

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**SÍNTESE DE POLIÉSTERES E
CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS
POLIÉSTER/MELAMINA APÓS DEGRADAÇÃO
EM INTEMPERISMO ACELERADO**

MARCOS ANTONIO JACÓ BATISTA

Lorena/SP – Brasil

Dezembro/2004

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**

**SÍNTESE DE POLIÉSTERES E CARACTERIZAÇÃO DE
REVESTIMENTOS POLIÉSTER/MELAMINA APÓS
DEGRADAÇÃO EM INTEMPERISMO ACELERADO**

Dissertação de mestrado apresentada
como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia de Materiais.

Banca examinadora:

Dr. Amilton Martins dos Santos (presidente)

Dr^a. Rita de Cássia Lazzarini Dutra

Dr. Carlos Yujiro Shigue

Estudante:

Marcos Antonio Jacó Batista

Lorena/SP – Brasil

Dezembro/2004

ÍNDICE

<i>LISTA DE TABELAS</i>	<i>I</i>
<i>LISTA DE FIGURAS</i>	<i>III</i>
<i>ABREVIACÕES E NOTAÇÕES</i>	<i>VI</i>
<i>RESUMO</i>	<i>VIII</i>
<i>ABSTRACT</i>	<i>IX</i>
<i>1 – INTRODUÇÃO</i>	<i>1</i>
<i>2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i>	<i>3</i>
<i>2.1 – Componentes básicos de uma tinta</i>	<i>3</i>
<i>2.2 – Tinta poliéster</i>	<i>5</i>
<i>2.3 – Síntese de resina poliéster</i>	<i>7</i>
<i>2.3.1 – Equações básicas para formulação de resinas poliéster</i>	<i>9</i>
<i>2.4 – Reação de reticulação da resina poliéster com resina de melamina</i>	<i>13</i>
<i>2.4.1 – Reação de reticulação</i>	<i>15</i>
<i>2.5 – Sistema de pintura “Coil Coating”</i>	<i>17</i>
<i>2.6 – Durabilidade do revestimento</i>	<i>20</i>
<i>2.6.1 - Intemperismo natural e acelerado</i>	<i>21</i>
<i>2.7 – Fotodegradação</i>	<i>24</i>
<i>2.7.1 – Processos de foto-oxidação</i>	<i>25</i>
<i>2.8 – Aditivos de preservação (foto-estabilizantes)</i>	<i>28</i>
<i>2.8.1 – Tipos de foto-estabilizadores e mecanismo de atuação</i>	<i>29</i>
<i>2.9 – Caracterização do processo de degradação e mecanismos propostos</i> ... <i>31</i>	
<i>2.9.1- Estrutura do revestimento a base de resina de melamina e reações de hidrólise</i>	<i>33</i>
<i>2.9.2 – Processos de foto-oxidação</i>	<i>39</i>
<i>2.9.3 – Estabilização do revestimento</i>	<i>42</i>
<i>2.9.4 - Alterações de morfologia, variação de brilho e dureza</i>	<i>45</i>
<i>3 - OBJETIVOS</i>	<i>50</i>

4 – MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1 - Reagentes	51
4.1.1 - Síntese dos poliésteres	51
4.1.2 - Preparação do verniz	53
4.1.3 - Aditivos de preservação (foto-estabilizantes).....	54
4.2 - Métodos	56
4.2.1 – Formulação das resinas poliésteres.....	56
4.2.1.1 - Considerações sobre as formulações.....	58
4.2.1.2 – Processo de polimerização.....	62
4.2.1.3 - Controle do processo.....	64
4.2.1.4 - Caracterização do polímero.....	66
4.2.2 – Preparação dos vernizes - Formulação e aplicação.....	66
4.2.2.1 - Formulação dos vernizes.....	66
4.2.2.2 - Formulação dos vernizes aditivados.....	68
4.2.2.3 – Caracterização dos vernizes.....	69
4.2.2.4 - Aplicação e cura	70
4.2.2.5 - Medida da espessura dos filmes	71
4.2.3 – Ensaio de degradação – Intemperismo acelerado	71
4.2.4 – Caracterização dos filmes após degradação.....	72
4.2.4.1 - Avaliação da variação de brilho	72
4.2.4.2 - Avaliação da variação de dureza.....	73
4.2.4.3 - Caracterização por espectroscopia no infravermelho – FTIR.....	74
4.2.4.4 - Caracterização por microscopia ótica.....	75
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	76
5.1 – Processos de polimerização	76
5.2 – Efeito da variação dos monômeros nas características do polímero obtido.....	76
5.2.1 – Viscosidade	76
5.2.2 - Temperatura de transição vítrea - Tg.....	79
5.3 – Caracterização dos vernizes.....	83
5.4 – Propriedades dos filmes após degradação.....	83
5.4.1 – Alteração na estrutura química – FTIR.....	84

5.4.1.1 – Avaliação da intensidade da foto-oxidação nos filmes.....	89
5.4.1.2 – Mecanismo de degradação do revestimento poliéster/melamina	96
5.4.1.3 - Quantificação do número de átomos de hidrogênio lábil presentes na estrutura da resina de poliéster	103
5.4.1.4 – Efeito da hidrólise no processo de degradação do revestimento	109
5.4.2 – Perda de brilho dos filmes	110
5.4.3 – Alterações de morfologia na superfície dos filmes	115
5.4.4 – Variação de dureza dos filmes	118
5.5 – O efeito dos aditivos foto-estabilizantes.....	121
6- CONCLUSÕES.....	126
7- SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS	129
8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
APÊNDICE 1 - Estruturas químicas	
APÊNDICE 2 - Termogramas de DSC – Temperatura de transição vítrea - Tg	
APÊNDICE 3 - Medidas de brilho e dureza dos filmes	
APÊNDICE 4 - Espectros de FTIR dos filmes	
APÊNDICE 5 - Micrografias de Microscopia Ótica dos filmes	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação típica de tinta poliéster branca	6
Tabela 2 – Formulação de Resina Poliéster	10
Tabela 3 - Aplicação de chapas pré-pintadas	18
Tabela 4 - Distribuição comparativa de irradiação de fontes artificiais e natural.....	23
Tabela 5 – Relação de trabalhos realizados na caracterização do processo de degradação em diferentes materiais poliméricos.....	32
Tabela 6 - Monômeros utilizados e suas características físico-químicas.....	52
Tabela 7 – Características dos aditivos foto-estabilizantes	55
Tabela 8 - Formulação das resinas de poliéster	57
Tabela 9 – Critérios para cálculo e preparação do verniz.....	67
Tabela 10 - Preparação dos vernizes	68
Tabela 11 – Preparação dos vernizes aditivados	69
Tabela 12 – Característica das resinas poliéster sintetizadas.	76
Tabela 13 - Viscosidade das soluções de resinas e a relação molar de monômeros.....	77
Tabela 14 - Resultados de Tg das resinas do grupo A.....	80
Tabela 15 - Resultados de Tg das resinas do grupo B.....	81
Tabela 16 – Relação entre a concentração de monômeros aromáticos e a Tg das resinas.	82
Tabela 17 – Teor de não voláteis dos vernizes.....	83
Tabela 18 – Valores de absorbância dos grupos OH;NH e CH _n durante os ciclos de degradação dos filmes.....	92
Tabela 19 – Relação de absorbância entre os grupos OH; NH e CH durante os ciclos de degradação dos filmes.....	93
Tabela 20 – Índice de Foto-oxidação (IFO) dos filmes em função dos ciclos de degradação.....	94
Tabela 21 – Quantidade de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários, presentes no monômero.....	104

Tabela 22 – Fração molar dos monômeros utilizada na formulação das resinas	105
Tabela 23 – Número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários, presentes na “formula” das resinas.	106
Tabela 24 – Valores de brilho dos filmes em função dos ciclos de degradação.....	110
Tabela 25 – Valores de dureza dos filmes em função dos ciclos de degradação.....	118
Tabela 26 – Relação entre a Tg das resinas e a dureza inicial dos filmes.	119
Tabela 27 – Variação de brilho dos filmes aditivados em função dos ciclos de degradação.....	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Unidade de pintura para sistema de “Coil Coating”	17
Figura 2 - Utilização de material pré-pintado	19
Figura 3 - Resinas utilizadas para “Coil Coating”	19
Figura 4 - Espectro de fontes artificiais de luz em comparação a luz solar	22
Figura 5- Representação esquemática das regiões hidrofílicas e altamente reticulada na estrutura do revestimento acrílico/melamina	35
Figura 6 - Imagem de AFM mostrando a topografia do revestimento acrílico/melamina exposto a UV por 1264h, a 70% de umidade relativa e a temperatura de 50°C.	36
Figura 7 – Representação esquemática do efeito da umidade no revestimento acrílico-melamina quando exposto a vapor de água, segundo Nugyen.	38
Figura 8 - Alteração da composição na superfície de revestimento - Relação O/C (Oxigênio/Carbono) e N/C (Nitrogênio/Carbono)- Análise de EDX	41
Figura 9 – Mudança da razão [(-OH;-NH)/-CH] no espectro de FTIR de um revestimento acrílico/melamina, para vários níveis de aditivação. ...	42
Figura 10 – Redução de brilho para 17 semanas de exposição; Imagem de AFM mostrando a formação de bolhas no revestimento com 5 semanas de exposição	45
Figura 11 – Mudança de brilho em função do tempo de exposição.....	46
Figura 12 – Representação esquemática do processo de degradação da superfície do revestimento.....	47
Figura 13 - Estrutura da resina de melamina do tipo Resimene 747, apresentado por Wilson e Pfohi.....	53
Figura 14 – Reator para síntese da resina de poliéster	63
Figura 15 – Tubos padrões do Viscosímetro Gardner	65
Figura 16 – Medida de viscosidade, usando Viscosímetro Gardner	65
Figura 17 – Ilustração do aplicador tipo “Wire-Cator” na aplicação de uma tinta azul.	70

