras de oxalato de magnésio. Entretanto, foi Chevenard<sup>(19)</sup> o primeiro a registrar mudanças de perda automática em uma termobalança usando um método fotográfico<sup>(20)</sup>. Desta forma,



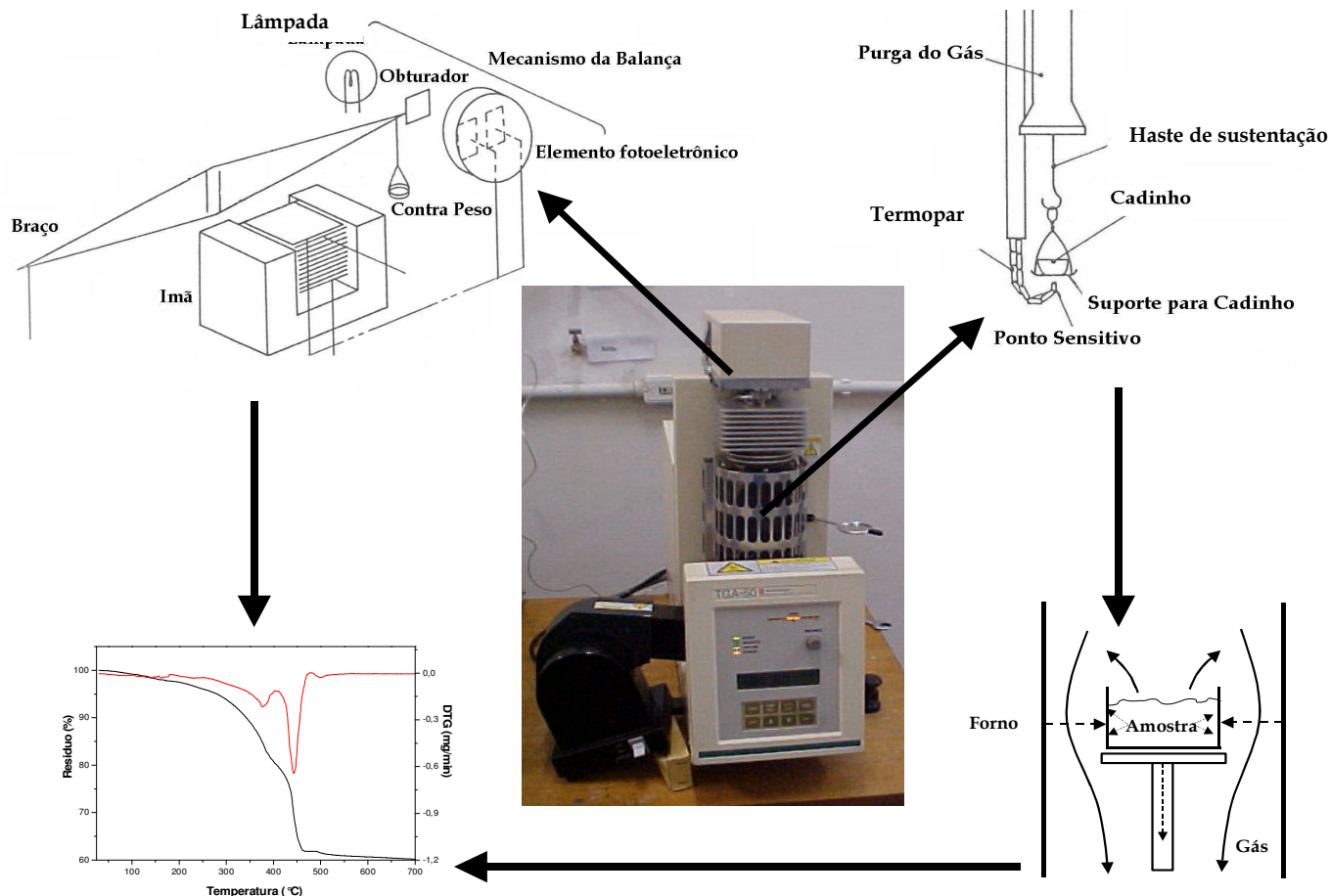
termogravimetria é o método termoanalítico qualitativo e quantitativo que se baseia no estudo da variação da massa resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição e oxidação) em função do tempo ou da temperatura, em atmosfera específica (ar sintético, nitrogênio, argônio e outros). As curvas geradas podem ser derivadas para melhor registrar as perdas de massa. Em outras palavras, a DTG é a razão da perda de massa ( $dm/dt$ ) contra o tempo<sup>(5)</sup>.

### 2.2.3. Equipamento

A termobalança é uma das partes do analisador termogravimétrico mais importante, pois permite a medição contínua da massa da amostra em função do tempo e da temperatura. A amostra pode ser aquecida sob uma razão de aquecimento como, por exemplo, 10°C/min ou ainda pode ser mantida isotermicamente<sup>(16)</sup>.

Para tornar melhor o entendimento do funcionamento dos equipamentos termogravimétricos foi tomado como exemplo o equipamento da SHIMADZU TGA-50 (Figura 7), no qual o registro no interior do forno se dá da seguinte forma: amostra é colocada em um cadinho de peso previamente conhecido e de material apropriado (platina, alumina e outros) para resistir à agressão química e à temperatura elevada. O forno é elevado e o programa de aquecimento é iniciado<sup>(17)</sup>. A amostra é aquecida e a ação do calor somada à da atmosfera utilizada no processo sob o material pode desidratar, degradar e/ou oxidar, provocando mudança na massa da mesma<sup>(17)</sup>. Esta perda de massa desloca o braço da balança e permite passar o feixe de luz. A intensidade do feixe de luz sob a fotocélula é detectada pelo computador que registra em um gráfico de massa contra temperatura<sup>(20)</sup> (Figura 7).





**Figura 7.** Equipamento SHIMADZU TGA-50, dinâmica natural de um experimento de análise térmica e seu respectivo registro<sup>(17,20)</sup>.

## 2.2.4. Termogravimetria de Polímeros

A análise termogravimétrica de uma amostra polimérica pode fornecer informações sobre o conteúdo dos componentes voláteis (solventes), umidade (água), comportamento da decomposição e conteúdo das cinzas. A água absorvida no polímero é geralmente água livre e água encapsulada e pode ser facilmente detectada por termogravimetria. As moléculas de água presentes no polímero, que se movem facilmente através das microcavidades, são identificadas como água livre, enquanto que as moléculas de água que estão dispersas na matriz do polímero, unidas aos grupos polares, são ditas como água encapsulada, podendo estar forte ou fracamente encapsuladas no polímero<sup>(21)</sup>. As moléculas fortemente encapsuladas estão mais presas à cadeia polimérica e dessa forma são mais difíceis de serem liberadas durante o processo de decomposição, deslocando a temperatura para valores mais altos do que os observados para moléculas de água livres ou fracamente encapsuladas.

A termogravimetria vem sendo usada em polímeros desde os anos 60 e a cada dia se torna muito importante para a identificação e classificação de polímeros, já que é um método que permite a análise de amostras sólidas<sup>(20)</sup>. Assim, esta técnica vem sendo muito utilizada tanto nos laboratórios acadêmicos como pelas indústrias com a finalidade de identificar, quantificar, investigar pureza, grau de cura ou reticulação, umidade e resistência térmica dos materiais.

#### 2.2.5. Cinética

Com a completa automatização da termobalança, os investigadores exploraram novos campos de decomposição térmica. A meta natural de pesquisa neste campo é o estudo cinético. Aplicação cinética de análise térmica não foi levada a cabo até o fim dos anos cinquenta do século passado, provavelmente por causa da falta de necessidade<sup>(22)</sup>. Mas, a utilização da cinética foi possível pela automatização dos métodos térmicos e, assim, a energia de ativação passou a ser estudada em processos como: decomposição, oxidação, redução, cristalização, e polimerização<sup>(23)</sup>.

Freeman and Carroll<sup>(24)</sup> aplicaram TG para estudos cinéticos de decomposição térmica e Kissinger<sup>(25)</sup> propôs um método para calcular a energia de ativação através de picos de DTA. Hoje é bem conhecido que os métodos cinéticos mais seguros são os métodos de iso-conversão<sup>(26)</sup>, como os descritos por Friedman<sup>(27,28)</sup>, Kissinger-Akahira-Sunose<sup>(25,28,29)</sup> e Ozawa-Flynn-Wall<sup>(30,31)</sup>.

Estudos de degradação térmica ou envelhecimento do material, seja ele um processo natural ou um processo induzido, incluem a determinação de parâmetros cinéticos tais como: temperatura da taxa máxima de perda de massa ( $T_m$ ), temperaturas inicial de decomposição térmica ( $T_i$ ) e final de decomposição térmica ( $T_f$ ), temperatura de decomposição pelo método integral (integral procedural decomposition temperature-IPDT) e energia de ativação<sup>(32)</sup> ( $E_a$ ).

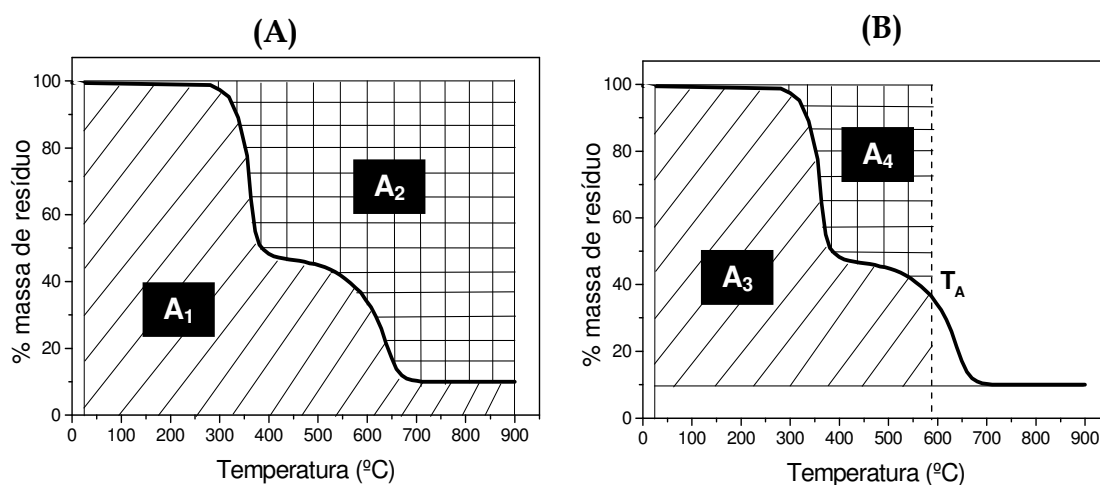
### 2.2.5.1. IPDT<sup>(32,33)</sup>

O IPDT é o parâmetro que leva em consideração o processo total de decomposição associado à estabilidade térmica. Quanto maior o IPDT de uma amostra, mais estável termicamente é a mesma. Para calcular a temperatura de decomposição pelo método integral (IPDT) é necessário encontrar as áreas acima ( $A_2$ ) e abaixo ( $A_1$ ) da curva termogravimétrica até 0% de resíduo (Figura 8A) e as temperaturas inicial e final do processo de decomposição, que ao serem introduzida na Equação 1 permite obter a temperatura de volatilização ( $T_a$ ). As áreas compreendidas entre  $T_a$  e o resíduo final da amostra ( $A_3$  e  $A_4$ ) (Figura 8B) permite o cálculo de IPDT que é realizado através da multiplicação da variação da temperatura ( $T_f - T_i$ ) pelo valor encontrado da área normalizada ( $A_3 / (A_3 + A_4)$ ) compreendida entre a temperatura de volatilização corrigida ( $T_a$ ) e o resíduo final da amostra, adicionando  $T_i$  como mostra a Equação 2.

$$T_a = \{[A_1 / (A_1 + A_2)] \times (T_f - T_i)\} + T_i \quad (1)$$

$$\text{IPDT} = \{[A_3 / (A_3 + A_4)] \times (T_f - T_i)\} + T_i \quad (2)$$

Onde  $A_1$  é a área abaixo da curva termogravimétrica;  $A_2$  é a área acima da curava termogravimétrica;  $A_3$  é a área abaixo da curva delimitada pelo seu resíduo e  $T_a$ ;  $A_4$  é a área acima da curva delimitada por  $T_a$ .



**Figura 8.** Esquemática para cálculo de: A) Temperatura de volatilização ( $T_a$ ) B) temperatura de decomposição pelo método integral (IPDT).

### 2.2.5.2. Método Diferencial (Kissinger) <sup>(25, 34, 35)</sup>

Kissinger também propôs um método para estimar os parâmetros cinéticos a partir de dados termogravimétricos. Este método analisa a cinética dos processos de decomposição e os parâmetros envolvidos, utilizando experimentos em condições não isotérmicas<sup>(36)</sup>. Neste método, para o cálculo da energia de ativação ( $E_a$ ), utiliza-se a temperatura a qual a velocidade de decomposição (ou conversão) é máxima. Deste modo, as temperaturas de pico ( $T_m$ ), da primeira derivada das curvas de perda de massa, são requeridas.

De modo geral, o comportamento da perda de massa de um processo de decomposição pode ser representado pela equação:

$$f(\alpha)k(T) = \beta [d\alpha/dT] \quad (3)$$

Onde  $f(\alpha)$  é a função que representa o modelo da reação,  $\alpha$  é o fator de conversão da degradação,  $T$  é a temperatura absoluta,  $k$  é a velocidade de reação e  $\beta$  é a razão de aquecimento ( $\beta = dT/dt$ , onde  $t$  é o tempo).

Considera-se que a velocidade da reação para um processo em condições não isotérmicas, depende do grau ou fator de conversão  $\alpha$  e da temperatura  $T$ , e que as duas variáveis são independentes uma da outra. Assume-se, em geral, que é imposto ao sistema um aquecimento linear. Assim, os parâmetros cinéticos de Arrhenius poderão ser determinados a partir de medidas de  $d\alpha/dt$ , desde que se conheça a função  $f(\alpha)$ . Por sua vez, a função  $f(\alpha)$  deverá ser identificada a partir de dados experimentais  $\alpha-T$  ou  $\alpha-t$ , sendo que cada tipo de reação dá origem a um pico característico<sup>37</sup>. A velocidade de reação ( $k$ ) na Equação de Arrhenius é dada por:

$$k(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

Onde  $A$  é o fator pré-exponencial,  $E_a$  é a energia de ativação,  $R$  é a constante universal dos gases e  $T$  é a temperatura absoluta. Combinando-se as equações (3) e (4) obtém-se a expressão:

$$d\alpha/dT = d\alpha/dt (1/\beta) = (A/\beta) f(\alpha) T e^{(-E_a/RT)} \quad (5)$$

Os parâmetros de Arrhenius pelo método de Kissinger, podem ser calculados a partir da equação (6), obtida após derivação da equação (5), aplicação do logaritmo e posterior rearranjo, logo:

$$d^2\alpha/dT^2 = [(df(\alpha)/d\alpha)Ae^{-E/RT} + \beta E/RT^2] \quad (6)$$

Onde  $\beta$  é a razão de aquecimento;  $f(\alpha)$  é a função que representa o modelo da reação;  $T$  é a temperatura absoluta do pico em cada razão de aquecimento (velocidade máxima de conversão);  $A$  é o fator pré-exponencial de Arrhenius;  $R$  é a constante dos gases ( $8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) e  $E_a$  a energia de ativação da reação.

Como na temperatura de pico a derivada  $d^2\alpha/dT^2 = 0$ , tem-se a equação:

$$\ln(\beta/T^2) = -E/RT + \ln [ | df(\alpha)/d\alpha | AR/E_a] \quad (7)$$

Considerando-se que na degradação térmica de polímeros o fator de conversão ( $\alpha$ ) é proporcional à concentração do material que ainda não foi decomposto, tem-se que,

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \quad (8)$$

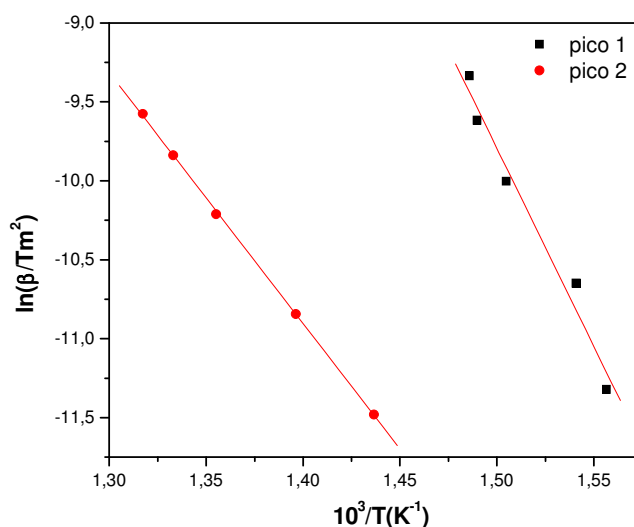
Após rearranjo das equações, tem-se a equação analítica básica para dados termogravimétricos<sup>(36)</sup>.

$$d\alpha/(1-\alpha)^n = [A \exp(-E_a/RT)/\beta]dT \quad (9)$$

A Equação (9) pode ainda ser derivada em relação a  $T$  e depois igualada a zero. Deste modo, tem-se a seguinte expressão:

$$d[\ln(\beta/T_m^2)]/d(1/T_m) = -E_a/R \quad (10)$$

Onde  $\beta$  é a razão de aquecimento em  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,  $T_m$  é a temperatura absoluta de decomposição máxima obtida pelo pico na curva de DTG,  $E_a$  é a energia de ativação em  $\text{J.mol}^{-1}$  e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). A energia de ativação pode ser calculada pela inclinação da reta resultante do gráfico de  $\ln(\beta/T_m^2)$  versus  $1/T_m$  (Figura 9).



**Figura 9.** Gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para cada evento de decomposição (método de Kissinger).

### 2.2.5.3. Método Integral de Flynn-Wall-Ozawa<sup>(30,31,34,35)</sup>

O método Flynn-Wall-Ozawa também se baseia no modelo isoconversional: a uma dada conversão o mecanismo de reação é o mesmo, independente da temperatura em que ocorre. Na determinação de parâmetros cinéticos, taxas de aquecimento constantes são utilizadas na análise termogravimétrica. Desta forma, é necessário determinar a temperatura em que se verifica uma dada conversão em condições experimentais nas diferentes taxas de aquecimento. O método requer no mínimo três ou mais determinações a diferentes taxas de aquecimento, usualmente entre  $0,5$  e  $50 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

O estudo cinético consiste na determinação da fração decomposta, ou fator de conversão ( $\alpha$ ) em processos que a temperatura varia linearmente com o tempo. De modo geral a taxa da reação  $d\alpha/dt$  pode ser descrita em função da reação:

$$d\alpha/dt = k(T) f(\alpha) \quad (11)$$

Onde  $f(\alpha)$  é modelo de reação e  $T$  é a temperatura.

Considerando a equação de Arrhenius, onde  $k(T) = A \exp(-E_a/RT)$  e substituindo o valor de  $k$  na equação 11, tem-se a equação:

$$d\alpha/dt = A \exp f(\alpha)(-E_a/RT) \quad (12)$$

Onde  $A$  é o fator pre-exponencial,  $f(\alpha)$  é uma função do grau de conversão do modelo da reação,  $T$  é a temperatura,  $E_a$  é a energia de ativação,  $t$  é o tempo e  $R$  é a constante universal dos gases.

Tratando-se da degradação de polímero, assume-se que a taxa de conversão é proporcional à concentração do material que ainda não foi decomposto como descrito na equação 8, e a equação 12 é apresentada como:

$$d\alpha/dt = A \exp (1-\alpha)^n (-E_a/RT) \quad (13)$$

Sob condições não isotermicas, e a uma taxa de aquecimento ( $\beta$ ) que é igual a  $dT/dt$ , utiliza-se a equação 14 para calcular a energia de ativação.

$$d\alpha/dT = d\alpha/dt (1/\beta) = A \exp / \beta f(\alpha) T^n e^{(-E_a/RT)} \quad (14)$$

Onde os termos têm os mesmos significados já descritos:  $t$  é o tempo,  $A \exp$  é o fator pré-exponencial ( $\text{seg}^{-1}$ ),  $E_a$  é a energia de ativação ( $\text{J/mol}$ ),  $R$  é a constante dos gases ( $8,314 \text{ J/mol K}$ ),  $n$  é a ordem de reação e  $\alpha$  é o fator de conversão definido como a atual perda de massa sobre a perda de massa total durante o processo de decomposição térmica<sup>(38)</sup>.