Figura 18 – Câmara de intemperismo acelerado tipo “Weather-Ometer” com os painéis de teste.....	72
Figura 19 - Ilustração do medidor de brilho “micro-TRI-Gloss” da Byk Gardner	73
Figura 20 – Ilustração do aparelho de Dureza Koenig	73
Figura 21 – Representação esquemática das técnicas de FTIR-ATR e transmissão na avaliação do filme degradado.....	74
Figura 22 - Termograma de DSC da resina R1C.....	79
Figura 23 – Espectro de FTIR-ATR dos filmes 2C, inicial e após 50 ciclos de degradação.....	84
Figura 24 – Espectro de FTIR-ATR dos filmes 2C, inicial e 150 ciclos de degradação - face não exposta.	85
Figura 25 – Espectros de FTIR por transmissão dos filmes 2D	86
Figura 26 – Espectros de FTIR por transmissão dos filmes 2C	88
Figura 27 – Segmento dos espectros de FTIR dos filmes, referentes as resinas do Grupo A	90
Figura 28 – Segmento dos espectros de FTIR dos filmes, referentes as resinas do Grupo B	91
Figura 29 – Variação do Índice de Foto-oxidação dos filmes, em função dos ciclos de degradação	94
Figura 30 - Variação de brilho dos filmes em função dos ciclos de degradação.....	111
Figura 31 – Redução de brilho dos filmes 1A2 e 2B e alteração de morfologia, em função dos ciclos de degradação.....	113
Figura 32 – Espectro FTIR-ATR dos filmes 2B, utilizando a técnica de ATR .	114
Figura 33 – Micrografias por microscopia ótica dos filmes 2B	115
Figura 34 – Micrografias por microscopia ótica dos filmes 2D	116
Figura 35 – Representação esquemática da estrutura proposta por Nguyen ^{38,40} e as micrografias dos filmes 3A	117
Figura 36 – Variação de dureza dos filmes, em função dos ciclos de degradação.....	120
Figura 37 – Efeito dos aditivos foto-estabilizantes na retenção de brilho dos filmes	122

Figura 38 – Comparação da retenção de brilho dos filmes com e sem aditivos foto-estabilizantes	123
---	-----

ABREVIações E NOTações

1-3 CHDA	- Ácido 1-3 ciclohexano dicarboxílico*
1-4 CHDA	- Ácido 1-4 ciclohexano dicarboxílico*
1-4 CHDM	- 1-4 ciclohexano dimetanol*
AD	- Ácido adípico*
AEG	- Acetato de etil glicol
AFM	- Microscopia de Força Atômica
HPHA	- Anidrido hexahidroftálico*
ATR	- Reflexão Total Atenuada
BEPD	- 2-butil-2etil-1,3-propanodiol*
cP	- centi Poise
DTA	- Análise Térmica Diferencial
ECCA	- “European Coil Coating Association”
EDX	- Espectroscopia de difração de Raio-X
EG	- Etileno glicol*
FTIR	- Infra vermelho por transformada de Fourier
HALS	- “Hindered Amine Light Stabilizers”
HBPA	- Bisfenol A hidrogenado*
HMMM	- Hexametóxi metilmelamina
HPHP	- Hidroxipivalil hidroxipivalato*
IA	- Índice de acidez
IOH	- Índice de hidroxila
IPA	- Ácido isoftálico*
MM	- Massa molar
µm	- Micrômetro
NCCA	- “National Coil Coaters Association”
NPG	- Neo pentil glicol*
NV	- Não voláteis
PAN	- Anidrido ftálico*
PE	- Ponto de ebulição

* Estruturas químicas apresentadas em anexo

PET	- Poli (tereftalato de etileno)
p-TSA	- Ácido p-tolueno sulfônico
PF	- Ponto de fusão
QUV	- Câmara de Radiação ultravioleta
TA	- Ácido tereftálico*
Tg	- Temperatura de transição vítrea
TMA	- Anidrido trimelítico*
TMP	- Trimetilolpropano*
TMPD	- 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol*
UV	- Radiação ultravioleta
UVA	- Absorvedores de radiação ultravioleta
UV-B	- Radiação ultravioleta B, na faixa de 280 a 320 nm
WO	- “Weather-Ometer”

“SÍNTESE DE POLIÉSTERES E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS POLIÉSTER/MELAMINA APÓS DEGRADAÇÃO EM INTEMPERISMO ACELERADO”

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de degradação de um revestimento poliéster/melamina quando submetido ao intemperismo acelerado. Este sistema é muito utilizado na indústria de tintas, para a pintura de chapas metálicas destinadas à produção de telhas com aplicação na construção civil.

Para este propósito, foram sintetizadas 10 resinas de poliéster, utilizando como polióis o neopentil glicol (NPG) e o trimetilol propano (TMP). Como poliácidos, foram utilizados o ácido adípico (AD), ácido isoftálico (IPA), ácido tereftálico (TA) e o ácido 1-4 ciclohexano dicarboxílico (1-4 CHDA). Foram utilizados também os anidridos ftálico (PAN), trimelítico (TMA) e hexahidroftálico (HHPA).

Os poliésteres obtidos foram caracterizados quanto ao índice de acidez, viscosidade e temperatura de transição vítrea. Posteriormente foram elaborados 10 vernizes utilizando os poliésteres sintetizados e resina de melamina, obtendo assim um sistema termofixo. Após aplicação e cura, os filmes foram submetidos à degradação em câmara de intemperismo acelerado do tipo “Weather-Ometer”, sob ação conjunta de radiação UV e umidade.

O processo de degradação dos filmes foi avaliado por alterações de estrutura química, perda de brilho, variação de dureza e mudanças na morfologia. Foi verificada a eficiência de aditivos de preservação quando incorporados ao sistema de resinas, com o objetivo de minimizar os efeitos do processo de degradação.

Com os resultados obtidos, foi possível avaliar os diferentes níveis de degradação ocorridos nos revestimentos, correlacionando com a estrutura polimérica da resina utilizada e também identificar o sistema poliéster/melamina com melhor estabilidade ao intemperismo acelerado.

“SYNTHESIS OF POLYESTERS AND CHARACTERIZATION OF POLYESTER/MELAMINE COATINGS AFTER DEGRADATION ON ACCELERATED WEATHERING”

ABSTRACT

The goal of this work was to study the degradation process of a polyester/melamine coating when submitted to accelerated weathering. This polyester/melamine clearcoats is commonly used to paint metallic sheets for roofing tiles production used on building construction.

For this purpose, 10 polyester resins were synthesized using neopentyl glycol and trimethylol propane. Adipic acid, phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid were used as dicarboxylic acids. Trimellitic anhydride, hexahydrophthalic anhydride have also been used.

The polyesters were characterised according to their viscosity, acid value and glass transition temperature. The polyester resins were used to prepare 10 clearcoats using melamine as a crosslinking agent. After application and cure, the films were submitted to degradation tests in a Weather-Ometer chamber, under the joined action of UV radiation and humidity.

The film degradation process was evaluated by chemical structure alterations, loss of gloss, hardness variation and morphology changes of the film surface. With the objective to minimize the effect of the degradation process, the efficiency of two UV-stabilizers, incorporated in the varnishes formulation, was verified.

From the results obtained in this work it was possible to evaluate the different degradation levels of the coatings, to correlate the degradation process with the polymeric structure, and to identify one polyester/melamine system with better stability under accelerated weathering conditions. ¹

1 – INTRODUÇÃO

Dados da ABRAFATI, Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas, estima-se que o Brasil seja hoje o 4º ou 5º mercado mundial no segmento de tintas, com uma movimentação financeira anual de US\$ 1,5 bilhão. No ano de 2003, o mercado brasileiro produziu cerca de 860 milhões de litros de tintas, um quadro com grande potencial de crescimento, uma vez que o nosso consumo percapita ainda é baixo e a capacidade produtiva instalada é de 1,1 bilhão de litros. Os investimentos em pesquisa e desenvolvimento permitem que o setor acompanhe as principais tendências internacionais e ofereça produtos com melhores desempenhos e sejam ambientalmente corretos¹.

Com a aplicação em “Coil Coating”, tecnologia de pintura contínua utilizada no revestimento de chapas metálicas para as indústrias de construção civil e de eletrodomésticos, estima-se que no Brasil sejam consumidos cerca de 130 mil litros de tintas por mês, 70% deste volume é consumido pela TEKNO S/A. Construções Indústria e Comércio, localizada na cidade de Guaratinguetá/SP.

A estimativa de produção de tintas para o mercado de chapas pré-pintadas é de crescimento, visto que uma nova linha de pintura pertencente ao grupo CSN foi instalada no estado do Paraná. A previsão é de um consumo de tintas destinado à pintura de 110 mil toneladas de aço galvanizado por ano².

Os revestimentos destinados à construção civil devem suportar as condições de intempéries como luz solar, temperatura e umidade. Entre os componentes da tinta, a resina é o principal responsável pelas propriedades e características de resistências física e química exigidas ao revestimento.

Este trabalho estudou o comportamento de diferentes formulações de resinas poliésteres quando submetidas ao intemperismo acelerado na forma de revestimento. Para isto, foram sintetizados diferentes poliésteres e posteriormente elaborados vernizes com resina de melamina, obtendo assim um sistema termofixo após aplicação. Após exposição aos ciclos de degradação, os filmes foram caracterizados por perda de propriedades e mudanças de estrutura química. Também foi estudada a eficiência de aditivos de preservação quando incorporado ao sistema poliéster/melamina.

Com os resultados obtidos, foi possível identificar um sistema de resinas com melhor estabilidade às condições de degradação por intemperismo acelerado, podendo ser utilizado na preparação de tintas com aplicação em “Coil Coating”, destinado ao revestimento de chapas metálicas para a construção civil.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica inicial apresenta os seguintes temas:

- Componentes básicos de uma tinta;
- Características de uma tinta poliéster para aplicação em “Coil Coating”;
- Processo de síntese de resinas poliésteres;
- Equações básicas utilizadas para a formulação de resinas poliésteres;
- Características do processo de reticulação da resina poliéster e melamina;
- Particularidades do processo de pintura por “Coil Coating”;

2.1 – Componentes básicos de uma tinta

Tinta é uma composição geralmente líquida, viscosa e constituída de um ou mais pigmentos dispersos em uma resina que ao sofrer um processo de cura após ser aplicada na forma de película fina, forma um filme que adere ao substrato³. Embora aplicado somente um filme de pequena espessura, a tinta altera a aparência e aumenta a durabilidade de muitos objetos. A eficiência do filme, bem como sua capacidade de proteção dependem da resina usada na formulação da tinta⁴.

Os componentes básicos da tinta podem ser divididos em 4 grandes grupos³: Pigmentos, solventes, aditivos e resinas.

I- Pigmento

Material sólido finamente dividido e disperso no meio composto de solventes, resinas e aditivos. É utilizado para conferir cor, opacidade e certas características de resistência como proteção anticorrosiva e outros efeitos.

II- Solvente

A maior parte é formada por líquidos orgânicos de baixo ponto de ebulição utilizado na indústria de tintas e derivados, para dissolver a resina e

conferir viscosidade adequada à aplicação e retardar ou acelerar o sistema de secagem.

III- Aditivo

Utilizados para auxiliar nas diversas fases de fabricação da tinta, os aditivos proporcionam características especiais, melhorias nas propriedades e conferem particularidades necessárias à aplicação. Existe uma grande variedade de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes, dentre eles podemos citar os secantes, anti-sedimentantes, niveladores, antiespumantes, antipele e os aditivos de preservação. Os aditivos são usados em quantidades relativamente pequenas, influenciando significativamente na manufatura, estabilidade, aplicabilidade, preservação, qualidade e aspecto final do revestimento aplicado.

IV- Resina

Sendo um dos componentes não voláteis da tinta, a resina é utilizada para aglomerar as partículas de pigmento, como também é responsável pela formação do filme. Ela denomina o tipo de tinta ou revestimento empregado na pintura, por exemplo: tinta alquídica, acrílica, vinílica, epóxi, poliéster e outras. Todas as tintas levam o nome da resina básica que as compõe.

Antigamente, as resinas eram à base de compostos naturais, vegetais ou animais. Hoje são obtidas na indústria química ou petroquímica por meio de reações complexas, originando polímeros que conferem às tintas propriedades de resistência e durabilidade muito superiores às antigas.

A formação do filme esta relacionada com o mecanismo de reação química do sistema polimérico utilizado, embora outros componentes como solventes, pigmentos e aditivos tenham influência no sentido de retardar, acelerar ou até inibir essas reações.

A resina e as possíveis combinações entre resinas representam o principal componente em qualquer tinta. As propriedades físico-químicas da tinta, como aplicabilidade, secagem, cura, durabilidade, adesão, resistência

química e mecânica, flexibilidade e dureza, são governadas basicamente pela natureza das resinas. Algumas variações menores dessas propriedades podem ser conseguidas pela modificação de outros componentes da formulação, mas cabe ao sistema de resinas a maior influência. A durabilidade deste sistema de resinas também funciona como fator limitante da estabilidade da tinta e merece especial atenção para obtenção de um produto com bom desempenho.

Considerando que os filmes de tinta formados podem ser obtidos a partir de dois mecanismos básicos de secagem, pode-se classificar as resinas utilizadas em duas grandes classes, as termoplásticas e as termofixas.

Com o uso das resinas termoplásticas, o filme é obtido somente por evaporação de solvente. Já as termofixas são obtidas por reações de polimerização do sistema de resinas juntamente com a evaporação de solvente. As propriedades dos filmes termofixos são superiores aos termoplásticos, com relação a brilho, resistência química, resistência mecânica, durabilidade e outras.

2.2 – Tinta poliéster

Encontram-se diversas sugestões de formulação de tintas poliésteres com suas referidas características em catálogos de fornecedores de matérias primas, livros e literaturas técnicas. Em tinta para uso exterior, normalmente é utilizado a resina de melamina do tipo hexametoxi metilmelamina (HMMM), como agente reticulante, podendo ainda ser utilizado um derivado de isocianato para os revestimentos poliuretanos. Entre as diversas composições divulgadas no mercado, foram observadas características diferentes, como: variações na relação entre as resinas, % de pigmentos, aditivos e diferentes teores de não voláteis (NV).

Na tabela 1, estão apresentadas duas formulações típicas de uma tinta poliéster branca⁵ para aplicação em “Coil Coating”. A tabela apresenta a formulação e os componentes da tinta e as características do produto líquido e do filme seco, como brilho e dureza.

Tabela 1 - Formulação típica de tinta poliéster branca

Componentes		Formulação A Tinta para exterior (%)	Formulação B Tinta de Alta Durabilidade (%)
Resinas	Resina Poliéster	39,03 (60% NV ^c)	40,90 (62% NV ^c)
	Resina Melamina – HMMM	2,60	2,30
Pigmento	Dióxido de Titânio	20,82	27,66
Solventes	Solvesso 150 ^a	11,71	14,14
	Acetato de etil glicol*	24,11	14,38
Aditivos	Ácido p-tolueno sulfônico ^b	1,73	0,57
	Aditivo de alastramento	-	0,05
TOTAL		100,00	100,00
Características			
Relação (Poliéster : Melamina)		90:10	92:8
Relação (Pigmento : Resina)		1: 1,25	1:1
Não Voláteis (%)		56	64
Viscosidade Copo “Zahn” n° 4 a 20°C		125 Centipoise	165 Centipoise
Dureza a Lápis ^d		H	H
Brilho a 60°		85 UB	85 UB
Camada Seca		20 µm	25 µm
a- Solvente aromático b- Catalisador c- Não voláteis		d- Dureza a Lápis – Escala de dureza: HB; F; H; 2H; 3H UB – Unidade de brilho	

Para este tipo de formulação, após aplicação e cura, o sistema de resinas representa de 50 a 60% do filme seco, sendo, assim, o constituinte de maior concentração no revestimento aplicado. Por este motivo, é conferida à resina a maior responsabilidade nas propriedades e características do revestimento.

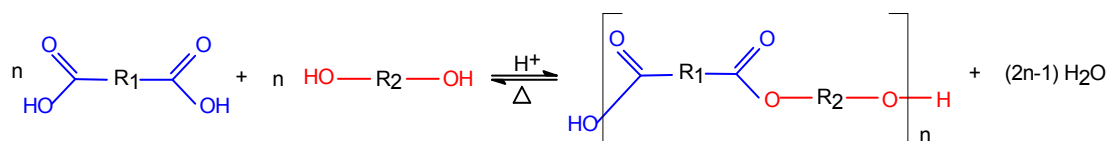
O rendimento de aplicação da tinta é uma função da concentração de sólidos por volume, espessura do filme seco e da rugosidade do substrato³. Para a formulação B, apresentada na tabela 1, há um rendimento aproximado de 21 m²/L com uma camada seca de 25 µm aplicado em chapa metálica, onde a rugosidade é considerada desprezível. Uma tinta branca com as características da formulação B é encontrada no mercado com um valor

* Estrutura química apresentada em anexo

aproximado de R\$18,00 o litro. Com base na formulação, é verificada a grande contribuição da resina na composição do preço da tinta. Hoje, uma resina poliéster importada chega a ter um custo superior de 3 a 4 vezes com relação a uma similar desenvolvida no Brasil. Com isto, torna-se um fator competitivo no mercado o desenvolvimento e pesquisa de novas resinas juntamente com a sua produção.