Considerando a aproximação de Doyle <sup>(39)</sup> e a forma logarítmica da expressão 14 obtém-se a equação linear de Ozawa-Flynn-Wall<sup>(30,31)</sup>

$$\log \beta = \log A \exp E_a / g(\alpha) R - 2,315 - 0,4567 (E_a / RT) \quad (15)$$

Para pequenos intervalos e considerando a mesma extensão de reação em uma série de experimentos em taxas de aquecimentos diferentes:

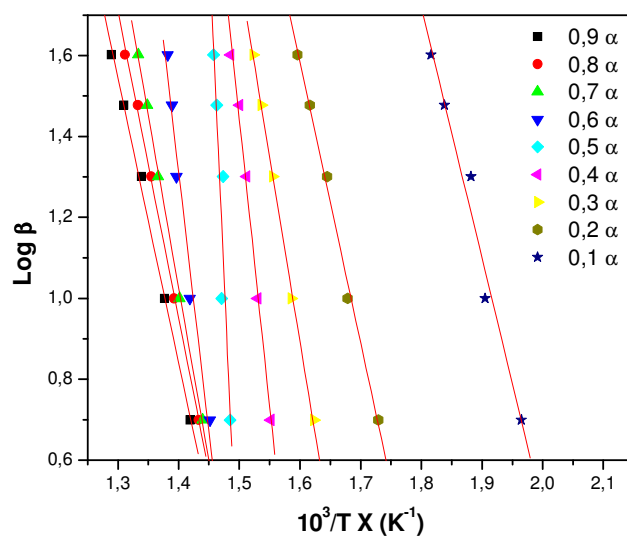
$$E_a = [-R/0,4567] \cdot [d \log \beta / d (1/T)] \approx -2,19 R [\log \beta / (1/T)] \quad (16)$$

Assim, o cálculo de energia de ativação a um determinado fator de conversão é relativamente simples e pode ser feito a partir do coeficiente angular das retas obtidas em gráficos de  $\log \beta$  em função  $1/T$  (Figura 10). A extrapolação dessa reta também fornece o fator pré-exponencial  $A$ .

O valor da energia de ativação, em alguns casos, independe da ordem de reação em cada etapa da decomposição se as seguintes precauções forem tomadas<sup>(40)</sup>:

- A) As etapas de decomposição térmica não podem apresentar variações com o aumento da velocidade de aquecimento.
- B) O gráfico de  $\log \beta$  *versus*  $1/T$  a um grau de conversão constante deve apresentar boa linearidade.





**Figura 10.** Gráfico de  $\log \beta$  versus  $1/T$  para um grau de conversão constante (método de Flynn-Wall-Ozawa).

O método de Flynn-Wall-Ozawa, o método de expansão de Friedman e o método de expansão de Kissinger-Akahira-Sunose são métodos de isoconversões usados para estimar energia de ativação. O sucesso da aplicação desses métodos deve-se a expressão aproximada de Arrhenius<sup>(32,41)</sup>.

A energia de ativação calculada pelo método de Flynn-Wall-Ozawa neste trabalho é uma aproximação do método, não deixando de observar que o próprio método de Flynn-Wall-Ozawa se utiliza de aproximações da equação de Arrhenius.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. Os componentes do primer

**3.1.1. Resina Epóxida 65%:** A resina epóxida utilizada no preparo dos primers é de natureza química Éter Diglicidil de Bisfenol A, com boa solubilidade em solventes orgânicos e massa equivalente em epóxi de 875 a 955. A Figura 9 apresenta a estrutura da resina epoxídica (DGEBA).

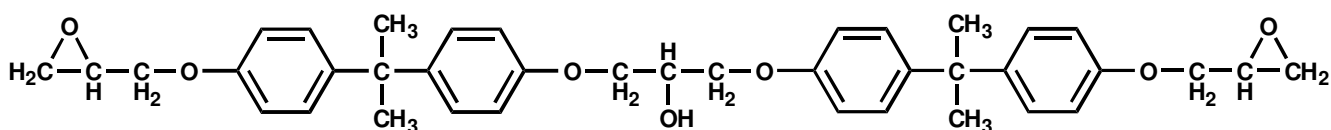


Figura 9. Estrutura da resina epoxídica<sup>(40)</sup> (éter diglicidil de bisfenol A)

**3.1.2. Solução de Poliaminoamida 45,5 % (Versamid 125):** Trata-se de um agente reticulador de resina epoxídica. Este agente reticulador é uma mistura de aminas e amidas e possui boa solubilidade em solventes orgânicos. A Figura 10 mostra a estrutura química destes agentes de cura.

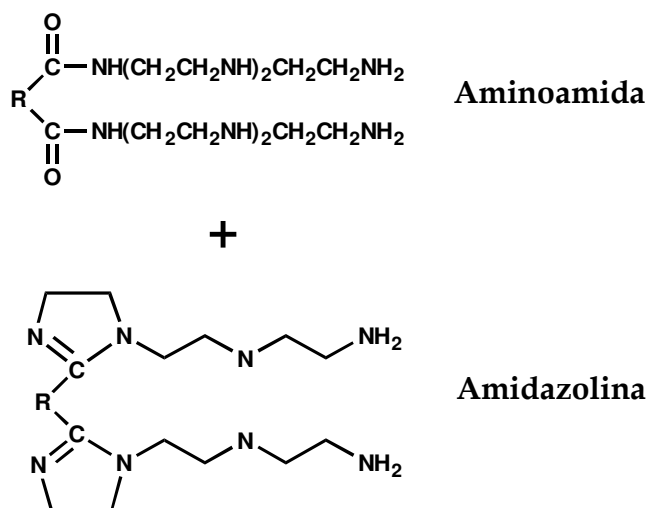


Figura 10. Estrutura do agente reticulador (poliaminoamida)<sup>(41)</sup>

**3.1.3. Agalmatolito:** Associação mineralógica de minerais do grupo dos aluminosilicatos, pirofilita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) e muscovita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), com partículas lamelares e ultramicronizadas de  $\pm 5 \mu\text{m}$ . O agalmatolito foi usado em substituição ao óxido de titânio (pigmento inerte) na composição da tinta, conferindo um bom poder de cobertura da superfície, fosqueamento, enchimento, boa ação tixotrópica e uma moderada proteção por barreira à corrosão, pois suas partículas lamelares se distribuem uniformemente na resina da tinta dificultando o avanço de agentes agressores à superfície<sup>(42)</sup>.

**3.1.4. Pigmento Cromato de Zinco:** Pigmento anticorrosivo, parcialmente solúvel em água, de composição  $4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que protege a superfície metálica por inibição anódica e por formação de uma camada microscópica na interfase da película-substrato. O uso deste pigmento é limitado e já está em desuso em alguns lugares como na Europa devido à sua toxicidade<sup>(43)</sup>.

**3.1.5. Pigmento Sílica/Ca:** Pigmento proveniente de uma reação entre os grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ) presentes na superfície da sílica gel e íons cálcio em solução, resultando na fórmula  $\text{CaO} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , onde  $x \sim 7.5$  e  $n \sim 5$ <sup>(44)</sup>. Nome comercial: Shieldex AC5 e o seu fabricante é W. R. Grace & Co. KG. Tal pigmento protege o substrato por trocas de cátions, ou seja, capturação dos cátions da espécie agressiva pela sílica e liberação de cátions de cálcio, que por sua vez migram para a interface metal-filme formando uma película de espessura que varia de 25 a 60 Å, dependendo da severidade do meio corrosivo<sup>(45)</sup>. Pigmentos à base de sílica tem sido bastante usado como inibidor de corrosão<sup>(46, 47)</sup> e vem substituindo os cromatos<sup>(48)</sup>.

Os componentes citados acima foram gentilmente fornecidos pela Akzo Nobel International S.A., empresa que preparou as tintas em estudo.

### 3.2. Formulação dos primers com diversos pigmentos

As proporções para a formulação dos primers são mostradas na Tabela 3.

**Tabela 3. Composição das tintas (misturas A e B), em % por peso**

Classificação dos componentes	Composição	Tinta - Primer (%/peso)			
		Sílica/Ca (PS/Ca)	Cromato de Zinco (PCZ)	Verniz/Agal.(Vz/A)	Verniz (Vz)
<b>Resina (pré-polímero)</b>	Sol. de resina a 65%	28,869	27,007	27,965	67,970
<b>Aditivos</b>	Ag. Nivelante	0,195	0,183	0,188	0,459
	Ag. Umectante	0,258	0,242	0,249	0,607
<b>Solventes</b>	N-Butanol	7,313	7,628	7,307	4,102
	Xilol	16,914	16,636	16,900	9,664
	Dowanol PMA	0,486	0,217	0,491	0,332
	Dowanol PM	-	-	-	0,371
<b>Pigmentos Ativos</b>	Cromato de zinco		11,156		
	Sílica/Ca	6,545	-	-	-
	Oxido de ferro verm.	5,939	-	-	-
<b>Pigmentos Inerte</b>	Agalmatolito	19,219	21,799	30,213	-
	Barita		6,055		-
	Ag. Tixotrófico	2,535	2,540	2,457	-
<b>Ag. de Cura (reticulador)</b>	Sol. De poliamida a 45%	6,989	6,537	6,769	16,455
<b>Tinta Final</b>	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
<b>Teor de Sólido</b>	<b>Película</b>	<b>61,2</b>	<b>62,4</b>	<b>62</b>	<b>-</b>

Os componentes A (Resina epoxídica, aditivos, solventes e pigmentos) e B (Agente de Cura) foram misturados e, após um tempo de indução de 20 minutos, a tinta foi espalhada sobre um filme de acetato com o auxílio de um extensor, com uma espessura molhada de ~ 300 µm. A espessura obtida após um mês de secagem foi de ~ 120 µm.

### **3.3. Estudo da degradação**

#### **3.3.1. Análise térmica**

As análises térmicas dos primers secos, dos pigmentos e do verniz (base da tinta sem pigmento) foram feitas utilizando-se um equipamento SHIMADZU TGA-50, cadinho de platina, atmosfera de ar sintético e nitrogênio analítico em fluxo de 50 cm<sup>3</sup>/min, nas seguintes taxas de aquecimentos: 5, 10, 20, 30, e 40°C/min.

#### **3.3.2. Energia de ativação**

Para a obtenção dos parâmetros cinéticos foram calculados o IPDT<sup>(32)</sup> e a energia de ativação pelos métodos de Flynn-Wall-Ozawa<sup>(29,30)</sup> e de Kissinger<sup>(25)</sup>.

### **3.4. Imersão em ácido clorídrico<sup>(50)</sup>**

As amostras foram submetidas a imersão por trinta dias em ácido clorídrico nas seguintes concentrações:  $3,7 \cdot 10^{-5}$ ,  $0,76 \cdot 10^{-2}$ , 0,15 e 6,0M com objetivo de estudar a resistência destas tintas em ambientes marítimos, industriais e reservatórios de resíduos. Após trinta dias, estas tintas foram estudadas por análise térmica em atmosfera de ar sintético.

### **3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As micrografias foram obtidas através de um equipamento de Microscopia Eletrônica de Varredura da Phillips XL30, acoplado ao Sistema de ligação 3.34 Série 300 com detector de Si(Li). As amostras foram carregadas através de depósito de grafite.

### **3.6. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho**

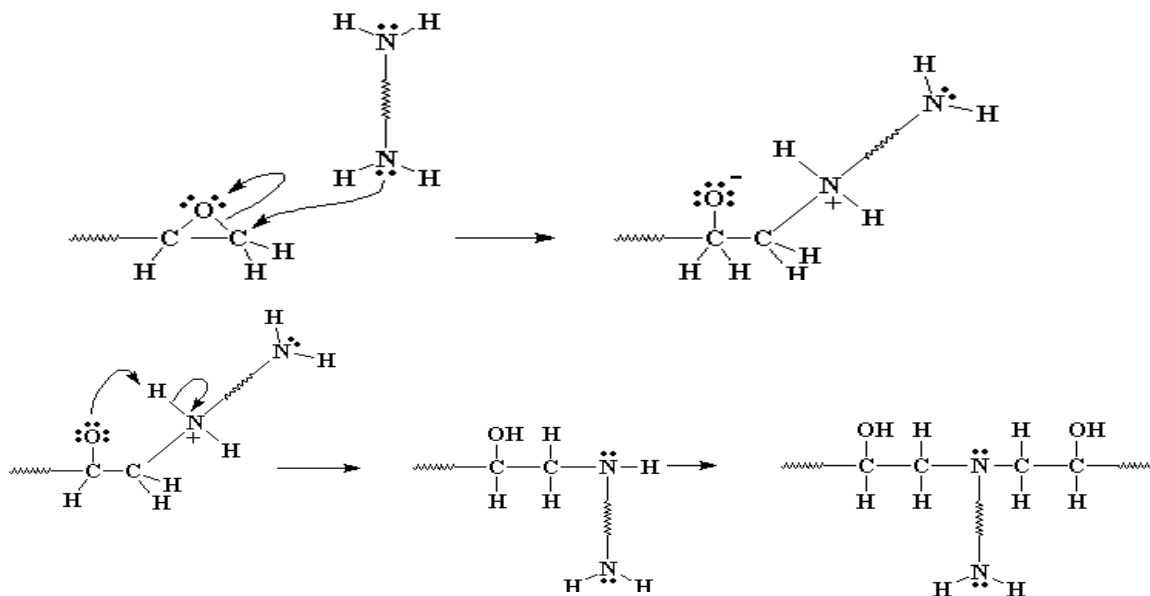
Os espectros de absorção na região do Infravermelho foram obtidos em equipamento SHIMADZU FT IR-8500, em pastilha de KBr para os primers e em filme para o verniz.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

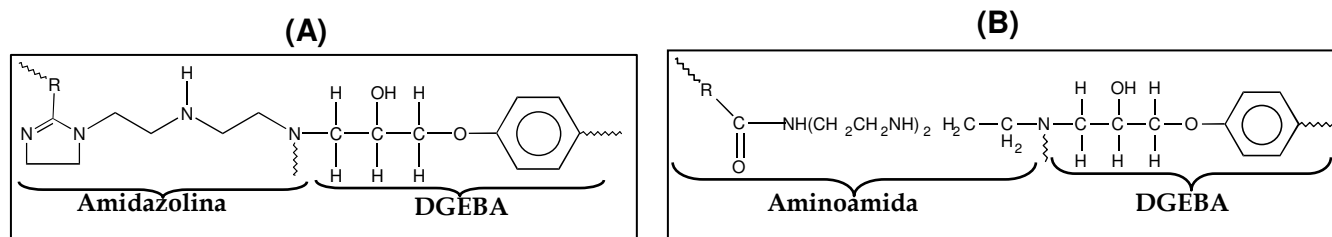
### 4.1. Reação de polimerização da resina com o agente de cura

A reação de polimerização da resina epoxídica com o agente de cura no processo de secagem da tinta é mostrada de modo simplificado na Figura 11, onde uma diamina é usada em substituição a poliaminoamida para melhor entendimento da reação e formação da rede polimérica.

A reação de polimerização se dá através dos sítios ativos da resina, anel epóxido, e pelo nitrogênio da amida. O resultado da reação é uma imensa rede bastante resistente ao vapor d'água (Figura 12 A e B).



**Figura 11.** Mecanismo de reação da resina com o agente de cura<sup>(51)</sup>.



**Figura 12.** Resina curada<sup>(52)</sup>: A) Com Amidazolina, B) Com Amidoamida

## 4.2. Estudo da Interação do Verniz contendo Agalmatolito

### 4.2.1. Análise por FTIR sem aquecimento

Os espectros obtidos para o verniz (Vz) e verniz com agalmatolito (Vz/A) estão apresentados na Figura 13.

As atribuições das bandas do verniz (Figura 13A) estão apresentadas na Tabela 4, com indicação da origem da resina (DGEBA) ou do agente de cura (Versamid 125). Estranha-se o não aparecimento de banda próximo a  $1650\text{ cm}^{-1}$ , atribuída a  $\nu\text{ C=O}$ , e sim em  $1732\text{ cm}^{-1}$  característico de amidas cíclicas. Bandas relacionadas ao grupamento  $\text{NH}_2$  podem estar presentes, oriundas do resíduo do agente de cura.

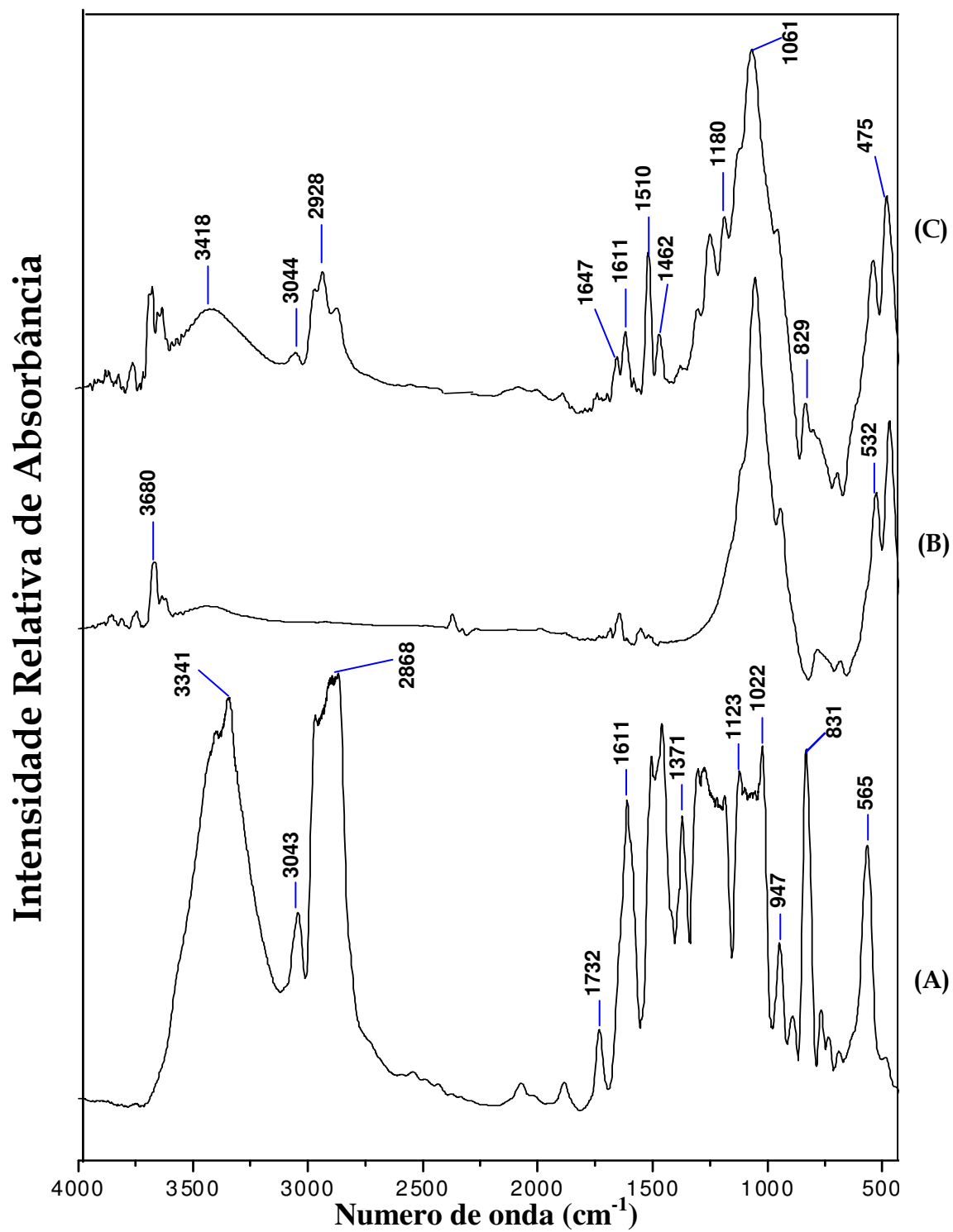
No espectro da Figura 13 B observa-se bandas na região de  $948$  a  $1121\text{ cm}^{-1}$  atribuídas a  $\nu\text{ Si-O}$  ou  $\nu\text{ Si-O-Si}$ . A banda de pouca intensidade em  $3680\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de impureza de composto orgâno-silício provavelmente atribuídas a  $\nu\text{ Si(CH}_3\text{)}$ .