2.3 – Síntese de resina poliéster

Os poliésteres podem ser obtidos pela reação direta de condensação entre ácidos dicarboxílicos e/ou anidridos e álcoois polifuncionais, conforme esquema 1 abaixo⁶:



Esquema 1 – Reação genérica de obtenção de poliésteres

A cinética de reação depende das características dos monômeros, como os grupos funcionais primários, secundários ou terciários, a concentração, proporção e solubilidade, a presença de catalisador e a temperatura. Devido à reação ser reversível, a H₂O formada é removida do meio reacional por destilação, para evitar a hidrólise do grupo éster formado⁷. A larga variedade de monômeros permite a formulação de resinas para a obtenção de diferentes estruturas de poliéster, com uma excelente extensão de propriedades e desempenho⁸.

Johnson e Sade⁹ estudaram novos tipos de monômeros para formulação de resinas poliésteres destinadas à fabricação de tintas em pó. Foram avaliados os glicóis neopentil glicol (NPG*), etileno glicol (EG*), 1-4 ciclohexano dimetanol (1-4 CHDM*), bisfenol A hidrogenado (HBPA*),

* Estrutura química apresentada no apêndice 1

hidroxipivalil hidroxipivalato (HHPH*) e 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol (BEPD*). Como diácidos, foram avaliados os ácidos tereftálico (TA*), isoftálico (IPA*), 1-4 ciclohexano dicarboxílico (1-4 CHDA*) e 1-3 ciclohexano dicarboxílico (1-3 CHDA*). As diferentes resinas foram sintetizadas por esterificação direta e em seguida caracterizadas. Verificaram a influência dos monômeros nas características física e química da resina, como a temperatura de transição vítrea (Tg), índice de acidez (IA), viscosidade e distribuição de massa molar. Posteriormente na tinta, avaliaram a influência das resinas quanto à estabilidade e alastramento durante o processo de cura. Os resultados mostraram que essas resinas elaboradas com 1-4 CHDA tiveram como características a redução da Tg e viscosidade quando comparadas com as elaboradas à base de TA. Já as resinas nas quais os glicóis foram substituídos por HBPA apresentaram um aumento da Tg e viscosidade. A substituição do NPG pelo glicol HHPH resultou na redução da Tg e viscosidade das resinas.

Jones e Mc. Carthy⁸ estudaram os diferentes níveis de estabilidade hidrolítica de resinas poliésteres solúveis em água. O objetivo foi demonstrar variações na estabilidade dos poliésteres em função da composição das resinas, provenientes das variações de glicóis e diácidos. Foi utilizado um modelo matemático de otimização de experimentos para avaliação dos diácidos. Utilizou como glicol o TMPD* (2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol), variando os ácidos 1-4 CHDA, IPA e Adípico (AD*). Para estudo dos glicóis, foi utilizado o mesmo modelo matemático, avaliando os glicóis NPG, BEPD e HHPH. Os resultados mostraram que a estabilidade das resinas foi induzida por monômeros hidrofóbicos como 1-4 CHDA e BEPD. Em termos práticos, a escolha dos monômeros poderia ser baseada nas constantes de dissociação para os diácidos, no grau de solubilidade em água para os glicóis e no impedimento estérico para ambos, como o melhor resultado de estabilidade hidrolítica.

2.3.1 – Equações básicas para formulação de resinas poliéster

O cálculo das formulações^{3,7,10} permite determinar teoricamente as características da resina que são de grande importância para a compreensão das propriedades no produto final aplicado. É também considerado de grande utilidade para a reformulação, melhoria de determinadas propriedades e obtenção de novas resinas. Na formulação de resinas com aplicação em tintas, excesso de grupo OH é necessário para controle da reação e obtenção de um polímero hidroxilado, que posteriormente será utilizado para reação com o agente reticulante¹¹.

A reação se processa baseado no conceito fundamental, de que os compostos químicos reagem entre si na razão de seus equivalentes. O equivalente de um composto químico é o resultado da divisão da sua massa molar pela funcionalidade, que neste caso são considerados o número de grupos funcionais presentes na molécula³. A fundamental característica do processo de poliesterificação é a reação por etapas, em que as moléculas que possuem dois ou mais grupos funcionais vão reagindo e construindo as cadeias poliméricas, aumentando a massa molar.

Patton, T. C. em 1962, apresentou em seu livro “*Alkyd Resin Technology; Formulating Techniques and Allied Calculation*” um conjunto de equações utilizadas para o cálculo de resinas alquídicas e poliésteres. O autor tomou como base a equação de Carothers para elaborá-las. A equação de Carothers e suas formas simplificadas podem ser utilizadas no processo de poliesterificação, devido à correlação do grau de polimerização com a massa molar do polímero. Durante o processo, a evolução dessas características podem ser acompanhadas pelo monitoramento do índice de acidez da resina^{3,7}.

O índice de acidez (IA) é um parâmetro importante, pois permite acompanhar o desenvolvimento da reação através da determinação da quantidade de grupos carbonila presente no meio reacional. Portanto, fornece a quantidade de ácido que ainda vai reagir. No polímero resultante, permite determinar a quantidade de carbonilas existentes no final da polimerização. O índice de acidez é definido como a quantidade de KOH, expressa em miligramas, necessária para neutralizar 1 grama de material. A qualquer

momento da reação, o IA pode ser determinado por volumetria usando solução de KOH.

A tabela 2 apresenta um exemplo de formulação de resina poliéster, que será utilizado para demonstrar as equações usadas no cálculo das resinas poliésteres, estudadas neste trabalho. A tabela apresenta a quantidade de cada monômero utilizado na reação, massa molar, funcionalidade e equivalente.

Tabela 2 – Formulação de Resina Poliéster

	Monômeros	Massa (g)	Massa molar	F	Equivalente grama	Moles	Número de equivalentes
Polióis	NPG	772,7	104,15	2	52,08	7,419	14,837
	TMP	300,9	134,18	3	44,73	2,243	6,727
Poliácidos	PAN	818,5	148,12	2	74,06	5,526	11,052
	AD	507,9	146,14	2	73,07	3,475	6,951
	<i>Total</i>	<i>2400,0</i>	<i>#</i>	<i>#</i>	<i>#</i>	<i>18,663</i>	<i>39,567</i>
Legenda: NPG: Neopentil glicol; TMP: Trimetilol propano; PAN: Anidrido ftálico; AD: Ácido adípico F: Funcionalidade do monômero							

O excesso de hidroxilas utilizado na formulação é calculado com base nos equivalentes, sendo expresso na forma de porcentagem, conforme a equação 1.

$$R_{OH} = \{(E_{OH} / E_H) - 1\} \times 100$$

Equação 1, onde:

R_{OH} Excesso de equivalente de álcool usado na formulação em relação ao equivalente ácido (%)

E_{OH} Somatório dos equivalentes grama dos álcoois utilizados

E_H Somatório dos equivalentes grama dos ácidos utilizados

100 Porcentagem

$$R_{OH} = \{(14,837 + 6,727) / (11,052 + 6,951) - 1\} \times 100 = 19,8 \%$$

Índice de acidez inicial da resina no começo do processo pode ser calculado por:

$$IA_0 = (56100 \times E_H) / W \quad \text{Equação 2, onde:}$$

IA_0 Índice de acidez inicial (mg de KOH / g de resina)
 56100 Miliequivalente do KOH
 E_H Somatório dos equivalentes grama dos ácidos utilizados
 W Carga total de monômeros em gramas

$$IA_0 = \{56100 \times (11,052+6,951)\} / 2400 = 420,8 \text{ mg KOH / g}$$

O grau de conversão dos monômeros (P) pode ser calculado em um instante qualquer da reação com base no IA determinado por volumetria. Será usado como exemplo uma reação conduzida até um IA=6.

$$P = \{(IA_0 - IA) / IA_0\} \times 100 \quad \text{Equação 3, onde:}$$

P Grau de conversão com base no IA (%)
 IA_0 Índice de acidez inicial (mg de KOH / g de resina)
 IA Índice de acidez final (dosado)
 100 Porcentagem

$$P = \{(420,8 - 6) / 420,8\} \times 100 = 98,6 \%$$

O rendimento (g) da reação num determinado instante é a diferença entre a carga total de monômeros e a água formada até esse momento. Para a remoção de 224g, tem-se:

$$Y = W - H_t \quad \text{Equação 4, onde:}$$

Y Rendimento em função do IA determinado (g)
 W Carga total de monômeros em gramas
 H_t Água de reação formada até o instante "t" para o IA determinado

$$Y = 2400 - 224 = 2176 \text{ g}$$

O índice de hidroxila apresenta o teor de grupos hidroxila presente no polímero e pode ser calculado pela equação 5. O resultado é expresso em miligramas de KOH por um grama de polímero.

$$\text{IOH} = \text{IA} + \{(\text{E}_{\text{OH}} - \text{E}_{\text{H}}) \times 56100 / \text{Y}\} \quad \text{Equação 5, onde:}$$

IOH	Índice de hidroxila
IA	Índice de acidez final (dosado)
E _{OH}	Somatório dos equivalentes grama dos álcoois utilizados
E _H	Somatório dos equivalentes grama dos ácidos utilizados
56100	Miliequivalente do KOH
Y	Rendimento em função do IA determinado (g)

$$\text{IOH} = 6 + \{[(14,837 + 6,727) - (11,052 + 6,951)] \times 56100 / 2175,4\} = 97,8 \text{ mg KOH / g}$$

O equivalente de hidroxila representa a massa do polímero em gramas na qual contém 1 hidroxila funcional e pode ser calculada com base no IOH, conforme equação 6. Este valor pode ser utilizado para cálculo estequiométrico da relação de resinas, com formação de um sistema termofixo.

$$\text{OH}_{\text{eq}} = 56100 / \text{IOH} \quad \text{Equação 6, onde:}$$

OH _{eq}	Equivalente de hidroxila. A massa de resina (g) na qual possui 1 equivalente de OH
56100	Miliequivalente do KOH
IOH	Índice de hidroxila

$$\text{OH}_{\text{eq}} = 56100 / 97,8 = 573 \text{ g}$$

Para as reações por etapas, o tamanho da cadeia é determinado por uma disponibilidade local dos grupos reativos nos extremos da cadeia em crescimento. Nos processos de policondensação, o aumento da massa molar ocorre continuamente durante a reação, e normalmente são necessários longos tempos de reação para a obtenção de um polímero de elevada massa molar.

Toda vez que ocorre uma esterificação, duas moléculas se unem formando uma outra de massa molar próxima a soma das duas, havendo então o desaparecimento de um grupo ácido. Em qualquer momento da polimerização, o total de grupos ácidos existentes, isto é, não reagidos, pode ser determinado pelo índice de acidez. Com isto, pode-se calcular a massa molecular numérica média com base no IA, conforme equação 7:

$$M_n = Y / \{ (M_t - E_H) + Y \times (IA / 56100) \} \quad \text{Equação 7, onde:}$$

M_n	Massa molar média numérica do polímero, calculado em função do IA final
Y	Rendimento em função do IA determinado (g)
M_t	Somatório dos moles totais de monômero da fórmula.
E_H	Somatório dos equivalentes grama dos ácidos utilizados
IA	Índice de acidez final
56100	Miliequivalente do KOH

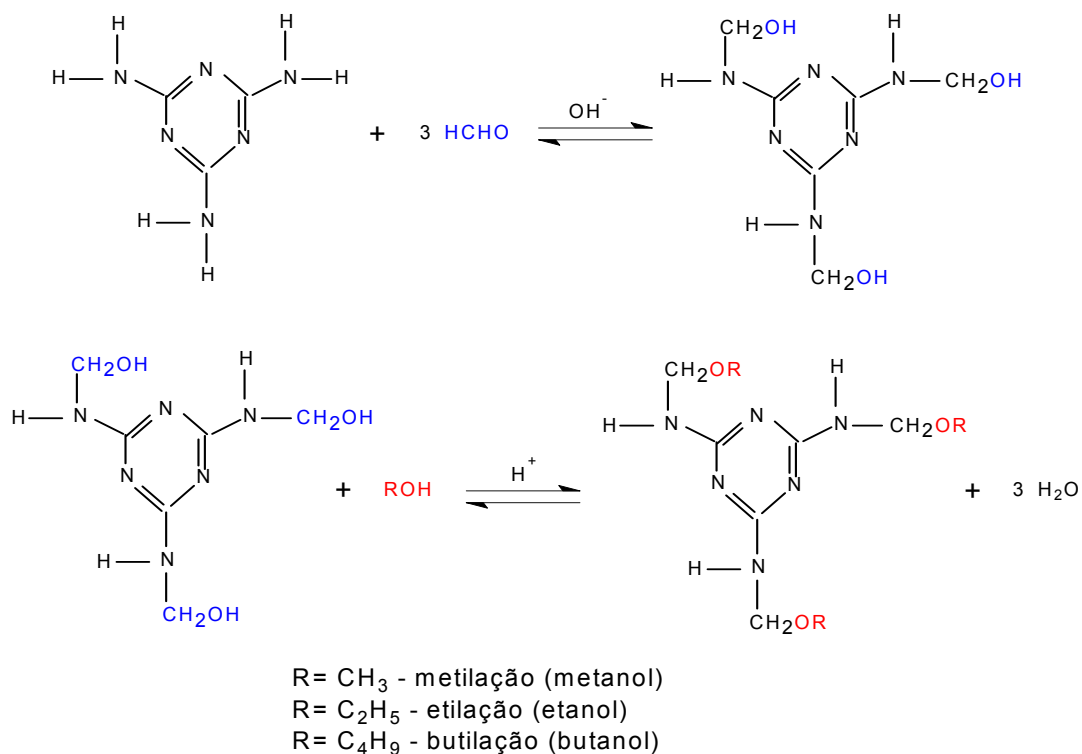
$$M_n = 2175,4 / \{ (18,663 - 18,003) + 2175,4 \times (6 / 56100) \} = 2437$$

2.4 – Reação de reticulação da resina poliéster com resina de melamina.

A resina de melamina formaldeído eterificada tem sido largamente usada como agente reticulante em tintas termocuráveis por mais de 60 anos¹². Os sistemas poliéster/melamina e acrílico/melamina têm sido muito utilizados na indústria de tintas de altos sólidos¹³, tanto na forma pigmentada como na forma de verniz. Já o revestimento acrílico/melamina é mais empregado na indústria automobilística¹⁴.

A resina de melamina é obtida pela reação da melamina (2,4,6-triamina-1,3,5-triazina) com formaldeído na presença de ácido ou álcali (metilolação), obtendo assim, diversos grupos metilol no primeiro estágio. O número de grupos metilol formados é função da relação molar do formol com a melamina. Esta relação é extremamente importante na preparação das resinas correspondentes e as mais comuns estão entre 3 a 6 moles de formol para 1 mol de melamina. Em uma etapa posterior, é realizada a eterificação

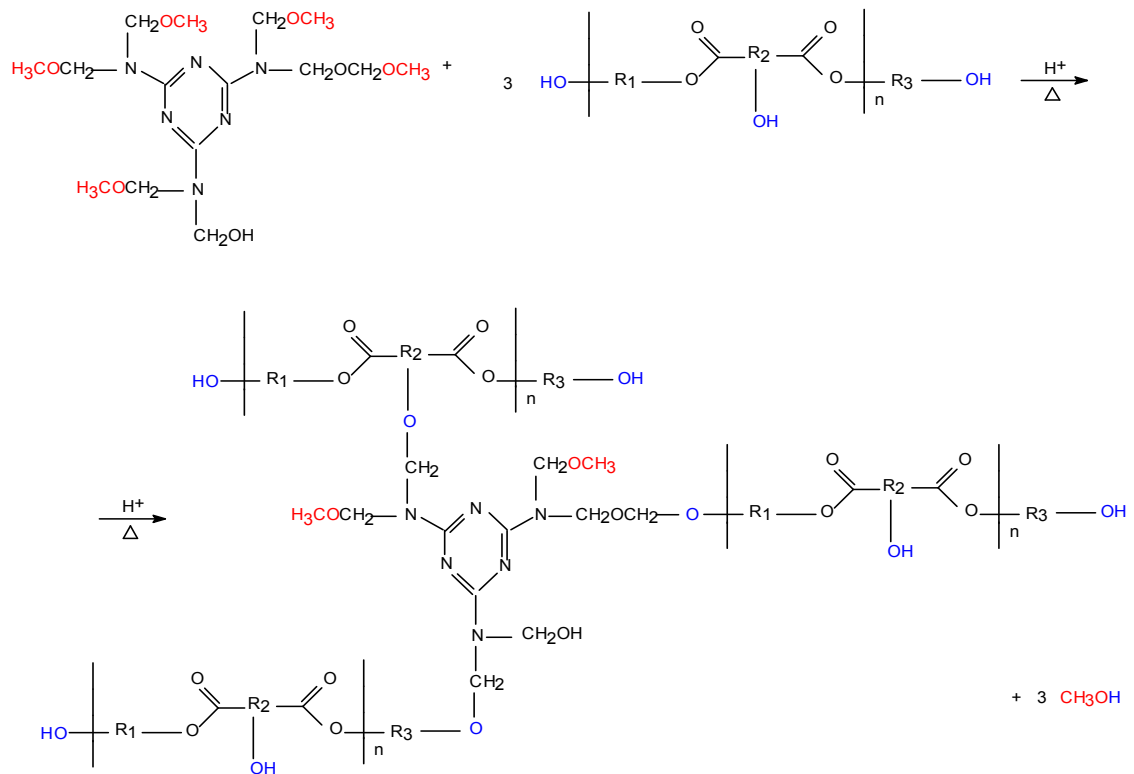
(alquilação) dos grupos metilol formados com álcool (ROH) na presença de catálise ácida, obtendo assim uma resina solúvel em sistemas orgânicos. Os grupos éteres formados são os principais responsáveis pela reação de reticulação nos sistemas termocuráveis. Normalmente são utilizados como álcool o metanol, etanol, butanol e isobutanol, que agem também como solvente do meio reacional. A escolha do tipo de álcool para eterificação é determinante nas propriedades da resina^{3,14,15}. O esquema 2 representa a reação de obtenção das resinas de melamina.



Esquema 2 – Reações do processo de obtenção das resinas de melamina-formaldeído eterificadas¹⁵

2.4.1 – Reação de reticulação

As resinas de poliésteres são formuladas com excesso de álcool polifuncional com a finalidade de obter um polímero hidroxilado para posterior reação com resina de melamina/formaldeído e formação de um sistema termofixo. Em função do excesso de glicol utilizado na síntese do polímero, é possível obter diferentes concentrações de hidroxila na cadeia polimérica (Índice de Hidroxila - IOH). Este valor é utilizado para calcular a relação mássica entre as resinas de poliéster e de melamina (agente reticulante) para a formação do sistema reticulado¹⁰. Quanto maior o índice de hidroxila no poliéster, maior a quantidade de melamina a ser usada para a relação estequiométrica. O esquema 3 mostra a reação de reticulação do poliéster hidroxilado com a resina de melamina.