O espectro da Figura 13C apresenta algumas variações com relação aos anteriores (verniz e agalmatolito), indicando que ele não é a simples soma dos espectros 13A e 13B. As variações são:

- A) Mudança no perfil das bandas de  $3400\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$ , indicando possível interação do agalmatolito com os grupos OH ou NH do verniz.
- B) Aparecimento ou intensificação de bandas em  $1647\text{ cm}^{-1}$ , podendo indicar interação do agalmatolito com  $\text{C=O}$  dos grupos amida do verniz.

As atribuições das bandas do verniz contendo agalmatolito estão na Tabela 5.





**Figura 13.** Espectros na região do infravermelho para: A) Vz em filme, B) Agalmatolito em pastilha de KBr, C) Vz/A em pastilha de KBr.

As absorções características do verniz e verniz+agalmatolito estão listadas nas Tabelas 4 e 5.

**Tabela 4. Frequências e atribuições para Verniz (resina curada)**<sup>(36, 52, 53, 54)</sup>

Nº de onda (cm <sup>-1</sup> )		Modo Vibracional	Origem
Este trabalho	Referência		
3440	3427	v (OH), ligação de hidrogenio	DGEBA
3341	3289	v (NH), v (OH)	Versamid 125
3044	2919	v ( $\phi$ -H)	DGEBA, Versamid 125
2961-2928	2963-2853	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )	DGEBA, Versamid125
1732	1651	v C=O amida I	Versamid 125
1611-1506	1611-1509	v ( $\phi$ )	DGEBA
1460	1456	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>3</sub> )	Versamid125
1371	1362	$\delta_s$ (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )	DGEBA, Versamid 125
1300	1299	v (C-N)	Versamid 125
1188	1188	v ( $\phi$ -C - CH <sub>3</sub> )	DGEBA
1123	1109	v (COH, COC)	DGEBA
1022	1041	v ( $\phi$ -O - C)	DGEBA
947	950	v (C-N-C), $\delta$ (C-C de ciclo hexano)	DGEBA, Versamid 125
889-831	881-829	$\delta$ ( $\phi$ -H)	DGEBA
737	722	$\omega$ (NH), $\rho$ (CH <sub>2</sub> )	Versamid 125

**Tabela 5. Frequências e atribuições para Verniz+ Agalmatolito**<sup>(36,52, 53, 54, 55)</sup>

Nº de Onda (cm <sup>-1</sup> )		Modo Vibracional	Origem
Este trabalho	Referência		
3680	3686	v (OH - Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )	Agalmatolito
3418	3289-3427	v(NH), v(OH), ligação de hidrogênio	DGEBA, Versamid125
3044	2919	v ( $\phi$ -H)	DGEBA, Versamid125
2961-2928	2963-2853	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )	DGEBA, Versamid125
1732-1647	1651-1645	v C=O amida I, $\delta$ NH <sub>2</sub>	Versamid125
1611	1611	v ( $\phi$ )	DGEBA
1552	1557	$\delta$ (C - N), v (NH de amida II), C=N	Versamid125
1510	1509	v ( $\phi$ )	DGEBA
1462-1371	1456-1362	$\delta$ (CH <sub>2</sub> ), $\delta$ (CH <sub>3</sub> )	DGEBA, Versamid125
1296	1299	v (C-N)	Versamid125
1244	1138	v ( $\phi$ -O)	DGEBA
1180	1188	v ( $\phi$ -C - CH <sub>3</sub> )	DGEBA
1121	1109	v (COH, COC)	DGEBA, Agalmatolito
1060	1100-1000	v (Si - O)	Agalmatolito
949	950	v (C-N-C), $\delta$ (C-C de ciclo hexano),	DGEBA, Versamid 125
829	829	$\delta$ ( $\phi$ -H), $\delta$ (Si - H)	DGEBA
769	770-720	$\omega$ (NH <sub>2</sub> , NH), $\rho$ (CH <sub>2</sub> ), (CO - O - Si -)	Versamid125, Agalmatolito
689-534	900-500	$\delta$ (Si-C)	Agalmatolito
474	-	Não Identificado	Agalmatolito

### 4.2.2. Análise Térmica

A verificação da existência de interação verniz-agalmatolito foi também realizada por análise térmica. Curvas de TG e DTG foram obtidas para os sistemas verniz, agalmatolito e verniz contendo agalmatolito (Figuras 14A, B e C). Com base nas curvas do verniz e do agalmatolito foi construída a curva teórica do verniz com agalmatolito.

A Tabela 6 registra os parâmetros (Temperaturas de pico e resíduo final a 700°C) do verniz, agalmatolito, verniz com agalmatolito (experimental e teórico).

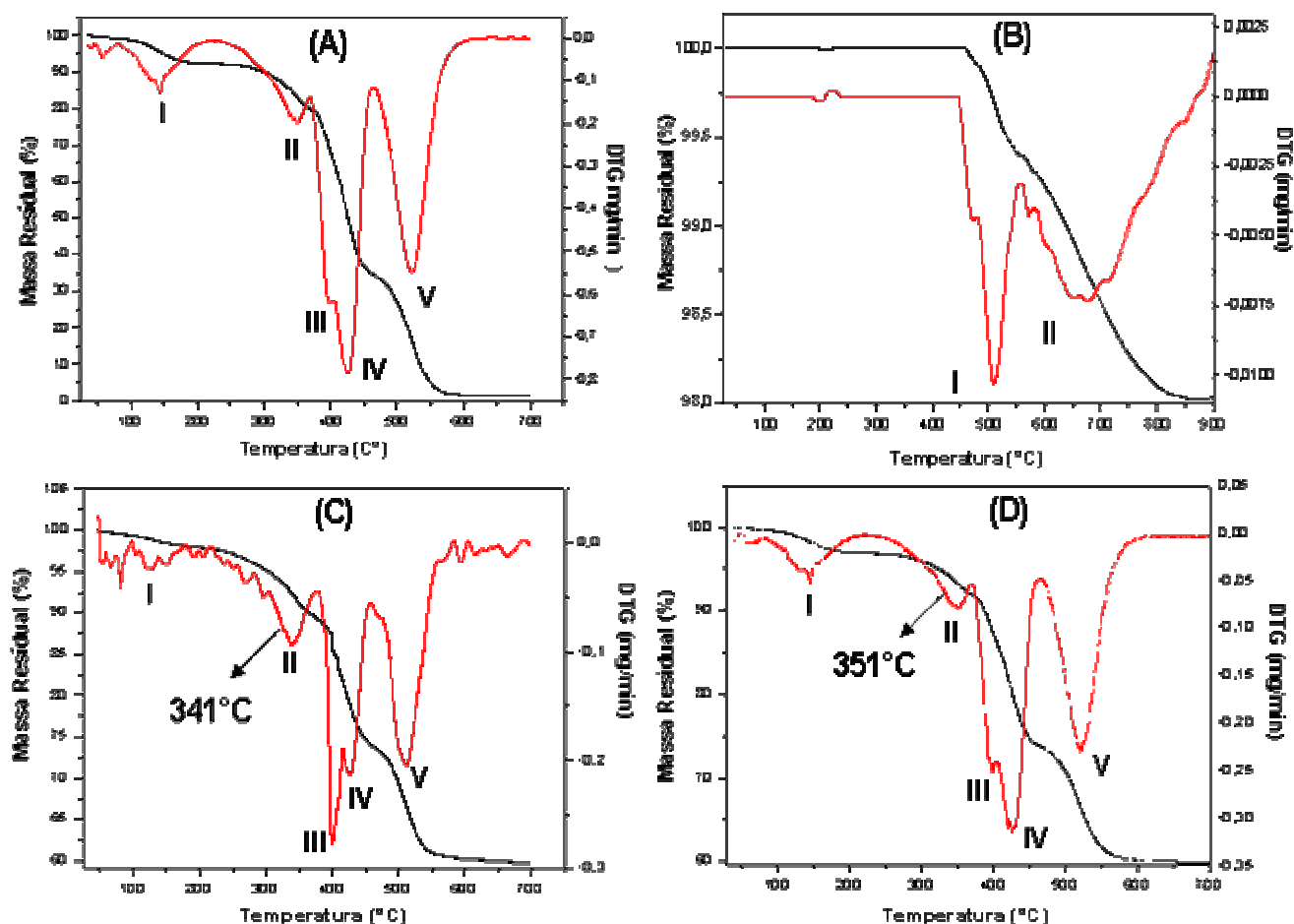
**Tabela 6. Parâmetros termogravimétricos do verniz e verniz com agalmatolito (experimental e teórico), 5°C/min em ar sintético.**

Parâmetros	Vz	Vz/A (exp.)	Vz/A (teór.)
T <sub>pico 2</sub> (°C)	352	340	351
T <sub>pico 3</sub> (°C)	398	400	399
T <sub>pico 4</sub> (°C)	428	427	428
T <sub>pico 5</sub> (°C)	523	511	522
Resíduo em 700°C (%)	0,0	60	60

Segundo Kacarevic-Popovic<sup>(56)</sup> e Rose<sup>(57)</sup>, alguns eventos térmicos apresentam similaridade em todas as resinas do tipo epóxi, os quais são descritos a seguir: O primeiro evento é referente à desidratação do material, o segundo e o terceiro eventos são referentes à eliminação de grupos alquila superficiais, cisão de ligações ésteres e outras ligações mais fracas e o ultimo evento refere-se à combustão de anéis aromáticos do polímero, ou seja, a reação termoxidativa.

Observa-se na Figura 14B que o pigmento agalmatolito apresenta boa resistência térmica até 500°C. Após esta temperatura o pigmento se decompõe em dois eventos. O evento I (511°C) e o evento II (677°C) correspondem à perda de água estrutural<sup>(58)</sup>.

Cinco eventos de decomposição foram observados para as amostras de verniz (Vz) e verniz com agalmatolito (Vz/A), Figuras 14A e 14C. O evento I refere-se à perda de água e/ou outros solventes oriundos do processo de polimerização/cura, não sendo considerado como etapa de decomposição da tinta. Os eventos do Vz/A encontram-se reduzidos, devido à presença do pigmento agalmatolito (aluminossilicato). Observa-se que no Vz o evento III (398°C) é menos intenso que o evento IV (428°C) e no Vz/A este comportamento é invertido. O evento I (511°C) do pigmento agalmatolito (Figura 14-B) encontra-se somado ao evento V (523°C) do verniz e pode ser verificado pela presença de um pequeno ombro no evento V (511°C) do Vz /A.



**Figura 14.** Curva termogravimétrica (TG e DTG) em ar sintético para: A) Vz; B) pigmento agalmatolito, C) Vz/A experimental e D) Vz/A teórico.

Comparando os termogramas do Vz/A experimental (Figuras 14C) com o Vz/A teórico (Figura 14D) observa-se que:

- A) O evento e II na curva experimental, referente à desidratação da resina seguida de eliminação de grupos alquilas e cisão de ligações ésteres, é deslocado para menor temperatura ( $\sim 10^{\circ}\text{C}$ ) do esperado pela simples adição das curvas. Isto é indicativo de que a presença do agalmatolito interfere neste processo, provavelmente devido à interação com o grupamento OH, que são liberados na forma de  $\text{H}_2\text{O}$  neste evento. Esta constatação reforça a observação feita por FT-IR de mudança no perfil da banda de OH.
- B) Inversão das intensidades dos eventos III e IV observada no Vz/A experimental em relação ao Vz e ao Vz/A teórico.

Tais mudanças são indicativas de interação do verniz com o pigmento agalmatolito. Deve-se ressaltar que a interação resina/pigmento não é esperada já que, o pigmento deveria estar somente disperso na resina<sup>(13)</sup>.

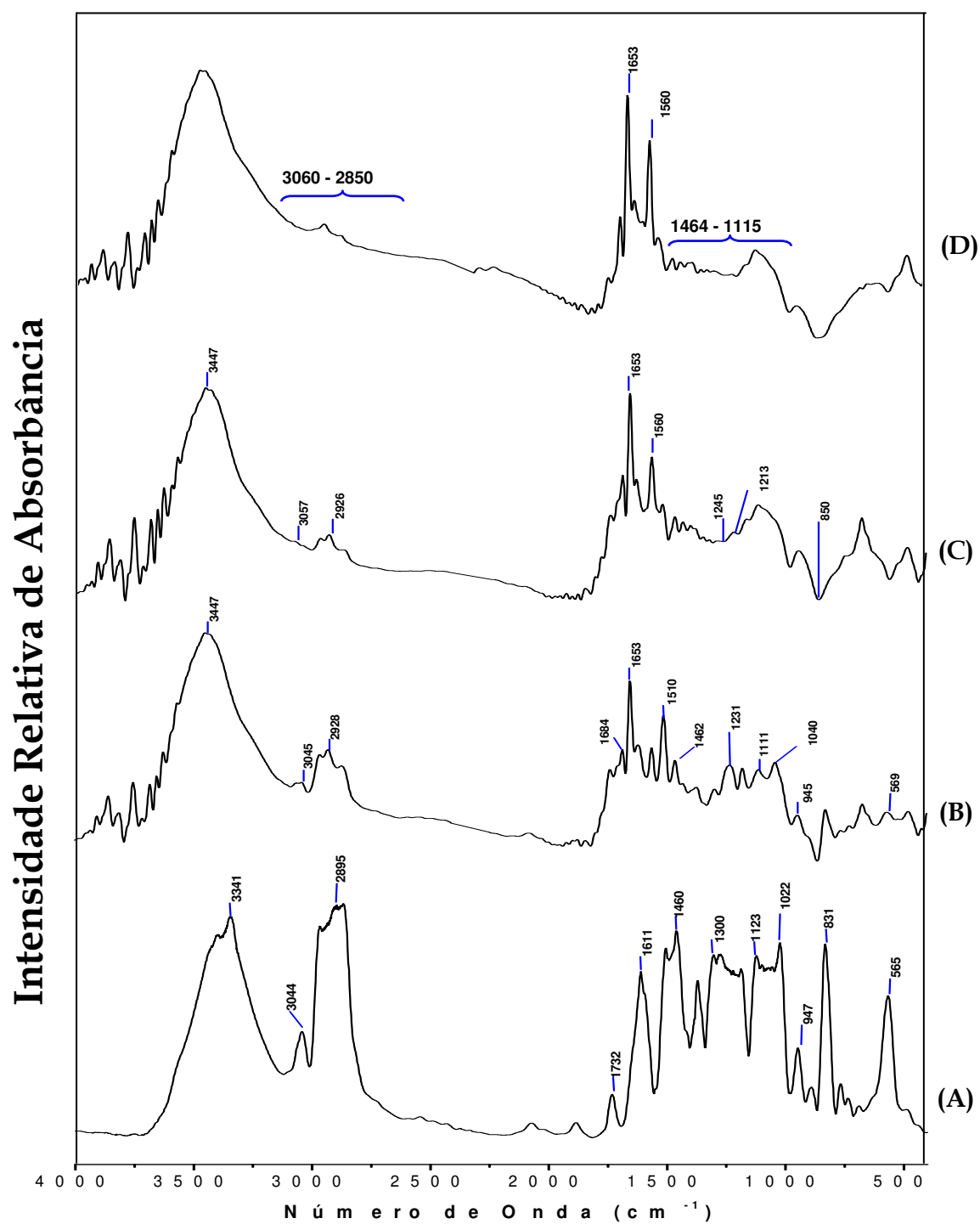
#### **4.2.3. Análise por FTIR com aquecimento**

Os revestimentos epoxídicos possuem mecanismo de decomposição térmica bastante complexo devido ao grande número de variáveis que interferem diretamente em sua composição como, por exemplo, o tipo de agente de cura utilizado.

Para melhor entender o mecanismo de decomposição térmica do Vz e Vz/A realizou-se investigações sistemáticas dos resíduos obtidos após aquecimento, por espectroscopia na região do infravermelho. As temperaturas utilizadas para obtenção dos resíduos foram respectivamente,  $350^{\circ}\text{C}$  (eventos II),  $450^{\circ}\text{C}$  (eventos III e IV) e  $600^{\circ}\text{C}$  (evento V).

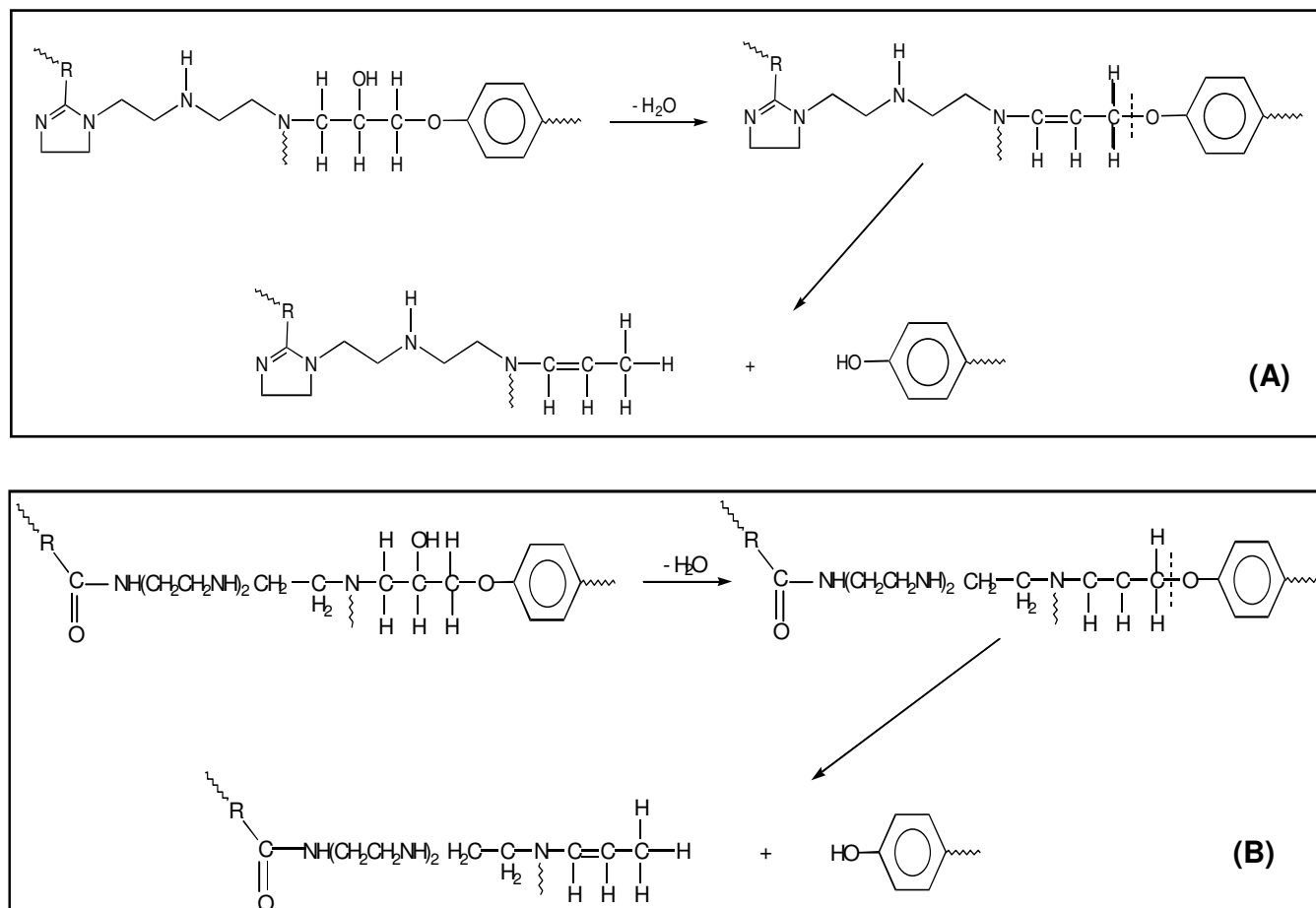
#### 4.2.3.1. Verniz

Comparando o espectro do Vz sem aquecimento (Figura 15A) com o espectro do Vz depois de aquecido a 350°C (Figura 15B), que corresponde a primeira etapa de decomposição térmica (evento II), observa-se redução das bandas em 2868-2964  $\text{cm}^{-1}$ , de C-H de alcanos, e da banda em 1122  $\text{cm}^{-1}$  de C-O-H de álcool e crescimento da banda 1653  $\text{cm}^{-1}$  de C=C. Tais mudanças promovem seqüencialmente a cisão da ligação C-O-C de éster, com conseqüente redução da banda em 1022  $\text{cm}^{-1}$ . Estas modificações no Vz aquecido a 350°C levam a crer que o mesmo sofre desidratação, embora a banda de deformação na região de 3390 a 3446  $\text{cm}^{-1}$ , referente a O-H, não tenha sofrido mudanças significativas, provavelmente por estar sobreposta com a banda de N-H proveniente da cura da resina epoxídica (Figura 15B).



**Figura 15.** Espectros na região do infravermelho para: A) Vz em filme; resíduos do Vz com aquecimento em: B) 350°C; C) 450°C e D) 600°C em pastilha de KBr.

O possível mecanismo da primeira etapa do Vz, baseado em Levchik<sup>(52)</sup>, está apresentado na Figura 16 A e B.



**Figura 16.** Mecanismo da desidratação do Vz (1ª etapa de degradação térmica), A) Desidratação da porção Amidazolina e B) Desidratação da porção amidoamida<sup>(52)</sup>.

Na segunda etapa de decomposição térmica do Vz (eventos III e IV), evidenciada pelo espectro C da Figura 15, verifica-se o desaparecimento das bandas em  $3045\text{ cm}^{-1}$  e  $827\text{ cm}^{-1}$  correspondentes, respectivamente, à deformação axial e angular de C-H de aromático, indicando prováveis cisões do anel aromático<sup>(45)</sup> ou aumento da substituição do anel benzênico<sup>(52)</sup>. A cisão do anel aromático pode ser reforçada pelo aumento da banda de C=C em  $1653\text{ cm}^{-1}$  e diminuição da banda em  $1506\text{--}1523\text{ cm}^{-1}$ , referente a fenil. Deve-se ressaltar também que ainda nesta etapa de



decomposição as banda de C-H de alcanos na região de 2868-2964  $\text{cm}^{-1}$  continuam diminuindo e que as bandas nas regiões de 1230-1231  $\text{cm}^{-1}$ , referente à ligação C-O, e 1371-1381  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes a C-C, desaparecem completamente.

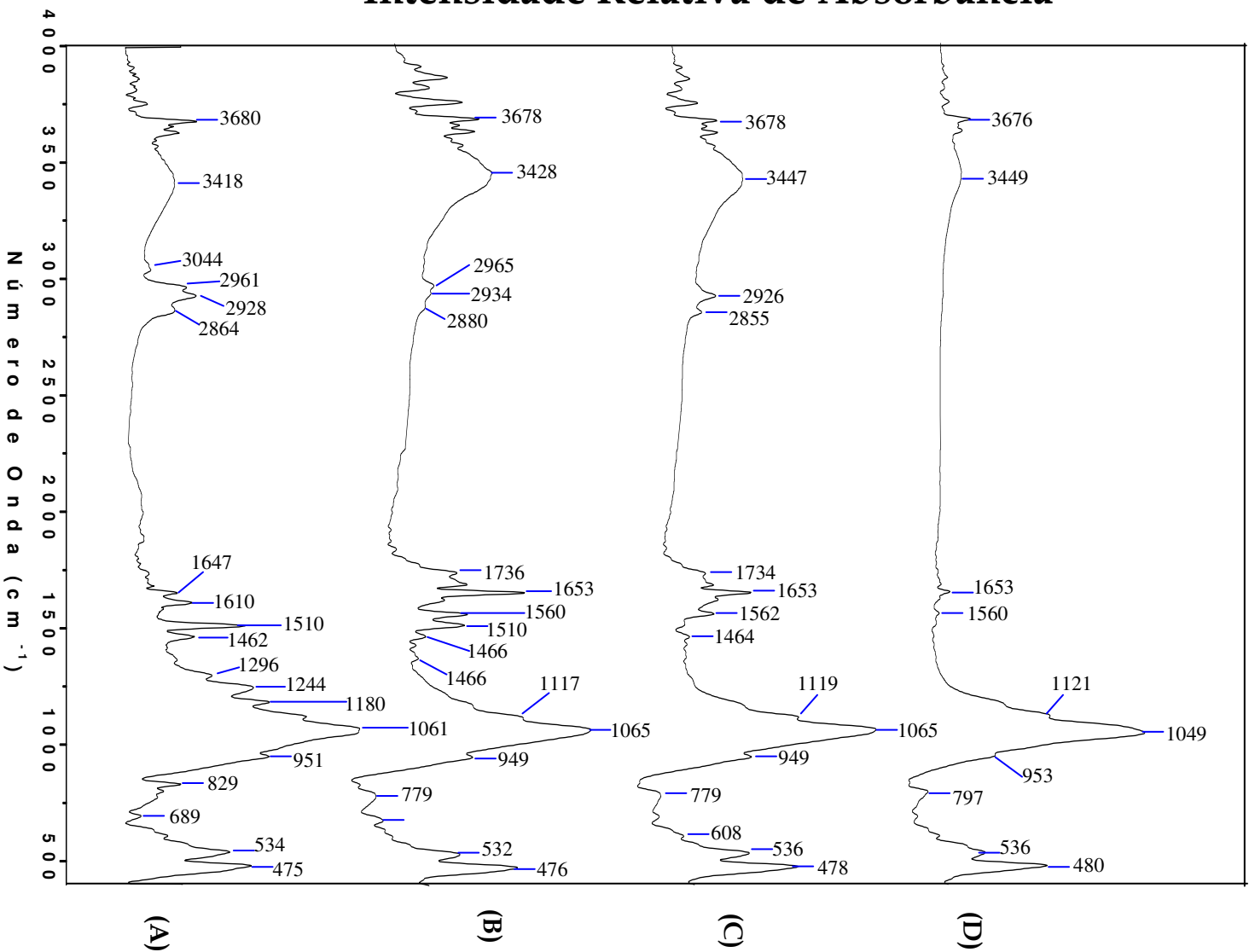
Na terceira e ultima etapa de decomposição (evento V) (Figura 15-D) observa-se que há degradação acentuada do Vz, já que a maioria das bandas sofre redução ou até mesmo desaparecimento por completo, com exceção da banda de C=C em 1653  $\text{cm}^{-1}$  que tem um aumento da sua intensidade.

#### 4.2.3.2. Verniz Contendo Agalmatolito

Na primeira etapa de decomposição térmica do Vz em presença do agalmatolito (Vz/A) (Figura 17B), onde a amostra foi aquecida a 350°C, verifica-se redução das bandas em 2855-2961  $\text{cm}^{-1}$  de C-H de alcanos e crescimento da banda em 1653  $\text{cm}^{-1}$  de C=C, semelhante ao observado para o Vz na primeira etapa de decomposição (Figura 15B). A formação da dupla ligação pode estar associada à desidratação da resina, como observado para o Vz, apesar da banda referente à C-O-C em 1120  $\text{cm}^{-1}$  não apresentar significativa mudança, pois a mesma encontra-se sobreposta a banda de Si-O-C- do agalmatolito.

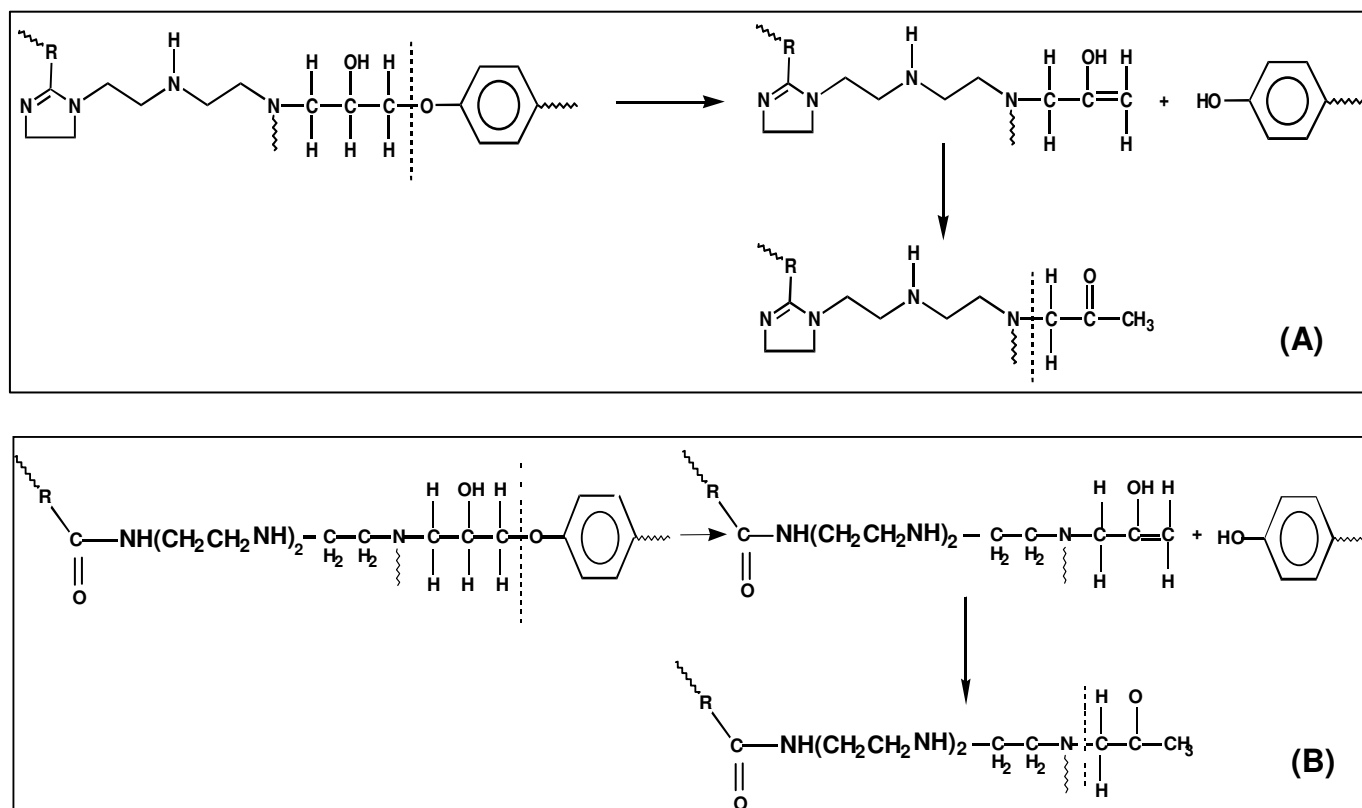
Observa-se também na primeira etapa de decomposição térmica do Vz/A o aparecimento da banda em 1560  $\text{cm}^{-1}$ , referente à deformação angular de N-H, redução da banda em 1180  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento  $\phi$ -C-CH<sub>3</sub>, e desaparecimento das bandas em 1244  $\text{cm}^{-1}$ , de  $\phi$ -O, e em 1296  $\text{cm}^{-1}$  de C-N, indicando cisão destas ligações. Deve-se ressaltar que o desaparecimento da banda de C-N em 1296  $\text{cm}^{-1}$  e o crescimento da banda de NH em 1560  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à cisão da ligação C-N seguida de formação da ligação N-H, sugerindo provável restauração do agente de cura. Tal recuperação já foi previsto por Levchik e col<sup>(52)</sup>.

## Intensidade Relativa de Absorvância



**Figura 17.** Espectros na região do infravermelho para: A) Vz/A; resíduos do Vz/A com aquecimento em: B) 350°C, C) 450°C e D) 600°C em pastilha de KBr

Na segunda etapa de decomposição térmica do Vz/A (aquecimento a 450°C), espectro da Figura 17, ocorre um nítido desaparecimento da banda em 1512 cm<sup>-1</sup> que, associado com a diminuição da banda em 1653 cm<sup>-1</sup>, referente à C=C, indica degradação de anéis aromáticos.



**Figura 18.** Mecanismo de degradação térmica do Vz/A (2ª etapa de degradação térmica), A) Amidazolina e B) amidoamida<sup>(52)</sup>.

O espectro da Figura 17D mostra as modificações nas frequências do Vz/A após aquecimento a 600°C (terceira etapa de decomposição térmica). Verifica-se a degradação total da resina curada restando apenas cinzas orgânicas e pigmento agalmatolito, cujo espectro (Figura 13B) se assemelha bastante ao apresentado.

#### 4.2.4. Estudo da estabilidade térmica do Vz e Vz/A

O estudo da estabilidade térmica do Vz e do Vz/A foi realizado pelos métodos de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger em atmosfera oxidante (ar sintético).

As Tabelas 7, 8 e 9 apresentam os valores de energia de ativação encontrados para Vz e Vz/A de acordo com as etapas de decomposição térmica. Primeira etapa, eventos I e II ( $\alpha$  igual a 0,1 e 0,2), segunda etapa, eventos III e IV ( $0,3 < \alpha < 0,6$ ) e terceira etapa, evento V ( $\alpha$  igual a 0,8 e 0,9).

Observa-se na primeira etapa de decomposição (eventos I e II da Figura 14) uma pequena tendência de diminuição de energia de ativação quando o agalmatolito é adicionado ao verniz. Esta diminuição é mais evidenciada nos valores de  $E_a$  calculados pelo método de Kissinger, cuja variação estaria acima do erro experimental. A diminuição da Energia de ativação torna-se ainda mais acentuada, para os eventos III e IV, alcançando o valor de 63 kJ/mol, para os valores determinados pelo método de Kissinger.

Verifica-se, também, que tanto o Vz como o Vz/A possuem máximos de energia na segunda etapa de decomposição térmica provavelmente devido a um rearranjo da cadeia da resina o qual possibilita uma maior resistência térmica nesta etapa. Tal evidencia é melhor observada pelo método de Flynn-Wall-Ozawa onde os maiores valores de energia de ativação encontram-se na região de  $\alpha$  igual 0,5 e 0,6.

**Tabela 7. Energia de ativação para a primeira etapa de decomposição térmica (eventos II).**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	Vz	Vz/A	Vz	Vz/A
0,1	123	122	138	118
0,2	157	141		

**Tabela 8. Energia de ativação para a segunda etapa de decomposição térmica (eventos III e IV).**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	Vz	Vz/A	Vz	Vz/A
0,3	160	160	175	102
0,4	185	178		
0,5	206	193		
0,6	238	228		

**Tabela 9. Energia de ativação para a terceira etapa de decomposição térmica (eventos V).**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	Vz	Vz/A	Vz	Vz/A
0,8	176	197	129	153
0,9	145	141		

Um dos critérios usados para a escolha de uma resina são os parâmetros cinéticos obtidos por análise de TG. A determinação de parâmetros cinéticos através de curvas não-isotérmicas não permite dar preferência a qualquer um dos métodos devido a diversidade nos cálculos<sup>(57)</sup>. Diferentes métodos cinéticos podem conduzir a resultado diferente, como por exemplo, a típica energia de ativação para o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) curado com poliamina que na literatura tem valores que variam de 43-138 kJ.mol<sup>-1</sup> <sup>(59,60)</sup>. Assim, os resultados de energia de ativação obtidos pelos métodos de Kissinger e Flynn-Wall-Ozawa não devem ser comparados, porém no contexto de cada método os resultados são de grande ajuda, não só para escolher uma resina com maior resistência ao calor mais também para selecionar sistemas complexos (Ex. Tintas primers) que possuem uma maior resistência térmica.

## 4.3. Estudo da Interação do Vz/A com pigmento anticorrosivo

### 4.3.1. Análise por FTIR sem aquecimento

#### 4.3.1.1. Verniz com Pigmento Cromato de Zinco (Vz/A/CZ)

Observa-se no espectro da Figura 19C a presença das bandas correspondentes à resina curada e do pigmento agalmatolito, as quais caracterizam o veículo da tinta (Vz/A). Pode-se identificar também no espectro do primer cromato de zinco (Figura 19C), a existência das bandas do pigmento anticorrosivo cromato de zinco (CZ), evidenciado pelas frequências em 949, 889 e 822  $\text{cm}^{-1}$ , as quais correspondem, no espectro do pigmento (Figura 19B), às bandas em 955, 890 e 822  $\text{cm}^{-1}$ . Como não há nenhuma mudança significativa no espectro do verniz contendo o pigmento cromato de zinco, como o aparecimento ou deslocamento de bandas, em comparação ao dos seus componentes isolados (Vz/A e CZ), não se pode afirmar que existe interação entre o pigmento e a resina.

As absorções características do Vz/A/CZ estão listadas na Tabela 10.

**Tabela 10. Frequências e atribuições para o Vz/A/CZ<sup>(36, 52, 53, 54, 55)</sup>**

Nº de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )		Modo Vibracional	Origem
Este trabalho	Referência		
3437	3289-3427	$\nu(\text{NH})$ , $\nu(\text{OH})$ , ligação de hidrogênio	DGEBA, Versamid125, CZ
3046	2919	$\nu(\phi\text{-H})$	DGEBA, Versamid125
2961-2964	2963-2853	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3, \text{CH}_2)$	DGEBA, Versamid125
1651	1645	$\delta \text{NH}_2$	Versamid125
1611-1508	1611-1509	$\nu(\phi)$	DGEBA
1458-1373	1456-1362	$\delta(\text{CH}_2)$ , $\delta(\text{CH}_3)$	DGEBA, Versamid125
1296	1298	$\nu(\phi\text{-N})$	Versamid125
1244	1138	$\nu(\phi\text{-O})$	DGEBA
1180	1188	$\nu(\phi\text{-C} - \text{CH}_3)$	DGEBA
1121	1109	$\nu(\text{COH}, \text{COC})$	DGEBA
1061	1100-1000	$\nu(\text{Si} - \text{O})$	Agalmatolito
949	-	Não identificada	CZ
889	-	Não identificada	CZ
822	829	$\delta(\phi\text{-H})$ , $\delta(\text{Si} - \text{H})$	DGEBA, Agalmatolito, CZ
534	900-500	$\delta(\text{Si-C})$	Agalmatolito
471	-	Não Identificado	Agalmatolito

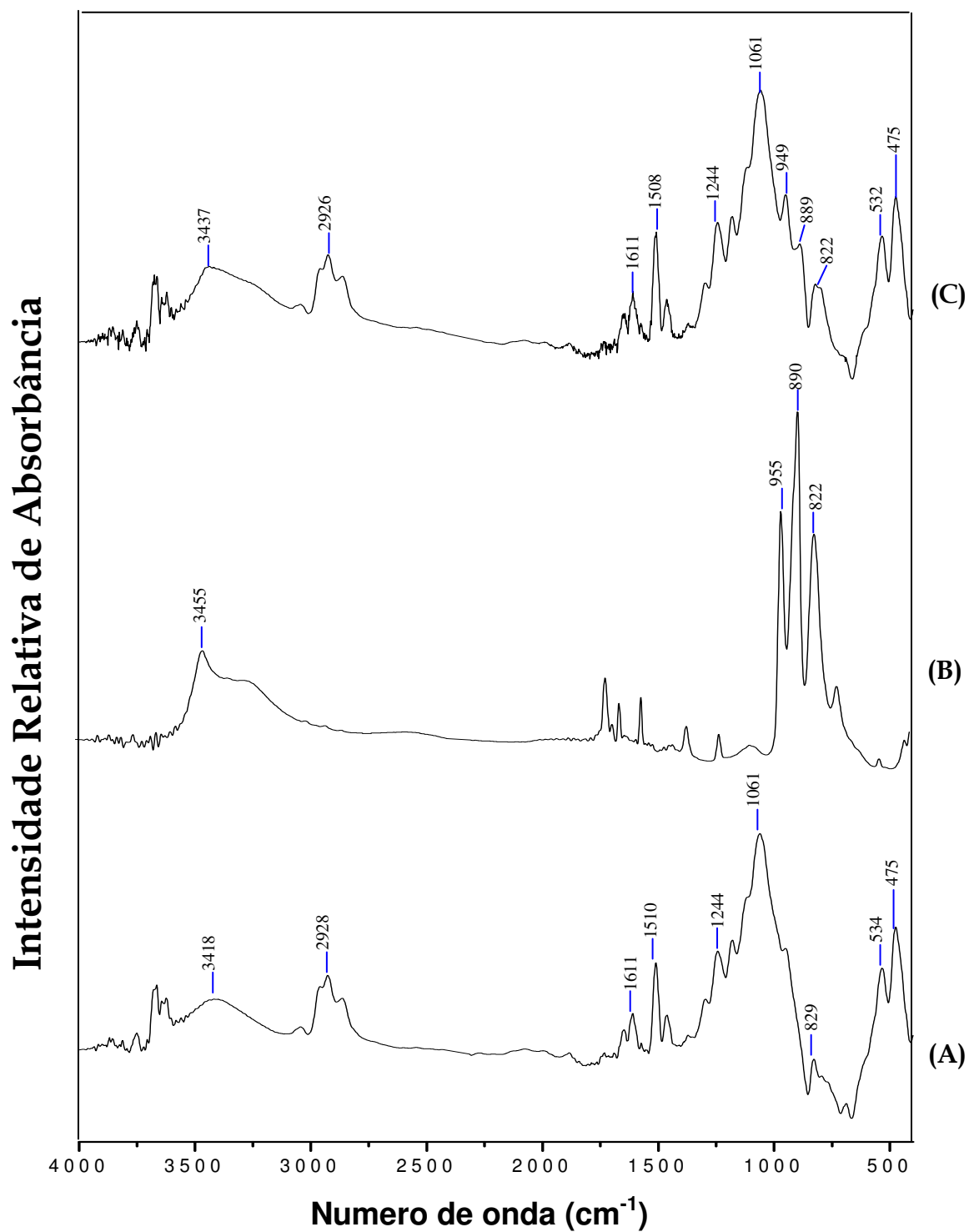


Figura 19. Espectro na região do infravermelho para: A) Vz/A; B) CZ e C) Vz/A/CZ. Pastilha de KBr.