Esquema 3 - Reação de reticulação de um poliéster hidroxilado com uma resina de melamina¹⁶.

Wilson e Pfohi¹⁶, utilizando análise de espectroscopia na região do infravermelho, avaliaram os tipos de reações que envolvem o processo de cura entre a resina de melamina/formaldeído e poliéster hidroxilado. As reações de reticulação foram monitoradas obtendo uma série de espectros de FTIR durante o processo de cura a 120°C por 30 minutos. O acompanhamento dos grupamentos OH do poliéster e dos grupamentos metóxi (-OCH₃) da melamina, mostrou que nos 8 primeiros minutos de reação houve um total consumo dos grupamentos OH pertencentes ao poliéster juntamente com os grupamentos metóxi da melamina. Após 8 minutos de reação, até o término do processo de cura (30 minutos), foi observado um consumo gradativo dos grupos metoxi referente às reações de autocondensação da resina de melamina. Concluíram que na presença de catalisador ácido, a principal reação de reticulação é a transesterificação dos grupos OH do poliéster com os grupamentos metóxi presentes na melamina.

Hirayama e Urban¹⁷ estudaram a distribuição de melamina em filmes de poliéster/melamina usando a técnica de ATR (Reflexão Total Atenuada) em espectroscopia de FTIR. Para isto, utilizou-se uma resina de poliéster com baixo índice de hidroxila (IOH) reticulado com resina de melamina, na proporção em peso de 70/30 respectivamente. Após a aplicação, o filme foi curado em estufa a 250°C. As análises de FTIR-ATR mostraram que a melamina encontra-se distribuída na face superior do filme, o que melhora a propriedade do revestimento quanto à resistência à mancha. Entretanto, a distribuição é uma função complexa e depende de fatores, como: a quantidade de ácido usado como catalisador, o índice de hidroxila do poliéster, a espessura do filme. Além disso, também depende das diferentes velocidades das reações que ocorrem durante o processo de cura entre as interfaces do filme com o ar e do filme com o substrato.

2.5 – Sistema de pintura “Coil Coating”.

“Coil coating” é um sistema de pintura contínua usado no revestimento de chapas metálicas do tipo aço galvanizado, laminado a frio, folha de flandres e alumínio¹⁸. A figura 1 apresenta o esquema de uma linha de pintura para “Coil Coating”. A entrada da linha é composta de um desbobinador de chapa, seguido de um acumulador e tanques para tratamento químico. Posteriormente, tem-se a aplicação primer, secagem e cura. Na cabine inferior, aplica-se a tinta de acabamento seguido de secagem e cura na estufa inferior. Por final, tem-se um outro acumulador de chapa, uma sala de inspeção e um rebobinador no final da linha.

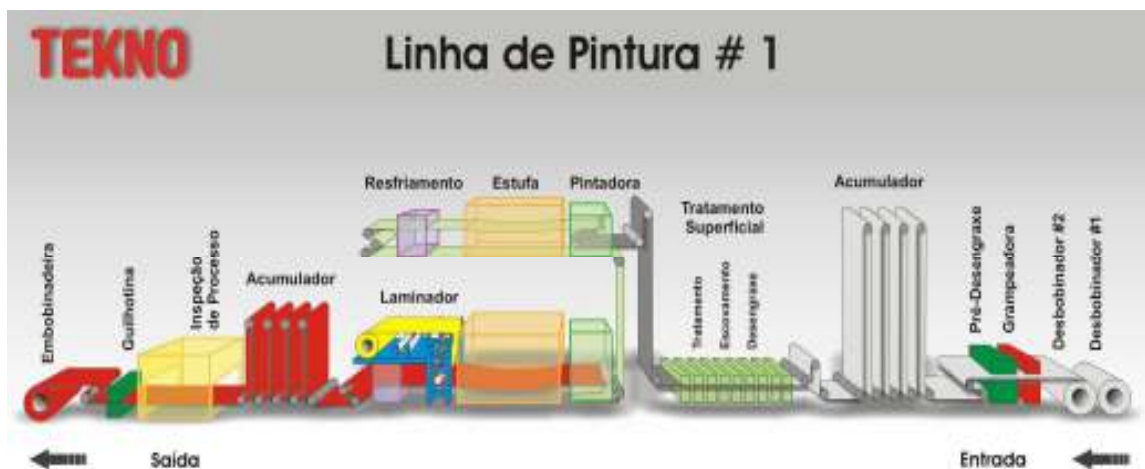


Figura 1 - Unidade de pintura para sistema de “Coil Coating”.

As vantagens deste sistema de pintura são⁵:

- Baixo custo de produção, devido ao sistema de revestimento ser um processo contínuo de pintura, em que a chapa metálica na forma de bobina é desenrolada no início da linha, tratada quimicamente e pintada. No final, a chapa metálica é rebobinada, daí o termo “COIL COATING”.

- A poluição ambiental é baixa, devido às unidades de pintura serem equipadas com incineradores, que reduzem a níveis muito baixos a emissão de solventes para a atmosfera.
- Alta qualidade no acabamento.
- As chapas são fornecidas pré-pintadas ao mercado, não necessitando por parte da indústria de transformação a compra e a manipulação de tintas, reduzindo, assim, os custos e os riscos do processo de pintura.

As chapas pré-pintadas possuem variedades de acabamentos, cores e diferentes intensidades de brilho. Posteriormente devem suportar os principais processos de industrialização, como corte, dobramento, puncionamento, perfilação, estampagem profunda e outros, sem causar danos ao revestimento e sem alterar a qualidade final do produto. As propriedades críticas requeridas para o sistema são: flexibilidade, adesão, dureza, resistência à abrasão, estabilidade ao intemperismo, resistência à mancha, detergente e corrosão¹⁹.

Algumas aplicações das chapas pré-pintadas estão apresentadas na tabela 3 e na figura 2. A tabela 3 apresenta as diferentes aplicações das chapas pré-pintadas, com segmentos de mercados na construção civil, eletrodoméstico e outros. Já a figura 2 traz ilustrações das aplicações das chapas pré-pintadas, como telhas, fachadas e outras.

Tabela 3 - Aplicação de chapas pré-pintadas

Segmento de mercado		
Construção civil	Eletrodoméstico	Diversos
Telhas metálicas	Portas e gabinetes de geladeiras	Balcão frigorífico
Fechamentos e fachadas	Gabinetes de máquina de lavar e forno de microondas	Placas de sinalização
Calhas	Laterais e painéis de fogão	Câmaras frigoríficas
	Freezer horizontal	Laterais e tetos de ônibus

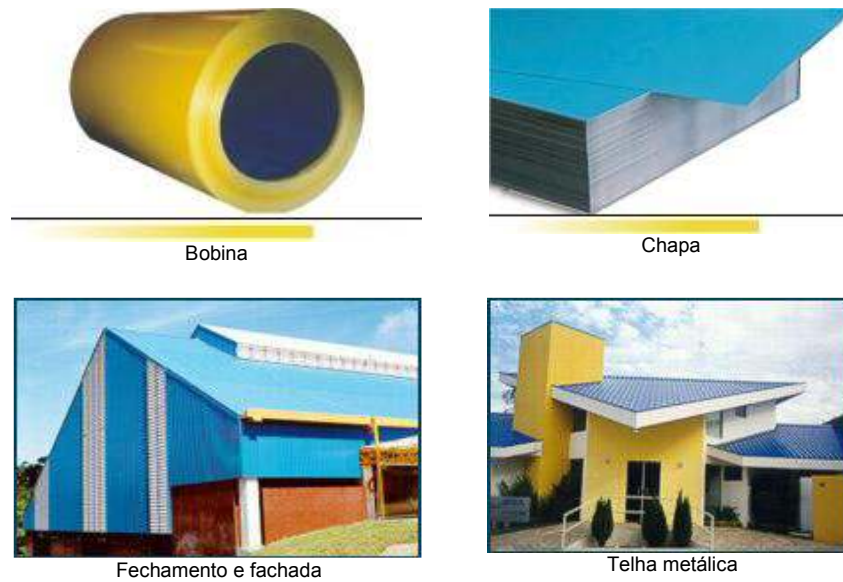


Figura 2 - Utilização de material pré-pintado

Baseado em dados da ECCA⁵ (European Coil Coating Association), entre os principais tipos de resinas destinadas à fabricação de tintas para “Coil Coating”, as resinas à base de poliéster são dominantes (em torno de 60%) quando comparadas a outros diferentes tipos de resinas, como as acrílicas, poli(fluoreto de vinilideno), epóxi, vinílicas, etc. A figura 3 apresenta um histograma com os diferentes tipos de resinas utilizadas no sistema de “Coil Coating”, sendo as poliésteres dominantes.

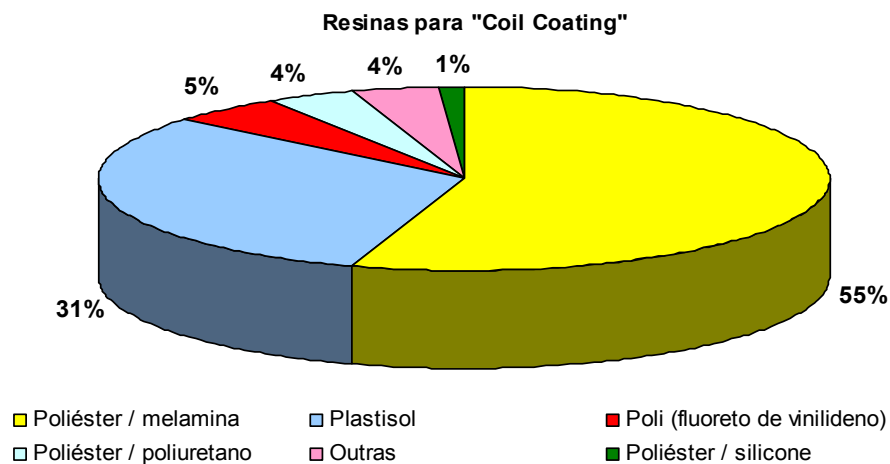


Figura 3 - Resinas utilizadas para “Coil Coating”⁵

2.6 – Durabilidade do revestimento.

Na revisão bibliográfica referente à durabilidade do revestimento, foram abordadas as características do meio de degradação, apresentando as particularidades do intemperismo natural e o acelerado. Foram verificados os processos de fotodegradação para material polimérico e os aditivos de preservação utilizados na indústria de tintas, com seus tipos e mecanismo de atuação. Por último, foram apresentadas as técnicas de caracterização dos processos de degradação e os mecanismos propostos na literatura, incluindo as alterações na estrutura química, alterações de morfologia e perdas de propriedades.

A durabilidade pode ser definida como a capacidade de uma tinta em resistir à degradação quando exposta a condições externas e adversas. Condições ambientais possuem enormes efeitos sobre a durabilidade dos revestimentos, e devido a isto, testes e métodos são desenvolvidos para o monitoramento do desempenho do sistema de pintura quando simulados em condições de uso ²⁰.

O processo de degradação inclui alterações de propriedades e características estéticas, como perda de propriedades mecânicas, resistência química, adesão, redução de brilho, descoloração, calcinação, trincas, manchas d'água e outras.

Testes de estabilidade exterior têm sido realizados para a avaliação e conhecimento dos principais processos fotoquímicos de degradação do revestimento, principalmente a foto-oxidação e a hidrólise, como as principais reações de degradação por exposição à luz solar, ar, umidade e temperatura. Esses processos estão correlacionados e são acelerados com o aumento da temperatura. Variações de temperatura e umidade podem resultar em rachaduras no filme, provenientes da expansão e contração da tinta e do substrato. A velocidade com que os processos de degradação ocorrem varia dependendo do local de exposição, tempo de exposição (horas, anos), composição do revestimento e do substrato²¹.

2.6.1 - Intemperismo natural e acelerado

A degradação por exposição exterior natural (intemperismo) é caracterizada por um processo longo, em que vários anos de testes podem ser requeridos antes de uma degradação significativa ser observada. Para o desenvolvimento de novas formulações de tintas e eventual introdução de um novo produto no mercado, uma alternativa apropriada é sujeitar as amostras a testes em equipamentos que simulam o intemperismo natural sob condições mais agressivas de radiação UV, umidade e temperatura, ocasionando, portanto, uma degradação acelerada do revestimento²².

Os testes reproduzem em laboratório o aspecto sinérgico da atmosfera de forma que se possa correlacioná-lo com as condições encontradas no meio natural²³. Para os opositores ao envelhecimento artificial, a expressão “experimento para acelerar o envelhecimento natural” é imperfeita. Eles argumentam que a diversidade de condições encontradas na natureza e suas interações com o material são as maiores razões para complexidade dos processos de degradação. Assim as condições escolhidas para um teste artificial produzirão dados peculiares a esta condição²⁴.

A figura 4 apresenta de forma comparativa a distribuição das energias espectrais em função dos diversos comprimentos de onda, produzidas pelos diferentes sistemas de iluminação artificial, em relação à luz solar terrestre²⁵. O espectro identificado na figura como “Arco de Carbono” é proveniente do eletrodo de carbono que foi utilizado neste trabalho como fonte de radiação UV na câmara de “Weather-Ometer”.

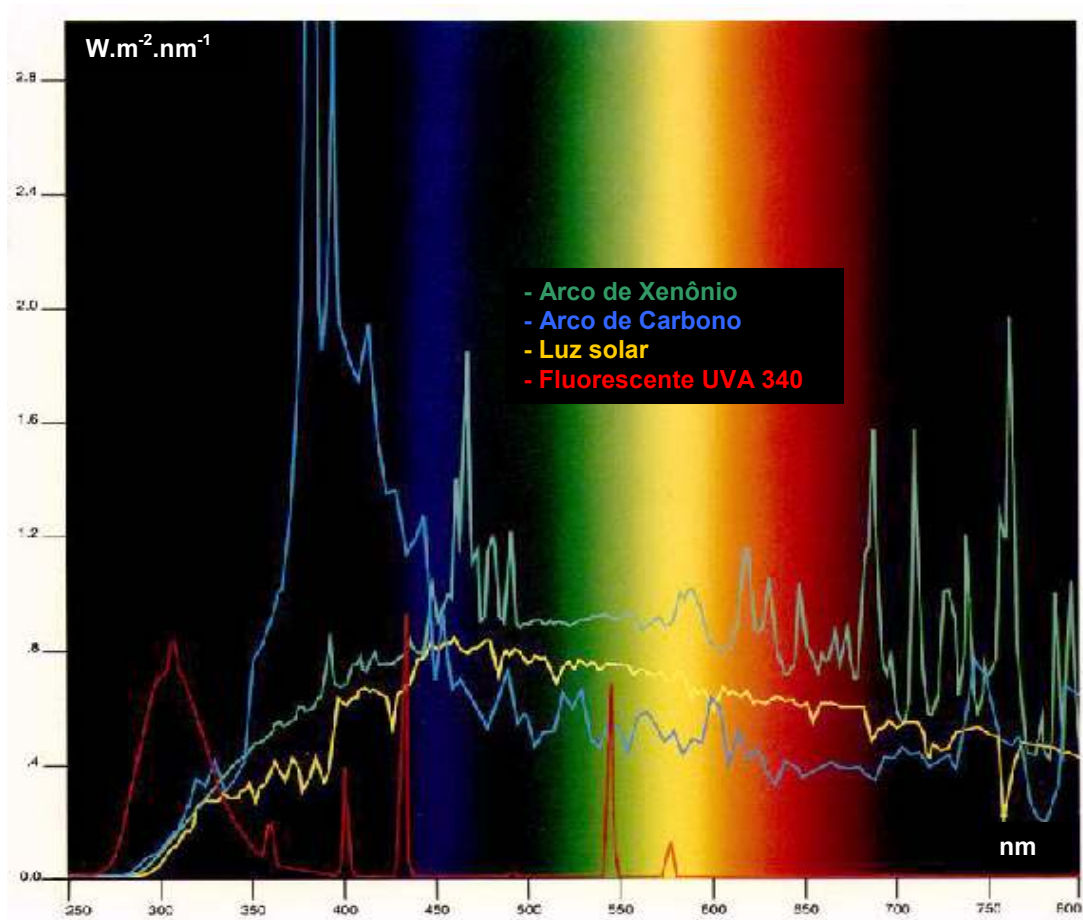


Figura 4 - Espectro de fontes artificiais de luz em comparação a luz solar²⁵

O espectro da fonte de luz, proveniente do eletrodo de carbono, apresenta pouca semelhança à luz solar devido à alta intensidade de emissão de radiação UV, com pico em 358 nm e 386 nm. Sendo assim, é muito mais intensa do que a luz solar natural. Neste tipo de fonte, pode-se esperar um efeito de degradação mais acentuado do que o da radiação solar para materiais que absorvem a radiação UV com baixos comprimentos de onda, as quais são as principais responsáveis pela degradação dos polímeros. Quando utilizada sem o uso de filtros para a radiação UV de baixos comprimentos de onda, os resultados de estabilidade de alguns materiais podem ser distorcidos quando comparados aos testes de exposição à radiação solar²⁶.

Neste trabalho, foi utilizado como fonte de radiação UV o eletrodo de arco de carbono, isto porque os ensaios de degradação foram realizados segundo norma técnica da NCCA (National Coil Coaters Association).

A tabela 4 apresenta a distribuição comparativa da radiação UV de diferentes fontes ²⁰. Estão apresentadas como fonte a luz solar, eletrodo de arco de carbono e as lâmpadas de xenônio e fluorescente. É possível verificar as diferentes composições de luz em função do comprimento de onda.