#### 4.3.1.2. Verniz com Pigmento Sílica Cálcio (Vz/A/SC)

A Figura 20 (A-C) mostra os espectros referentes ao veículo da tinta, pigmento sílica cálcio (SC) e primer sílica cálcio (Vz/ A/SC), respectivamente.

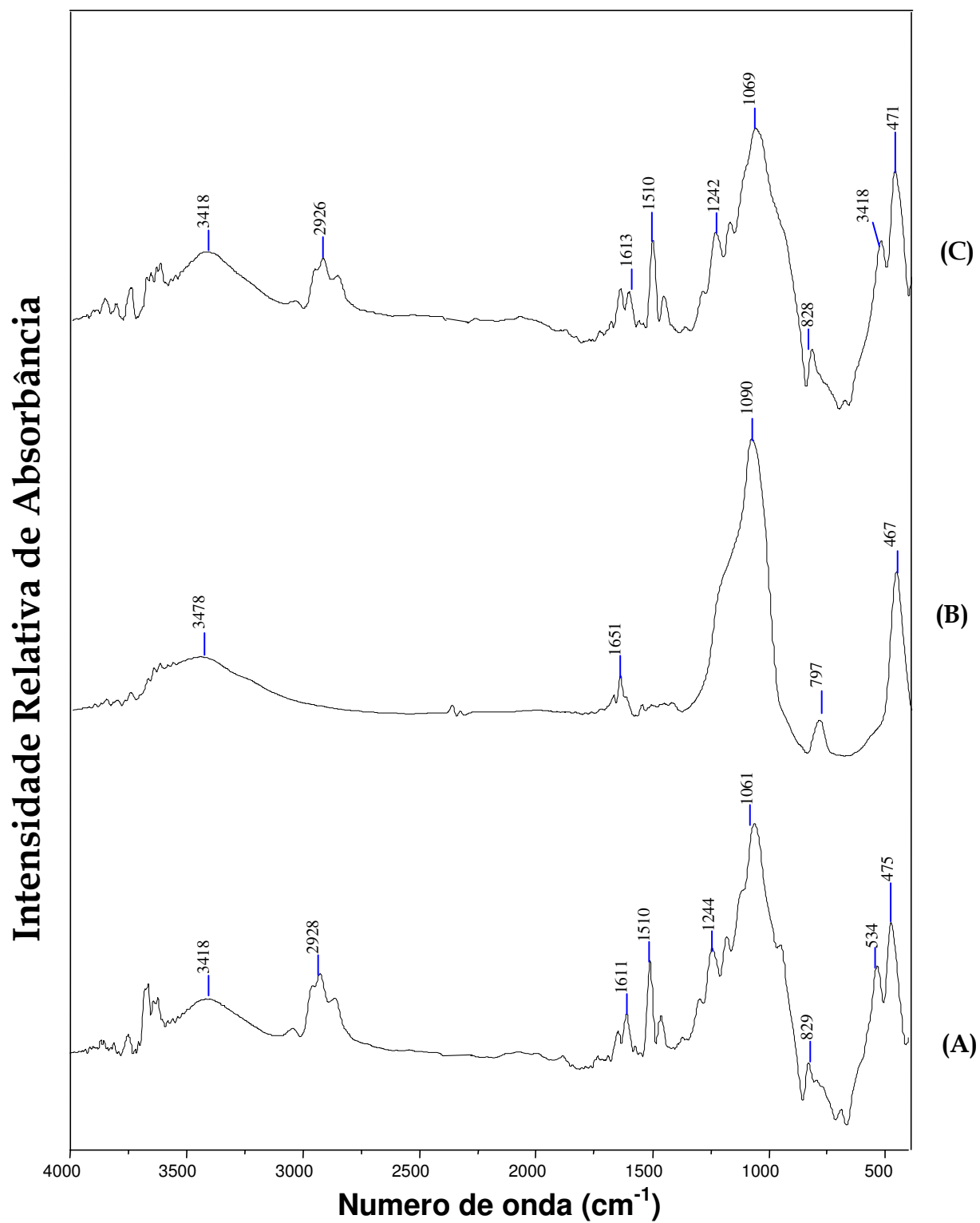
Analisando o espectro do primer sílica cálcio (Figura 20C), verifica-se que a adição do pigmento não acarreta mudanças visíveis ao espectro do Vz/ A, já que o pigmento em questão possui bandas que se sobrepõem às regiões características das absorções do silício proveniente do agalmatolito (alumino silicato) e do seu respectivo óxido, que constituem o veículo da tinta.

Na Tabela 11 estão as atribuições referentes ao primer sílica cálcio.

**Tabela 11. Frequências e atribuições para verniz contendo pigmento sílica cálcio** (37, 53, 54, 55, 56)

Nº de Onda (cm <sup>-1</sup> )		Modo Vibracional	Origem
Este trabalho	Referência		
3417	3289-3427	v(NH), v(OH), ligação de hidrogênio	DGEBA, Versamid125
3046	2919	v (φ-H)	DGEBA, Versamid125
2961-2928	2963-2853	v <sub>as</sub> (CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> )	DGEBA, Versamid125
1741	1651	v C=O amida I	Versamid125
1649	1645	δ NH <sub>2</sub>	Versamid125
1612-1510	1611-1509	v (φ)	DGEBA
1466-1373	1456-1362	δ (CH <sub>2</sub> ), δ (CH <sub>3</sub> )	DGEBA, Versamid125
1296	1298	v (φ-N)	Versamid125
1242	1138	v (φ-O)	DGEBA
1179	1188	v (φ-C - CH <sub>3</sub> )	DGEBA
1069	1100-1000	v (Si - O)	DGEBA, Agalmatolito, SC
827	829	δ (φ-H), δ(Si - H)	DGEBA
769	770-720	ω (NH <sub>2</sub> , NH), ρ (CH <sub>2</sub> ), (CO - O - Si -)	Versamid125, Agalmatolito, SC
534	900-500	δ (Si-C)	Agalmatolito, SC
471	-	Não Identificado	Agalmatolito, SC





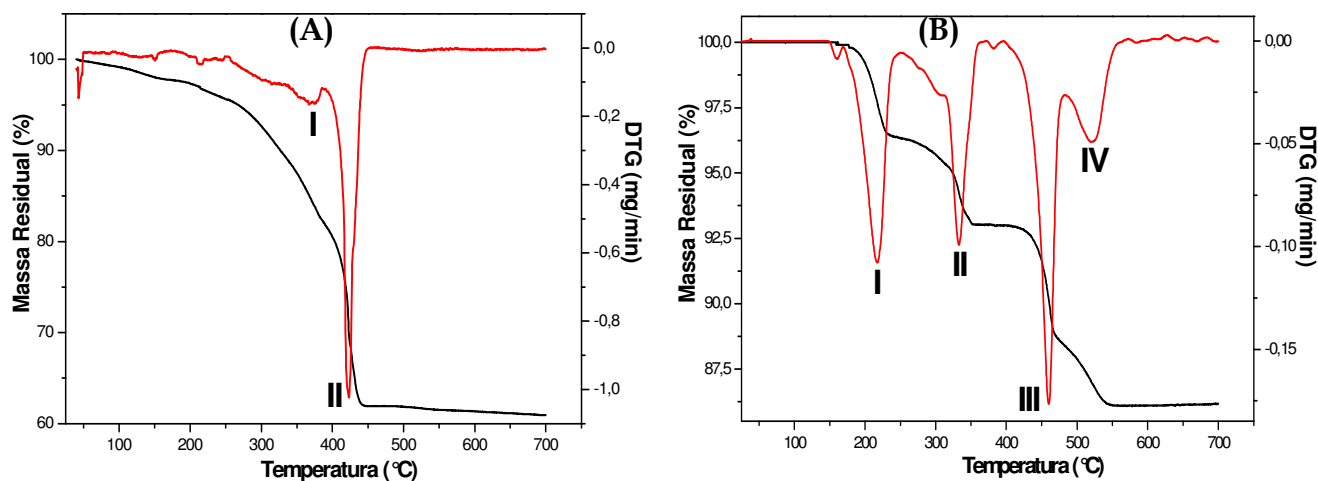
**Figura 20.** Espectro na região do infravermelho para A) Vz/A0; B) Pigmento SC e C) Vz/A/SC. Pastilha de KBr.

### 4.3.2. Análise Térmica

#### 4.3.2.1. Verniz Contendo Pigmento Cromato de Zinco (Vz/A/CZ)

A degradação térmica para o primer Vz/A/CZ e seu respectivo pigmento CZ está apresentada na Figura 21 (A e B). Observa-se que a interação entre o Vz/A (Figura 14C) e CZ (Figura 21B) é bastante evidente, uma vez que aparecem apenas dois eventos de decomposição térmica para o Vz/A/CZ, destacando o desaparecimento de pronunciados eventos do Vz/A (III, IV e V) e do CZ (II e IV). Outro fato que pode reforçar a ocorrência de interação entre o Vz/A e o CZ é que o primeiro evento do CZ (215°C) não é observado no PCZ e o segundo evento (335°C) para este pigmento pode estar somado com o segundo evento do Vz/A, sendo representado no primer pelo evento I.

O pigmento cromato de zinco tem formula  $4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e se decompõe em quatro etapas. Os eventos I (215°C) e II (335°C) correspondem a perda de água de hidratação do pigmento com formação do composto  $4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O}$ . O evento III (460°C) corresponde a separação do  $4\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{O}$  em  $4\text{ZnCrO}_4 + \text{K}_2\text{O}$  seguida da decomposição da porção  $4\text{ZnCrO}_4$  que forma  $2\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + 2\text{ZnO}$  e libera 3 moléculas de  $\text{O}_2$ . No evento IV (522°C) os compostos  $4\text{ZnCrO}_4 + \text{K}_2\text{O}$  formados na etapa anterior e que ainda estão presentes no resíduo são decompostos de forma diferenciada onde a porção  $4\text{ZnCrO}_4$  sofre remoção radicalar para formar  $\text{ZnO}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  que são estáveis a esta temperatura e  $3\text{ZnCrO}_4$ . A porção  $3\text{ZnCrO}_4$  continua a se decompor para formar  $3/2\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + 3/2\text{ZnO}$  e libera  $9/4\text{O}_2$ . Após os quatro eventos de decomposição térmica o resíduo é constituído de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$  e  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ <sup>(61)</sup>.

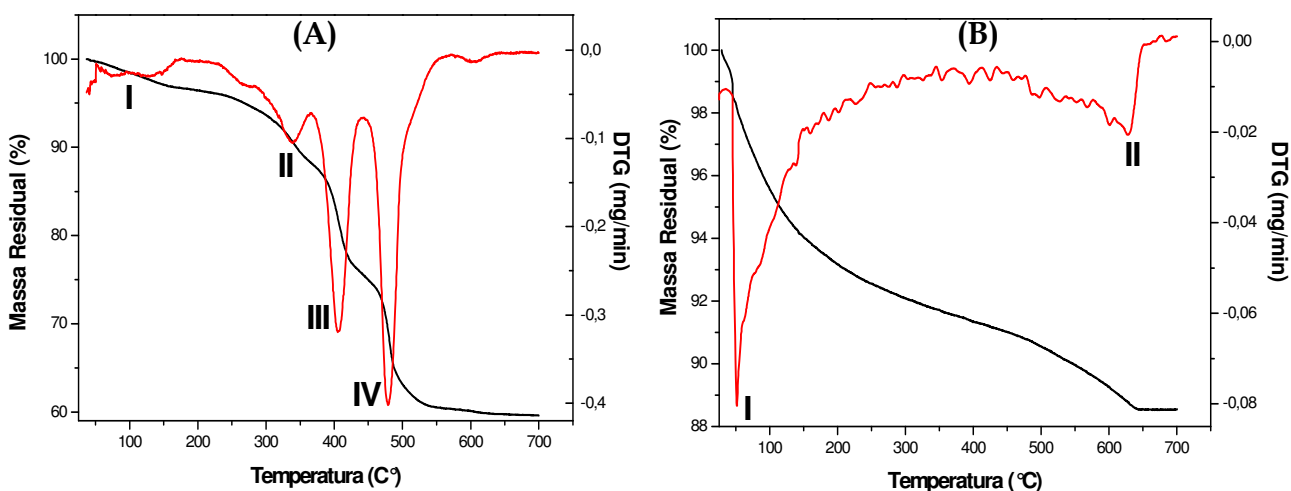


**Figura 21.** TG e DTG a 5°C/min em atmosfera de ar sintético para A) Vz/A/CZ e B) pigmento CZ.

#### 4.3.2.2. Verniz Contendo Pigmento Sílica Cálcio (Vz/A/SC)

Observando as curvas de TG e DTG do primer sílica cálcio (Vz/A/SC) (Figura 22A) e do veículo da tinta (Vz/A) (Figura 14C), pode-se evidenciar certa semelhança nos termogramas, destacando algumas variáveis, a saber: O evento V (510°C) do Vz/A parece ser o evento IV (480°C) do Vz/A/SC, deslocado em 30°C e com maior intensidade. O evento IV do Vz/A (427°C) não é evidenciado no primer. Tais mudanças no termograma podem ser indício de interação entre o veículo da tinta (Vz/A) e o pigmento anticorrosivo sílica cálcio (SC).

O pigmento SC tem fórmula  $\text{CaO} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  e a perda de massa observada para este pigmento entre 25 a 700°C (Figura 22B) é equivalente à perda de cinco moléculas de água por átomo de cálcio<sup>(46)</sup>. O pigmento possui um resíduo final de 89% e sua contribuição para o resíduo final do primer é bastante significativa (Figura 22B).



**Figura 22.** TGA e DTG a 5°C/min em atmosfera de ar sintético: A) Vz/A/SC e B) pigmento SC.

A Tabela 12 registra os parâmetros (temperaturas de pico e resíduo final a 700°C), para os dois primers.

**Tabela 12. Parâmetros termogravimétricos das tintas, 5°C/min em ar sintético**

Parâmetros	Vz/A/CZ	Vz/A/SC
T <sub>pico 2</sub> (°C)	368	340
T <sub>pico 3</sub> (°C)	424	405
T <sub>pico 4</sub> (°C)	-	480
T <sub>pico 5</sub> (°C)	-	-
Resíduo em 700°C (%)	61	60

#### 4.3.3. Análise por FTIR com aquecimento

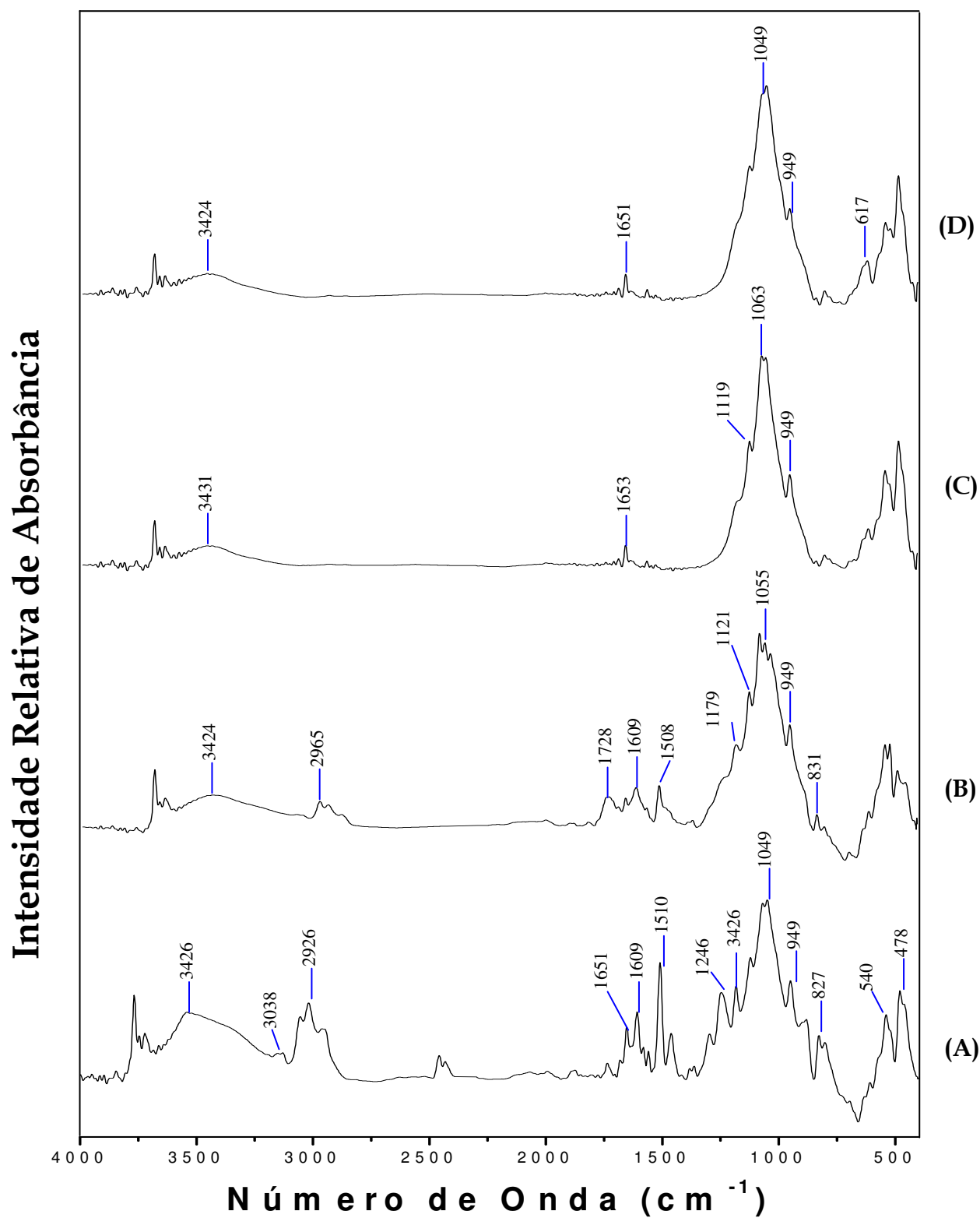
Os resíduos provenientes de tratamento térmico dos primers a 350, 450 e 600°C foram analisados por espectroscopia de infravermelho. Os espectros (Figuras 23 e 24) revelam comportamento característico de degradação térmica.

#### 4.3.3.1. Verniz Contendo Pigmento Cromato de Zinco (Vz/A/CZ)

Analisando os espectros da Figura 23 (A-D) observa-se redução significativa das bandas características do Vz, após aquecimento, localizadas nas regiões de 3390 a 3424  $\text{cm}^{-1}$  referente a O-H, 2961 a 2860  $\text{cm}^{-1}$  de C-H de alcanos, 1122  $\text{cm}^{-1}$  de C-O-H de álcool, 1246-1296  $\text{cm}^{-1}$  referente à ligação C-O, 1364-1365  $\text{cm}^{-1}$  de C-C e 3038  $\text{cm}^{-1}$  e 828  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes, respectivamente, à deformação axial e angular de C-H de aromático. A redução acentuada das bandas do Verniz no Vz/A/CZ ainda em 350°C (Figura 23B) e o desaparecimento da maior parte dessas bandas com aquecimento em 450°C (Figura 23C) mostra que a presença do pigmento CZ no Vz/A acelera a degradação desse primer.

A desidratação do primer ocorre na primeira etapa de decomposição (350°C) igualmente ao observado para o Vz e Vz/A, porém a possível polimerização da estrutura da resina curada, observada pelo aumento da banda de C=C em 1651  $\text{cm}^{-1}$  para o Vz e Vz/A a 450°C não, é evidenciada em nenhuma das etapas de aquecimento.

O espectro do Vz/A/CZ após aquecimento de 600°C (Figura 23D) mostra as bandas características os pigmentos agalmatolito (1049  $\text{cm}^{-1}$  de Si-O, leve ombro em 822  $\text{cm}^{-1}$  Si-H e 538  $\text{cm}^{-1}$  de Si-C) e cromato de zinco (949  $\text{cm}^{-1}$  e leve ombro em 822  $\text{cm}^{-1}$ ). Deve-se ressaltar que algumas bandas do CZ estão sobrepostas pelas bandas do pigmento agalmatolito.



**Figura 23.** Espectros na região do infravermelho para: A) Vz/A/CZ sem aquecimento e resíduo após aquecimento a: B) 350°C, C) 450°C e D) 600°C em pastilha de KBr.

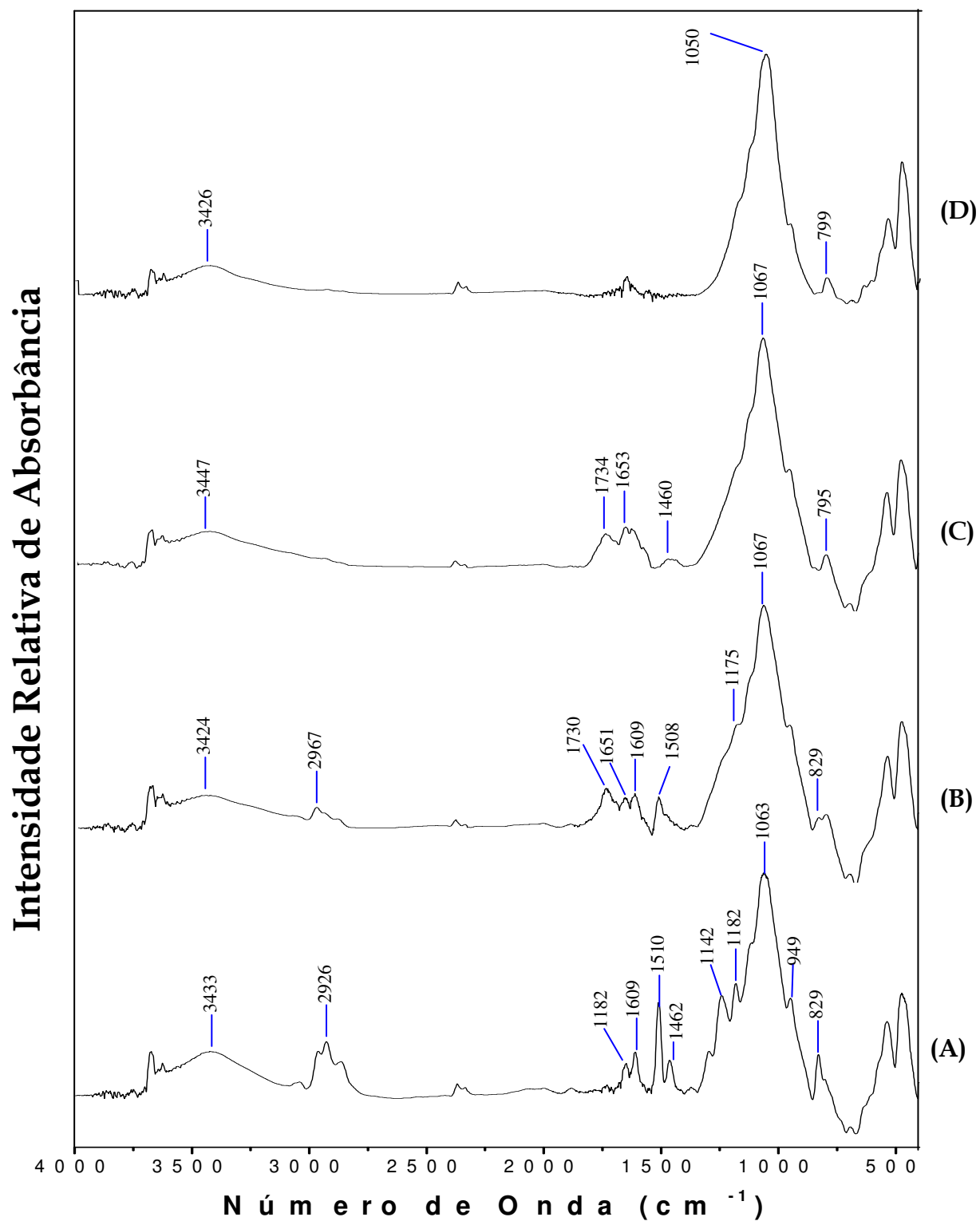
#### 4.3.3.2. Verniz Contendo Pigmento Sílica cálcio (Vz/A/SC)

Os espectros dos resíduos do primer sílica cálcio são apresentados na Figura 24 (A-D).

Observa-se na primeira etapa de decomposição térmica (Figura 24B) redução das bandas em 3390 a 3424  $\text{cm}^{-1}$ , referente a O-H, em 2961 a 2860  $\text{cm}^{-1}$  de C-H de alcanos, em 1122  $\text{cm}^{-1}$  de C-O-H de álcool, em 1246-1296  $\text{cm}^{-1}$ , referente à ligação C-O, em 1364-1365  $\text{cm}^{-1}$  de C-C e em 3038  $\text{cm}^{-1}$  e 828  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a C-H de aromático, características do Vz e Vz/A. A banda em 3433 de O-H e N-H tem redução gradativa à medida que a temperatura aumenta, indicando que o Vz/A/CS sofre desidratação em 350°C, como já observado por termogravimetria.

Com aquecimento a 450°C (Figura 24C) a degradação do primer é intensificada e não há indício de polimerização da resina curada do mesmo modo que o Vz/A/CZ, uma vez que a banda de C=C em 1651  $\text{cm}^{-1}$  não apresentou mudança de intensidade.

A degradação total do primer sílica cálcio só aparece com mais evidência após aquecimento a 600°C (Figura 24D), ou seja, durante a ultima etapa de decomposição. Dessa forma pode-se dizer que o Vz/A/SC tem resistência térmica maior que o Vz/A/CZ, uma vez que ele apresenta sua degradação total a partir do aquecimento a 450°C (Figura 23C).



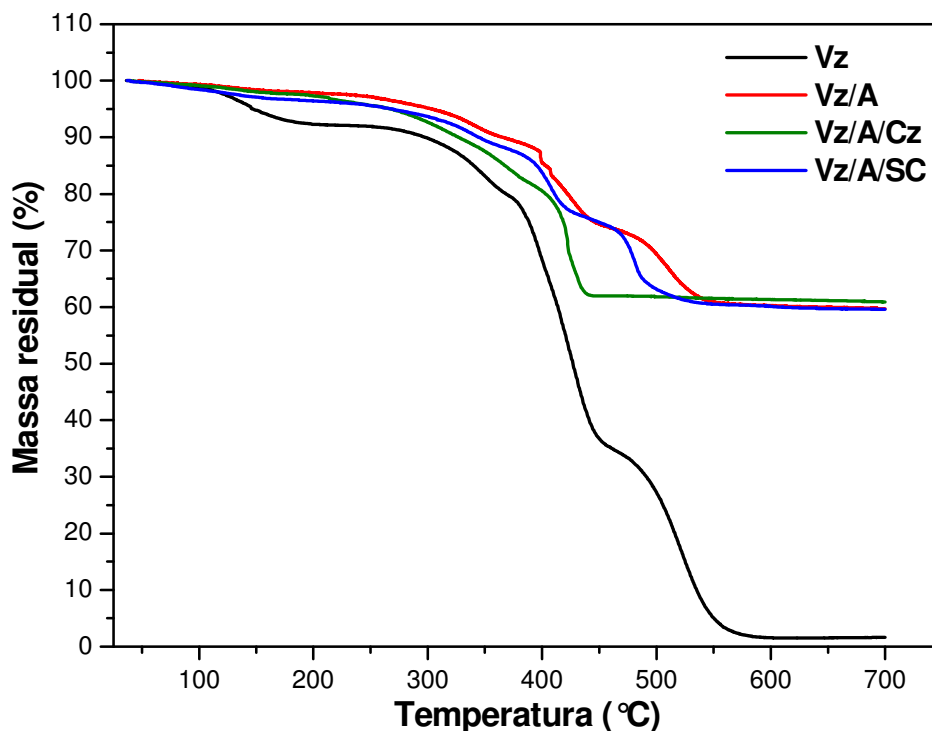
**Figura 24.** Espectros na região do infravermelho para: A) Vz/A/SC sem aquecimento e resíduo após aquecimento a: B) 350°C; C) 450°C e D) 600°C em pastilha de KBr.



#### 4.3.4. Estabilidade térmica dos primers

Observando os termogramas da Figura 25 verifica-se que as curvas dos primers localizam-se entre as curvas do Vz e Vz/A. Este deslocamento para a direita das curvas das tintas pigmentadas em relação ou verniz, indicando maior resistência térmica, deve-se principalmente à presença do pigmento agalmatolito cuja temperatura de decomposição inicial é aproximadamente 500°C.

Tendo em vista que os primers foram formulados com resina epóxi (DGEBA), cuja temperatura de decomposição inicial ( $T_i$ ) é aproximadamente 150°C, e que a adição dos pigmentos deslocou a  $T_i$  do primers para aproximadamente 300°C, pode-se dizer que a resistência térmica dos primers foi melhorada<sup>(57)</sup>.



**Figura 25.** Curva termogravimétrica do Vz, Vz/A, Vz/A/CZ, e Vz/A /SC em atmosfera de ar sintético.

Os valores de energia de ativação para as amostras Vz/A, Vz/A/CZ e Vz/A/SC nas três etapas de decomposição, obtidos através dos métodos de Flynn-Wall-Ozawa e Kissinger são apresentados nas Tabelas 13, 14 e 15. Primeira etapa ( $\alpha$  igual a 0,1 e 0,2), segunda etapa ( $0,3 < \alpha < 0,6$ ) e terceira etapa ( $\alpha$  igual a 0,8 e 0,9).

**Tabela 13. Energia de ativação para a primeira etapa de decomposição térmica.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)					
	Método de Ozawa			Método de Kissinger		
	Vz/A	Vz/A/CZ	Vz/A/SC	Vz/A	Vz/A/CZ	Vz/A/SC
0,1	122	119	102	118	-	104
0,2	141	133	127			

**Tabela 14. Energia de ativação para a segunda etapa de decomposição térmica.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)					
	Método de Ozawa			Método de Kissinger		
	Vz/A	Vz/A/CZ	Vz/A/SC	Vz/A	Vz/A/CZ	Vz/A/SC
0,3	160	174	173	102	290	185
0,4	178	271	226			
0,5	193	400	248			
0,6	228	246	266			

**Tabela 15. Energia de ativação para a terceira etapa de decomposição térmica.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)					
	Método de Ozawa			Método de Kissinger		
	Vz/A	Vz/A/CZ	Vz/A/SC	Vz/A	Vz/A/CZ	Vz/A/SC
0,8	197	145	169	153	126	130
0,9	141	134	162			

Analisando a Tabela 13 verificar-se que a adição dos pigmentos cromato de zinco e sílica cálcio não ocasionou grandes variação na energia de ativação dos primers, na primeira etapa de decomposição térmica (intervalo de temperatura de 25 a 350°C).

Na segunda etapa de decomposição térmica (intervalo de temperatura de 350 a 450°C) os primers apresentaram maior energia de ativação do que o Vz/A. É

importante mencionar que todos os máximos de  $E_a$  observados para as amostras estão registrados no intervalo de  $\alpha$  igual a 0,5 e 0,6.

No intervalo de  $\alpha$  compreendido de 0,8 a 0,9, o qual corresponde à terceira etapa de decomposição (intervalo de temperatura de 450 a 600°C), os primers revelaram redução nos valores de energia de ativação, quando comparados com  $V_z/A$ .

Márlek e colaboradores<sup>(64)</sup> constataram que ao adicionar cargas silicadas além de não apresentar a toxicidade do pigmento cromato de zinco a resinas epóxi-anidricas, os sistemas resina/pigmentos adquiriam energia de ativação menor do que a da resina epóxida pura, do mesmo modo que os sistemas formulados com resinas poliéster estudados por Evans<sup>(65)</sup>. Entretanto, isso não foi observado para os sistemas DGEBA/pigmentos já que a adição de cargas silicadas melhorou a estabilidade térmica em relação ao veículo da tinta ( $V_z/A$ ).

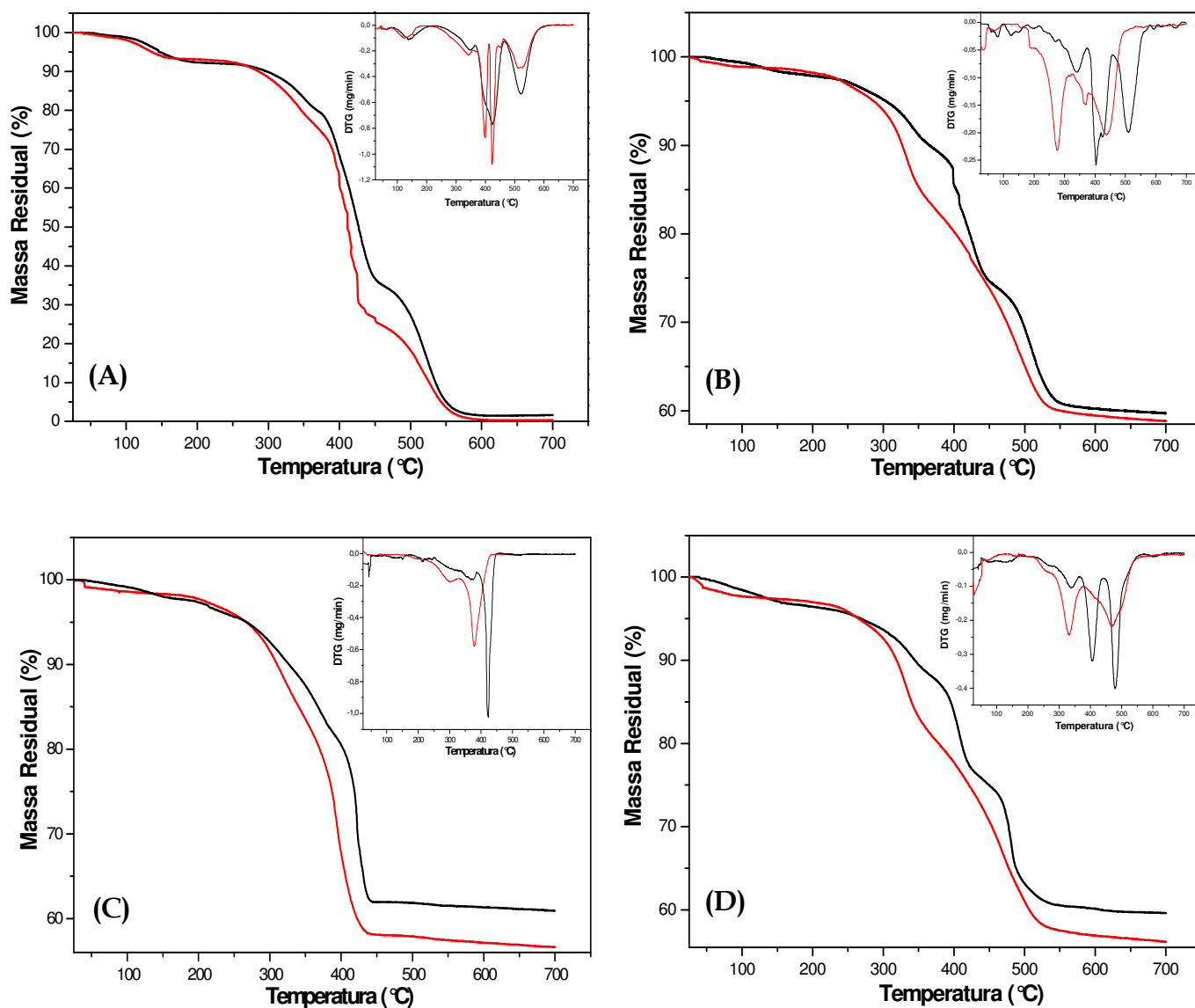
O fato do primer com sílica cálcio ter uma boa estabilidade térmica é importante para futuras aplicações, já que ele mostrou-se também eficiente na proteção anticorrosiva<sup>(66)</sup>.

## **4.4. Resistência ao ataque de ácido clorídrico**

### **4.4.1. Análise térmica**

A Figura 26 apresenta as TG e DTG para os primers antes e após imersão no HCl 0,76 . 10<sup>-2</sup>M. O ácido parece atacar os primers e acelerar a degradação da película deslocando os eventos de decomposição para menores temperaturas. Este fato leva a crer que ocorre dissolução parcial dos pigmentos<sup>(45,45)</sup> no ácido deixando a película com pequenos poros, os quais permitem a passagem do agente corrosivo até regiões mais internas da película. A diminuição no teor de resíduo nos sistemas contendo pigmentos (agalmatolito, cromato de zinco e sílica cálcio) é um indicativo da remoção

destes materiais. Deve-se ressaltar que a concentração usada para este experimento é aproximadamente 100 vezes maior do que a encontrada no ambiente. O experimento, porém, retrata com segurança a degradação da película provocada pelo ácido.



**Figura 26.** TG e DTG para os primers antes (—) e após (—) imersão ao HCl 0,76.  $10^{-2}$  M: A) Vz; B) Vz/A; C) Vz/A/CZ; D) Vz/A/SC.

#### 4.4.2. Estabilidade Térmica

Os resultados de energia de ativação ( $E_a$ ) obtidos pelo método de Ozawa-Wall-Flynn e Kissinger para os sistemas tratados com solução de HCl  $0,76 \cdot 10^{-2}$  M estão apresentados nas Tabelas 16 a 27.

##### 4.4.2.1. Verniz

Na primeira etapa de decomposição (Tabela 16) não houve alteração significativa nos valores de  $E_a$ , para os dois métodos aplicados. Na Tabela 17, que registra a segunda etapa de degradação, foi observado um máximo de  $E_a$  para o Vz em  $\alpha$  igual a 0,6, ocorrendo após imersão da amostra, deslocamento de  $\alpha$  para 0,3. Este comportamento revela a ação agressiva do ácido sobre a película do Vz. Pequena redução foi observada para os valores de  $E_a$  desta etapa de decomposição.

Na última etapa de decomposição térmica, há redução dos valores de energia de ativação indicando menor estabilidade do Vz nesta etapa implicando em uma degradação mais acentuada do verniz após imersão ao ácido.

**Tabela 16. Energia de ativação para a primeira etapa de decomposição térmica do Vz.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>
0,1	123	125	138	137
0,2	157	145		

**Tabela 17. Energia de ativação para a segunda etapa de decomposição térmica do Vz.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>
0,3	160	199	175	162
0,4	185	175		150
0,5	206	169		
0,6	238	168		

**Tabela 18. Energia de ativação para a terceira etapa de decomposição térmica do Vz.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>sem imersão</i>
0,8	176	100	129	89
0,9	145	83		

#### 4.4.2.2. Verniz Contendo Agalmatolito

A Tabela 19 mostra os valores de  $E_a$  para o intervalo de  $\alpha$  igual a 0,1 e 0,2 (primeira etapa de decomposição térmica). Observa-se nesta etapa que não houve variação considerável de  $E_a$  semelhante ao observado para o Vz nesta mesma etapa.

Analisando os valores da segunda etapa de decomposição térmica (Tabela 20) verifica-se que após a imersão ao HCl o Vz/ A desloca o seu máximo de energia para  $\alpha$  igual a 0,4.

Na terceira etapa (Tabela 21) a decomposição térmica da película de Vz/A é mais expressiva, implicando em uma redução de estabilidade da amostra, que é melhor observada pelo método de Ozawa-Wall-Flynn.

**Tabela 19. Energia de ativação para a primeira etapa de decomposição térmica do Vz/A.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>
0,1	122	131	118	141
0,2	141	155		

**Tabela 20. Energia de ativação para a segunda etapa de decomposição térmica do Vz/A.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>
0,3	160	158	102	112
0,4	178	194		355
0,5	193	187		
0,6	228	139		

**Tabela 21. Energia de ativação para a terceira etapa de decomposição térmica do Vz/A.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>
0,8	197	137	153	140
0,9	141	131		

#### 4.4.2.3. Verniz Contendo Pigmento Cromato de Zinco

A primeira etapa de decomposição para o Vz/A/CZ (Tabela 22) mostra que inicialmente os valores de  $E_a$  para a película imersa em HCl  $0,76 \cdot 10^{-2}M$  são maiores. Tal ocorrência pode ser devido à retirada de pigmento da película causada pela exposição ao ácido, fazendo com que os valores de  $E_a$  tendam a igualar-se aos valores encontrados para o Vz. A dissolução do pigmento na solução ácida implica que a película após imersão no ácido é constituída em sua maioria de resina curada, a qual possui boa resistência ao ácido, já comprovada pelos valores encontrados de  $E_a$  para

Vz e Vz/A imerso (Tabela 16 e 19). A exposição prolongada da resina curada despigmentada proveniente da emersão do Vz/A/CZ ao ácido provoca a degradação da mesma, que é evidenciada pelos valores de  $E_a$  encontrados para a segunda e terceira etapas de decomposição térmica (Tabelas 23 e 24).

Na segunda etapa de decomposição térmica (Tabela 23) observa-se que a partir de  $\alpha$  igual a 0,4 a ação de degradação do ácido é considerável, com valores reduzidos de  $E_a$  para o primer imerso ao ácido. A redução da energia de ativação continua expressiva na terceira etapa de decomposição térmica (Tabela 24).

**Tabela 22. Energia de ativação para a primeira etapa de decomposição térmica do Vz/A/CZ.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>sem imerso</i>	<i>com imersão</i>
0,1	119	134	-	-
0,2	133	164		

**Tabela 23. Energia de ativação para a segunda etapa de decomposição térmica do Vz/A/CZ.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>
0,3	174	189	290	143
0,4	271	208		132
0,5	400	210		
0,6	246	184		

**Tabela 24. Energia de ativação para a terceira etapa de decomposição térmica do Vz/A/CZ.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>com imersão</i>
0,8	145	127	126	-
0,9	134	120		



#### 4.4.2.4. Verniz Contendo Pigmento Sílica Cálcio

Observando a Tabela 25 verifica-se que o primer sílica cálcio (Vz/A/SC) imerso no ácido apresenta maiores valores de  $E_a$  para a primeira etapa de decomposição, semelhante ao comportamento do primer com cromato de zinco (Tabela 22). A justificativa para o primer cromato de zinco pode aqui ser aplicada, porém o pigmento sílica cálcio (Vz/A/SC) é menos solúvel em água que o pigmento cromato de zinco, sugerindo que parte dele continua recoberto pela resina mesmo após imersão por 30 dias no HCl 0,76 . 10<sup>-2</sup> M.

Comparando os valores de  $E_a$  no intervalo de  $\alpha$  0,3 a 0,6 (segunda etapa de decomposição térmica) para o Vz/A/SC antes e após imersão, observa-se redução da energia de ativação para o sistema imerso no ácido (Tabela 26).

No intervalo de  $\alpha$  0,8 a 0,9 (terceira etapa de decomposição térmica) foi registrado pequenas variações de energia de ativação (Tabela 27), provavelmente devido à presença considerável de pigmento na composição da película, podendo ainda indicar boa proteção do pigmento sílica cálcio contra a ação do ácido. Desta forma pode-se sugerir que nas condições de imersão, o pigmento sílica cálcio apresenta melhor performance do que o cromato de zinco.

**Tabela 25. Energia de ativação para a primeira etapa de decomposição térmica do Vz/A/SC.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>
0,1	102	145	104	123
0,2	127	159		

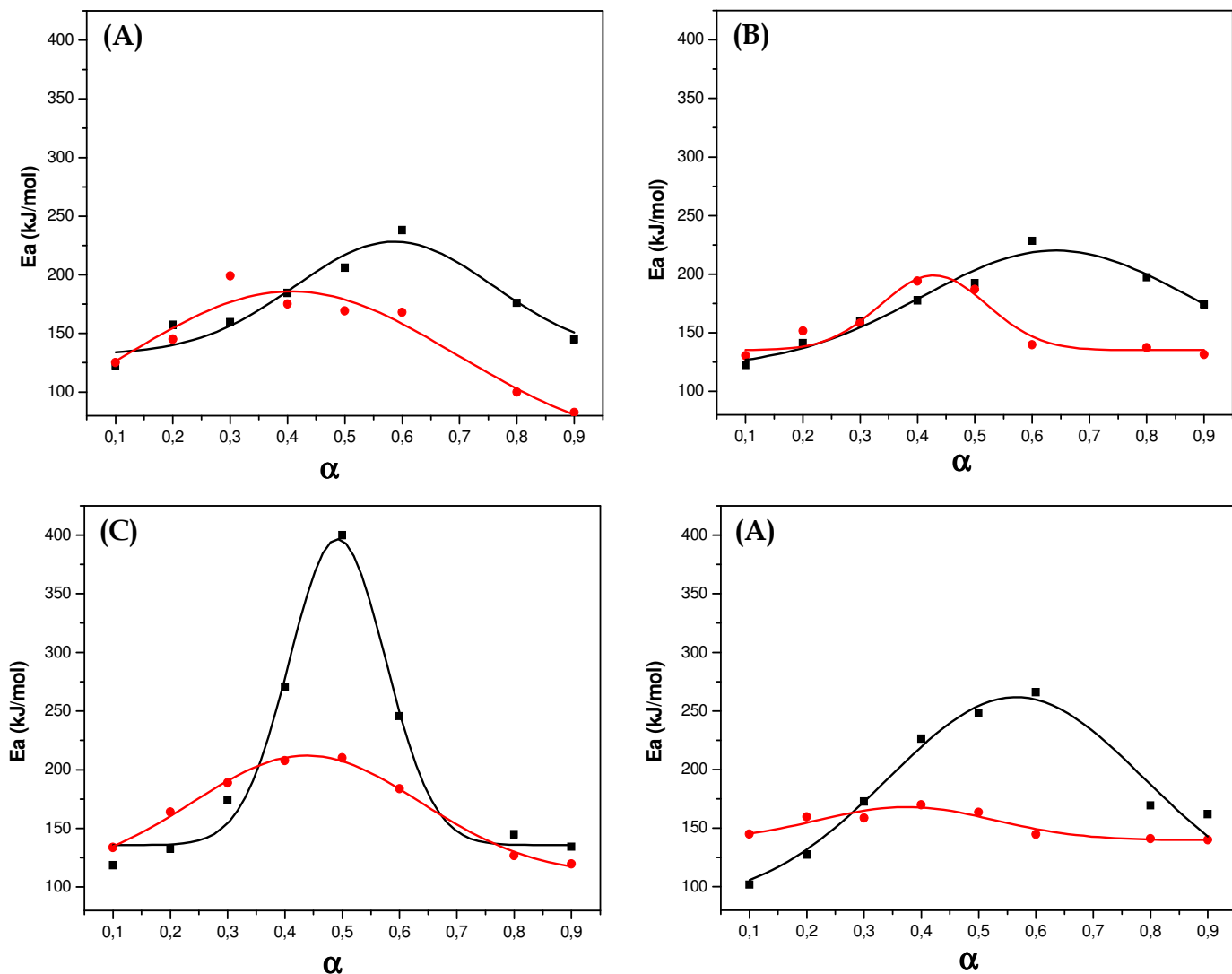
**Tabela 26. Energia de ativação para a segunda etapa de decomposição térmica do Vz/A/SC.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>
0,3	173	159	185	146
0,4	226	170		321
0,5	248	220		
0,6	266	163		

**Tabela 27. Energia de ativação para a terceira etapa de decomposição térmica do Vz/A/SC.**

$\alpha$	Energia de ativação (kJ/mol)			
	Método de Ozawa		Método de Kissinger	
	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>	<i>sem imersão</i>	<i>Com imersão</i>
0,8	169	159	130	118
0,9	162	170		

Comparando os valores de máxima energia de ativação registrada pelo método de Ozawa-Wall-Flynn para os primers antes e após imersão no HCl  $0,76 \cdot 10^{-2}$  M (Figura 27) observa-se que o Vz/A/CZ não imerso possui maior máximo de  $E_a$ . No entanto, sua exposição ao ácido resultou em uma acentuada redução dessa. Assim, quando se calculou variação máxima de  $E_a$  antes e após a imersão para os primers verificou-se que o sistema com cromato apresentou maior diferença. Esse comportamento leva a crer que o Vz/A/CZ, a uma prolongada imersão no HCl, degrada mais rapidamente do que os demais primers. Tal evidência pode ser explicada pelo fato de o pigmento CZ ser parcialmente solúvel em água, fluindo para a solução. As microcavidades formadas na película são automaticamente preenchidas pela solução de HCl, a qual ataca resina epoxídica em regiões mais internas da película, diminuindo a reticulação da cadeia polimérica<sup>(45,67)</sup>. Assim, quando a película é aquecida apresentará menos resistência ao calor, visto que quanto menor a reticulação menos densa estará a película e, portanto, mais susceptível ao calor e à atmosfera oxidante.



**Figura 27.** Gráfico de energia de ativação pelo método de Flynn-Wall-Ozawa em atmosfera de ar sintético para os primers antes (—■) e após (—●) imersão ao HCl  $0,76 \cdot 10^{-2}$ M: A) Vz; B) Vz/A; C) Vz/A/CZ; D) Vz/A/SC.

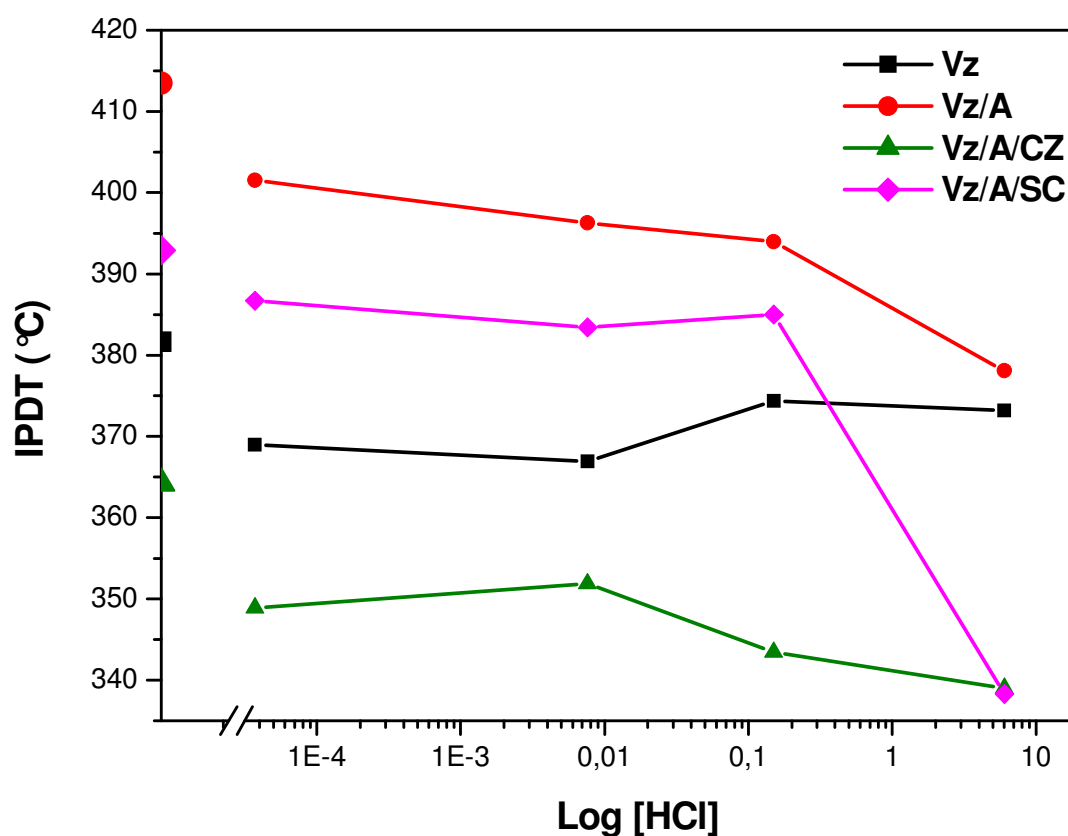
Para melhor avaliar o efeito do ácido sobre as tintas, as mesmas foram submetidas a tratamento de imersão em concentrações variadas ( $3,7 \cdot 10^{-5}$  a  $6,0$ M) por 30 dias e depois submetidas à análise termogravimétrica para obtenção dos valores de IPDT a uma razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Comparando os valores de IPDT dos sistemas antes de imersão no ácido com aqueles obtidos após imersão no HCl  $3,7 \cdot 10^{-5}$ M (Figura 28) pode-se concluir que o

efeito do ácido diluído sobre a estabilidade térmica segue a seguinte ordem:  $V_z/A/CZ < V_z < V_z/A/CS < V_z/A$ .

Comparando os valores de IPDT para o  $V_z/A/CZ$  com os valores obtidos de  $E_a$  pelo método de Flynn-Wall-Ozawa, pode-se reforçar a indicação da menor estabilidade desse primer, frente aos demais, após a imersão ao ácido.

Observa-se ainda na Figura 28 que a exposição do  $V_z/A/SC$  a soluções de HCl mais concentradas (6,0M) afeta de forma acentuada a sua estabilidade térmica, demonstrado pela redução dos seus valores de IPDT quando comparados aqueles do respectivo primer sem exposição ao ácido.



**Figura 28.** IPDT (°C) dos primers submetidos ao HCl *versus* Log da concentração do ácido em atmosfera de ar sintético.

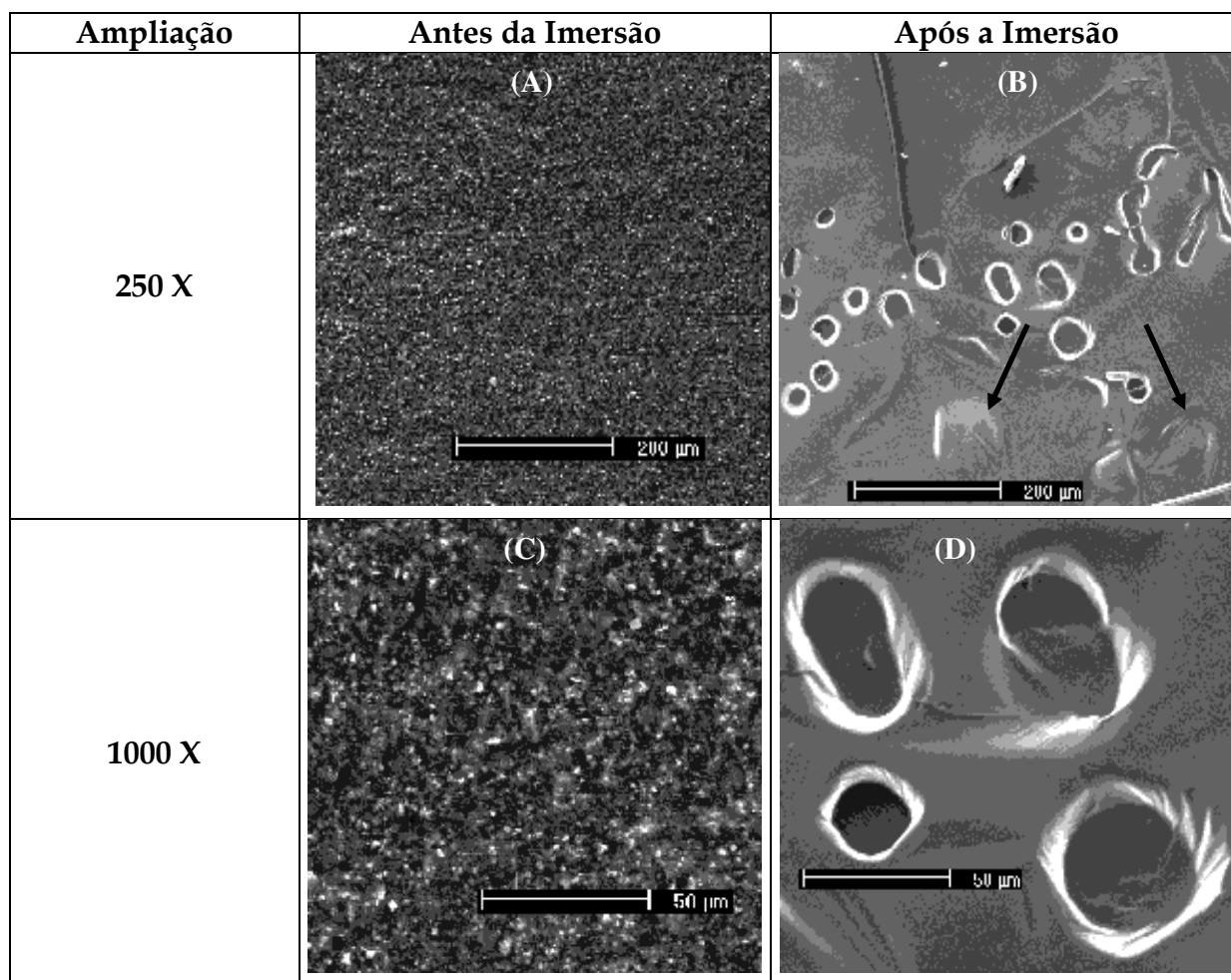
## 4.5. Análise por MEV

### 4.5.1. Verniz Contendo Pigmento Cromato de Zinco

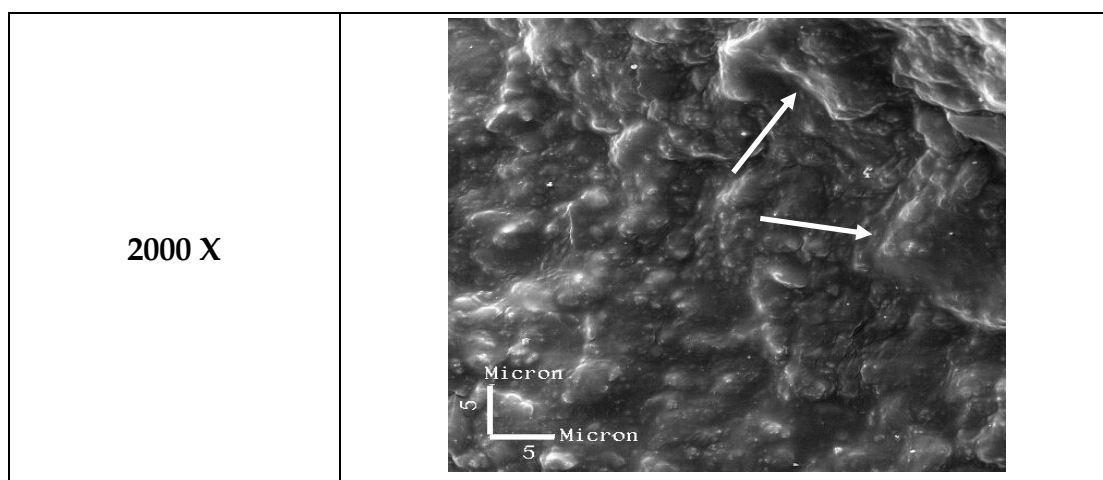
A Figura 29 (A-D) mostra as micrografias obtidas para o Vz/A/CZ antes e após imersão ao ácido clorídrico 6M. As micrografias foram realizadas nesta concentração para que fosse possível avaliar a severidade máxima do ácido sobre a película.

As imagens apresentadas na Figura 29 foram obtidas por depósito de grafite a fim de obter carregamento necessário para visualização das mesmas por MEV. Observa-se que a amostra não imersa no ácido apresenta problema de carregamento, evidenciado pela presença de muitas áreas claras. A amostra imersa no HCl 6M mostra um elevado nível de intumescimento devido ao aspecto liso da superfície (Figura 29 B e D).

Observa-se na Figura 29B (indicado pelas setas) a presença de grânulos de pigmentos recobertos por resina. Os pigmentos que se encontram na parte mais externa da película foram removidos pelo ácido juntamente com alguns grânulos mais externos, resultando na formação de poros. Estes poros possuem diâmetros que variam entre 40 a 50  $\mu\text{m}$ , o que leva a crer que eles são originários principalmente da remoção de aglomerados de pigmento CZ pelo ácido. A presença desses aglomerados é melhor visualizado na Figura 30 onde a micrografia foi obtida com depósito de ouro e ampliação de 2000 X, a qual permite dizer que a dimensão dos grânulos de pigmentos CZ é em torno de 15  $\mu\text{m}$ .



**Figura 29.** Micrografia do Vz/A/CZ: A) Sem imersão no HCl (ampliação 250 X), B) Com imersão (ampliação de 250 X), C) sem imersão no HCl (ampliação 1000 X) e D) Com imersão (ampliação de 1000 X).



**Figura 30.** Micrografia do Vz/A/CZ sem imersão ao HCl (ampliação 2000 X).

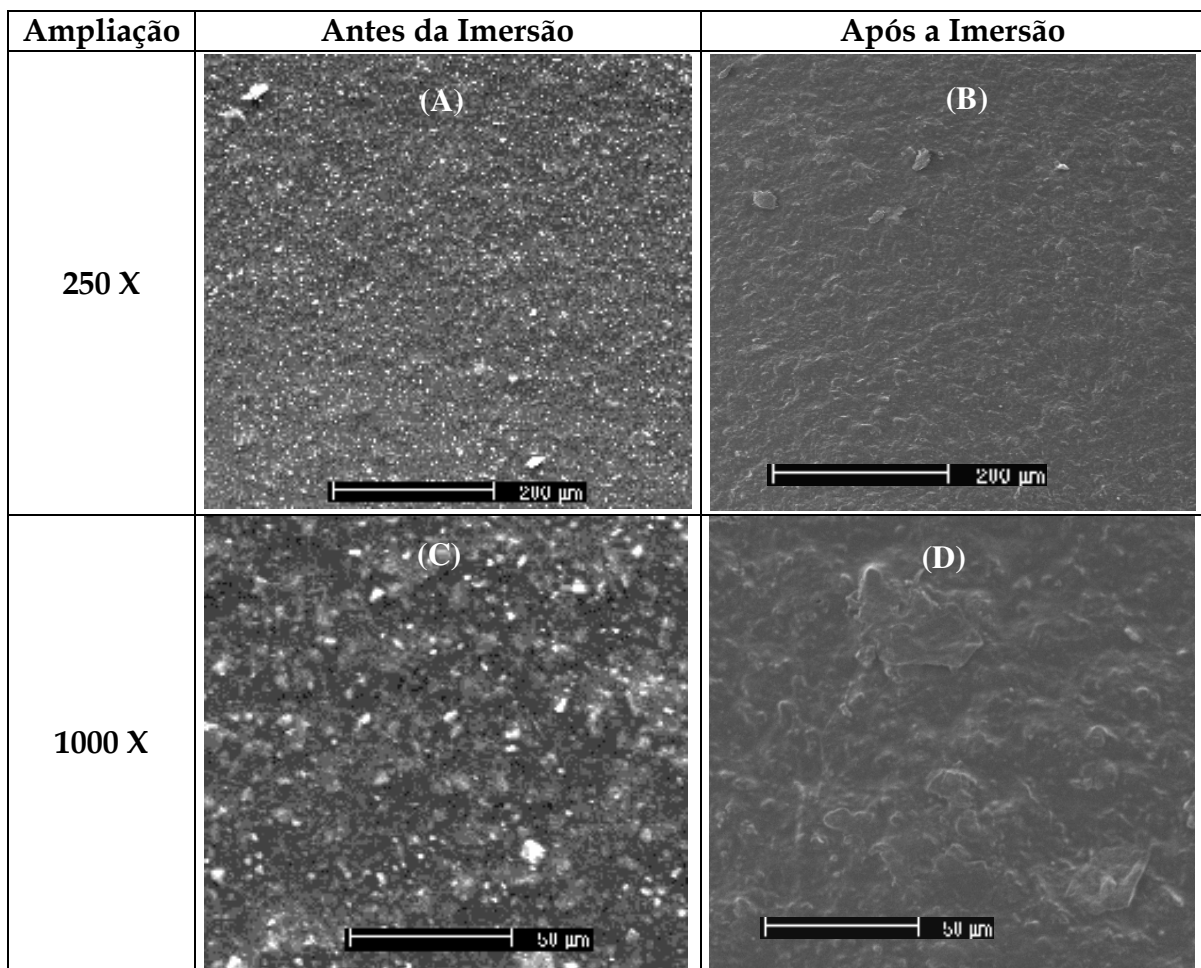
#### 4.5.2. Verniz Contendo Pigmento Sílica Cálcio

A Figura 31 (A-D) mostra as micrografias obtidas para o Vz/A/SC antes e após imersão no ácido clorídrico 6M, obtidas com depósito de grafite.

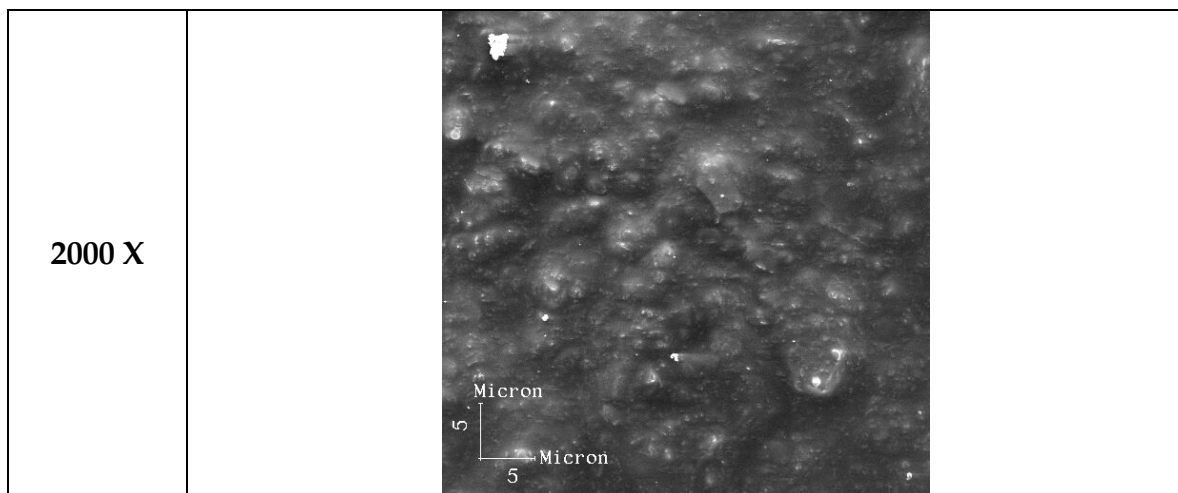
Observa-se na Figura 31 (B) o efeito do intumescimento nos filmes pigmentados com sílica cálcio após imersão no HCl 6M, o qual torna as películas mais lisas e com menor número de grânulos na superfície. Essa diferença é mais visível quando se observa a ampliação de 1000 X após a imersão (Figura 31D).

Comparando as micrografias das películas dos dois primers, observa-se que o filme Vz/A/SC apresenta maior integridade estrutural, não havendo a formação de poros na película, o que justificaria a maior energia de ativação encontrada para os filmes com sílica cálcio após imersão, quando comparado com os filmes com cromato de zinco.

A Figura 32 mostra a micrografia do Vz/A/SC sem imersão com ampliação de 2000X, obtida através de depósito de ouro, o qual possibilita uma melhor visualização dos grânulos de pigmento sílica cálcio no primer. Observa-se que os grânulos de pigmento sílica cálcio têm diâmetro em torno de 6,4 micron, valor bem menor do que o encontrado para os grânulos do cromato que possuem diâmetro em torno de 15 micron.



**Figura 31.** Micrografia do Vz/A/SC: A) sem imersão no HCl (ampliação 250 X), B) Com imersão (ampliação de 250 X), C) sem imersão no HCl (ampliação 1000 X) e D) Com imersão (ampliação de 1000 X).



**Figura 32.** Micrografia do Vz/A/SC sem imersão no HCl (ampliação 2000 X).



## 5. CONCLUSÃO

---

- A. Agalmatolito, um aluminossilicato adicionado a uma resina epoxídica do tipo DGEBA curada com uma poliaminoamida, interage quimicamente com ela principalmente através dos grupamentos OH.
- B. A adição do pigmento cromato de zinco promove alterações significativas na curva termogravimétrica da resina, indicando interações entre eles.
- C. O mecanismo de degradação das tintas epoxídicas é alterado na presença dos pigmento.
- D. A estabilidade termo-oxidativa dos sistemas não imersos no ácido clorídrico baseado nos valores de IPDT varia na seguinte ordem:

$$Vz/A/CZ < Vz < Vz/A/SC < Vz/A$$

- E. As tintas epoxídicas imersas em ácido clorídrico possuem menor estabilidade térmica quando comparadas aos sistemas não imersos.
- F. A tinta mais afetada pela imersão no ácido clorídrico é aquela contendo cromato de zinco, na qual ocorre a formação de poros devido o ataque do ácido.
- G. O uso do pigmento anticorrosivo sílica cálcio apresenta. Além da vantagem da não toxicidade, maior estabilidade termo-oxidativa e maior resistência a ambientes ácidos do que o pigmento cromato de zinco.
- H. Os resultados obtidos pelo MEV mostram que o primer Vz/A/CZ quando imerso no HCl é mais afetado que o primer Vz/A/SC, uma vez que as micrografias da película do Vz/A/CZ mostram cavidades provocadas pelo ataque do ácido e as micrografias da película do Vz/A/SC não apresentam nenhuma cavidade.
- I. Das tintas avaliadas neste trabalho, a que apresentou melhor resistência ao ataque do ácido clorídrico foi a Vz/A/SC uma vez que pigmento constituinte, sílica cálcio, é pouco solúvel em HCl. Sendo assim podemos dizer que a tinta Vz/A/CS é indicada para ser aplicada em ambientes imersos e ácidos em quanto o Vz/A/CZ é indicado para ambientes não imersos e de umidade moderada.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- (1) T. P. Amaral, G. M. O. Barra, F. L. Barcia, B. G. Soares, *Ciências e Tecnologias*, **11**, 149, 2001.
- (2) R. Bagheri, M. A. Williams, R. A. Pearson, *Polym. Engin. Sci*, **37**, 245, 1997.
- (3) M C. Deyá, G. Blustein, R. Romagnoli, B. del Amo, *Surface Coatings & Technology*, **150**, 133, 2002
- (4) Z. M. Kacarevic-Popovic, V. B. Miskovic, M. D. Maksimovic, J. B. Zotovic, D. Kostoski, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 91, 1999.
- (5) P. Nunes e A. C. O. Lobo, *Pinturas Industriais na Proteção anticorrosiva*, 2ª ed., Editora Interciências, 1998.
- (6) *Manual de Formação de Auxiliares de Laboratório das Tintas Renner S. A.*
- (7) P. L. C. Camorim, *Apostila de pintura industrial ABRACO*, 1978.
- (8) H. C. Anderson, *Kollid- Z*, **26**, 184, 1961.
- (9) L. Gherloni, T. Rossini, V. Stula, *Progress in Organic Coatings*, **34**, 57, 1998.
- (10) J. Sinckfeld, W. Mielke, *Progress in Organic Coatings*, **12**, 27, 1984.
- (11) V. M. Kagathara, P. H. Parsania, *Polymer Testing*, **21**, 181, 2002.
- (12) C. Gnecco, *Apostila Nível Técnico da Sumaré Indústria, Química S. A.*, 1998.
- (13) C. Cnecco, *Tintas e Vernizes Ciências e Tecnologia*, ABRAFATI, **2**, 1120, 1993.
- (14) C. Cnecco, *Curso de Pinturas Industriais (Sherwin-Williams- Divisão Sumaré)*, 2001.
- (15) R. B. Kairalla, *Tintas e Vernizes Ciências e Tecnologia*, ABRAFATI, **2**, 652, 1993.
- (16) C. G. Mothé, A. D. Azevedo, *Análise Térmica de Materiais*, Ed. i, 2002.
- (17) P. J. Haines, *Thermal Methods of Analysis Principles, Applications end Problems*, Ed. Blackie Academic & Professional, 1995.
- (18) K. Holanda, *Sici. Rep. Tohuku univ.*, **4**, 97, 1915.
- (19) P. Chevenard, X. Wache, R. de la Tullaye, *Bull. Soc. Chim, Fr.*, **10**, 41, 1944.
- (20) Manual do equipamento TGA-50 Thermogravimetric Analyzer of Shimadzu.

- (21) C. Maggana, P. Pissis, *Journal of Polymer Science: Parte B: Polymer Physics*, **37**, 1165, 1999.
- (22) T. Ozawa, *Thermochimica Acta*, **355**, 35, 1999.
- (23) S. Vyazovkin, *Analytical Chemistry*, **74**, 2749, 2002.
- (24) E. S. Freeman, B. Carroll, *Journal. Physical Chemistry*, **62**, 394, 1958.
- (25) H. E. Kissinger, *Analytical Chemistry*, **29**, 1702, 1957.
- (26) T. Ozawa, *Thermochimica Acta*, **203**, 159, 1992.
- (27) T. Ozawa, *Thermochimica Acta*, **31**, 547, 1986.
- (28) T. Ozawa *Journal Thermal Analysis*, **2**, 301, 1970.
- (29) T. Aahira. T. Sunose, *Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*, **16**, 22, 1971.
- (30) T. Ozawa, *Bulletim of Chemical Society Japan*, **38**, 1881, 1965.
- (31) J. H. Flynn, Wall L. A., *Journal Polymeric Scienc*: **B4**, 323, 1966.
- (32) S.-J. Park, H. -C. Kim, H. -I. Lee, D. -H. Suh, *Macromolecules*, **34**, 7573, 2001.
- (33) C. D. Doyle, *Analytical Chemistry*, **33**, 77, 1961.
- (34) Y Liu, G. Sigue, C. Lan, Y. Chiu, *Polymer Degradation and Stability*, **56**, 291, 1997.
- (35) D. Roşu, C. N. Caşcaval, F. Mustăţă, C. Ciobanu, *Thermochimica Acta*, **383**, 119, 2002.
- (36) J. D. Cooney, M. Day, D. M. Wiles, *Journal of Applied Polymer Science*, **28**, 2887, 1983.
- (37) C. Chiang, F. Wang, C. M. Ma, H. Chang, *Polymer Degradation and Stability*, **77**, 273, 2002.
- (38) H. Wang, J. Yang, S. Long, X. Wang, Z. Yang, G. Li, *Polymer Degradation and Stability*, **83**, 229.
- (39) C. D. Doyle, *Journal of Applied Polymer Science*, **6**, 639, 1962.
- (40) *Annual Book American Society for Testing and Materials*, **14.02**, 1, 1994.
- (41) C. E. Araújo, C. G. Mothé, *Revista Analytica*, **4**, 2003
- (42) K. Dean, W. D. Cook, P. Burchill, M. Zipper, *Polymer*, **42**, 3589, 2001.
- (43) R. C. L. Dutra, B. M. V. Ramão, M. F. Diniz, M. F. P. Azevedo, V. L. Lourenço, L. C. Partini, F. Burel, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **13**, 173, 2003.

- (44) V. S. Junior, P. Tomedi, R. Martins, *Anais do 7º Congresso Internacional de Tintas*, **1**, 217, 2001.
- (45) F. D. Diniz e C. Gnecco, *Tintas e Vernizes Ciências e Tecnologia*, ABRAFATI, **2**, 882, 1993.
- (46) R. D. Armstrong, S. Zhou, *Corrosion Science*, N° 12, **28**, 1177, 1988.
- (47) W. Vasconcelos, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, F. L. Fragata, P. Lima Neto, B. M. Teixeira, J. L. C. dos Santos, *Anais do XII SIBEE*, 2001, CD-ROM.
- (48) A. P. Akalzin, E. B. Groshaven, *Proteccion of Metals*, **392**, 19, 1983.
- (49) E. P. Katsanis, W. B. Esmonds, W. Spence, *Material Performance*, **25**, 19, 1986.
- (50) *Polymer Paint Colour Journal*, **177**, 260, 1983, citado por R. D. Armstrong e S. Zhou.
- (51) *Industrial Corrosion*, **P. C6**, 1986, citado por R. D. Armstrong e S. Zhou. M. R. Núñez, L. Núñez, M. Villanueva, B. Rial, *Journal Applied Polymeric Sceince*, **85**, 371, 2002. [www.psrc.usm.edu/macrog/eposyn.htm](http://www.psrc.usm.edu/macrog/eposyn.htm) (Making Epoxy Resin).
- (53) S. V. Levchik, G. Camino, M. P. Luda, L. Costa, G. Muller, B. Costes, *Polymer Degradation and Stability*, **60**, 169, 1998.
- (54) X. Li, Y. Ou, Y. Shi, *Polymer Degradation and Stability*, **77**, 383, 2002.
- (55) A. I. Balabanovich, A. Hornung, D. Merz, H. Seifert, *Polymer Degradation and Stability*, **85**, 713, 2004.
- (56) L. J. Bellamy, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Ed. 3ª, ED. Chapman and HallLtd., 1975.
- (57) Z. M. Kacarevic-Popovic, V. B. Miskovic, M. D. Maksimovic, J. B. Zotovic, D. Kostoski, *Polymer Degradation and Stability*, **65**, 91, 1999.
- (58) N. Rose, M. Lê Brás, S. Bourbigot, R. Delobel, *Polymer Degradation and Stability*, **45**, 387, 1994.
- (59) C. F. Gomes, *Argilas o que são e para que servem*, Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1988.
- (60) L. Barco, G. Belleri, D. Beruto, *Materials chemical*, **1**, 243, 1976.
- (61) R. H. Patel, V. S. Patel, R. G. Patel, *Thermochimica Acta*, **141**, 77, 1989

- (62) R. P. Clark, F. W. Reinhardt, *Thermochimica Acta*, **8**, 185, 1974.
- (63) C. P. R. Nair, *Progress in Polymer Science*, **29**, 401, 2004.
- (64) J. Málek, S. Montserrat, P. Colomer, *Thermochimica Acta*, **313**, 83, 1998.
- (65) S. J. Evans, P. J. Haines, G. A. Skinner, *Thermochimica Acta*, **267**, 43, 1997.
- (66) L. W. Vasconcelos, I. C. P. Margarit, O. R. Mattos, F. L. Fragata, P. Lima-Neto, in *Anais do VII Symp. on Electrochemical Methods in Corrosion Research*, Budapest, 2000, CD-ROM.
- (67) A. Guenbour, A. Benbachir, A. Kacemi, *Surface and Coating Technology*, **119**, 36, 1998.