Tabela 4 - Distribuição comparativa de irradiação de fontes artificiais e natural

Comprimento de onda (nm)	Luz solar (%)	Xenônio 6500 W (%)	Arco de Carbono (%)	Luz Fluorescente (%)
300	0.01	0.01	0.5	14.0
300 - 340	1.6	1.5	2.5	70.0
340 – 400	4.5	5.0	11.0	13.0
Total até 400	6.1	6.5	14.0	97.0
400 – 750	48.0	51.5	34.0	3.0
750	46.0	42.0	52.0	0.0
Total até 750	94.0	93.5	86.0	3.0

Trabalhos foram realizados com o objetivo de estudar a correlação entre os resultados de exposição natural e os testes acelerados²². A maioria concluiu que os testes acelerados não são correspondentes e nem coerentes quando comparados os diferentes tipos de recobrimentos avaliados¹⁴. No caso de filmes de PEBD (polietileno de baixa densidade), para uso na plasticultura, foi observada uma correlação equivalente a 1 hora de “Weather-Ometer” (lâmpada de xenônio) com 9 horas de envelhecimento natural na cidade de São Carlos/SP, com base nos resultados do Índice de Carbonila dos filmes avaliados²³.

Gerlok *et al.*²⁷ estudaram a degradação de dois vernizes sendo um poliéster/uretano e o outro um acrílico/melamina. Os filmes foram avaliados em diversos tipos de aparelhos equipados com diferentes tipos de filtros de radiação UV. Os testes foram comparados com exposição natural na Flórida e no Arizona. Verificaram também a influência de aditivos do tipo HALS

(“Hindered Amine Light Stabilizers”) e UVA (Absorvedores de radiação UV) na correlação dos resultados. As alterações ocorridas durante os ciclos de degradação foram acompanhadas por espectroscopia no FTIR. Os resultados apresentaram diferentes níveis de correlação dos equipamentos acelerados com a exposição natural.

2.7 – Fotodegradação

A luz é geralmente descrita como uma radiação visível ao olho humano, com comprimentos de onda entre 400 e 750 nm. Esta luz visível é uma parte da radiação eletromagnética à qual a terra esta exposta. Muitas das radiações eletromagnéticas de alta energia ($\lambda < 290$ nm) são absorvidas pela atmosfera terrestre, especialmente pela camada de ozônio na estratosfera. A radiação UV que alcança a superfície terrestre representa somente 6% de toda a luz, mas é a principal responsável pela maior parte dos danos produzidos quando os polímeros são expostos às influências do intemperismo⁴.

Os processos de fotodegradação ocasionam rupturas total ou parcial das cadeias poliméricas e, como consequência, a diminuição do grau de polimerização e perda das propriedades²⁸.

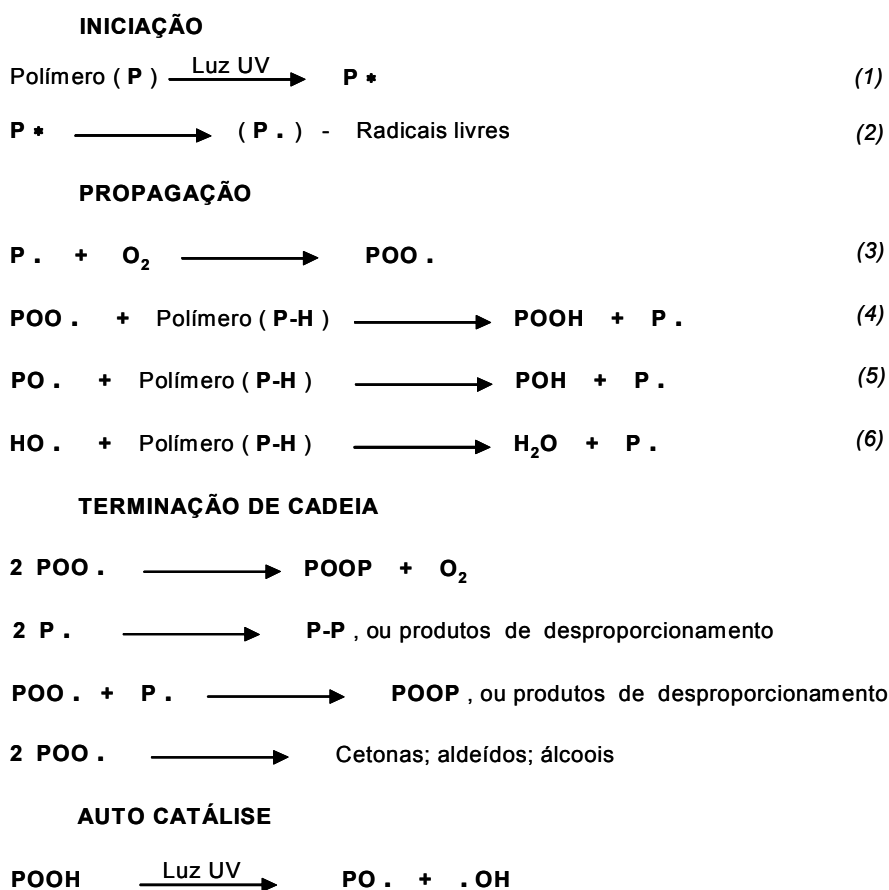
Ranby e Rabick²⁹ apresentaram uma relação entre comprimento de onda e a energia de dissociação de diferentes moléculas, demonstrando que a radiação UV alcançada na superfície terrestre é suficientemente rica em energia para romper as ligações covalentes, como as encontradas nos polímeros. Somente a luz absorvida é capaz de iniciar os processos fotoquímicos de degradação.

Polímeros puros como o poli(metacrilato de metila), polietileno e poliéster alifático são fotoquimicamente estáveis entre 300 e 400 nm, pelo fato de não absorverem luz nestas faixas. Entretanto, impurezas que absorvem a luz tornam os polímeros sensíveis à radiação UV, como resíduos de catalisadores, produtos da própria oxidação e substâncias adicionadas durante

o processo de fabricação. Polímeros que possuem em sua estrutura básica grupos absorvedores de UV são susceptíveis à degradação fotoquímica. Exemplos típicos incluem o poliestireno e copolímeros de estireno, poliuretanos aromáticos, poliésteres e epóxidos.

2.7.1 – Processos de foto-oxidação

Wicks *et al.*³⁰ apresentaram vários conceitos sobre a iniciação da degradação foto-oxidativa de polímeros, explicando por etapas o mecanismo proposto para o processo. Este mecanismo é muito citado na literatura de forma geral e está apresentado no esquema 4.

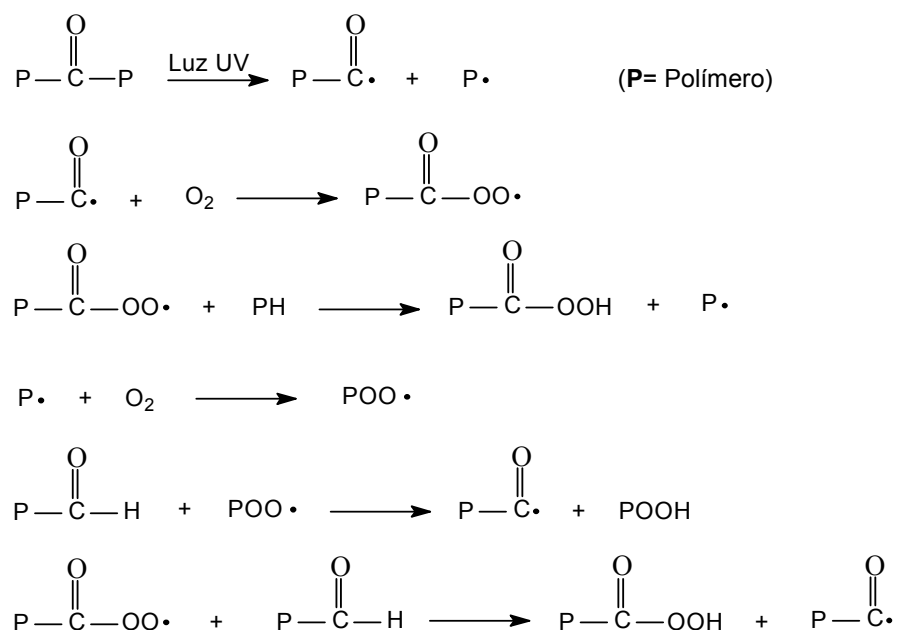


Esquema 4 – Representação do mecanismo de foto-oxidação de polímeros apresentado por Wicks *et al.*³⁰

No processo de iniciação, ocorre a absorção de luz UV pelo polímero (**P**) ou por outro componente do revestimento, produzindo um estado excitado altamente energético (**P*** - *reação 1*), podendo resultar na cisão homolítica de ligações, gerando os radicais livres (**P.** - *reação 2*). Na propagação, os radicais livres formados reagem com O₂ (auto-oxidação - *reação 3*), principalmente para iniciar a degradação do polímero, formando hidroperóxidos (**POOH**) e peróxidos (**POOP**). Os produtos formados são espécies instáveis no processo de foto-oxidação, que, por ação da luz solar e moderado aquecimento, se dissociam produzindo radicais alcóxi (**PO.**) e hidroxí (**HO.**), tornando assim as reações de degradação autocatalíticas. Esses radicais são altamente reativos para a abstração de hidrogênio com formação de radicais poliméricos (**P.** - *reação 4, 5 e 6*), mantendo a continuidade da degradação do polímero.

O átomo de hidrogênio abstraído da macromolécula não é aquele existente nas extremidades da cadeia, mas sim qualquer átomo de hidrogênio presente na mesma. A susceptibilidade da cadeia à abstração do hidrogênio é função do tipo de ligação carbono-hidrogênio existente. Átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários são mais sensíveis à abstração do que os átomos ligados a carbonos secundários e primários respectivamente, ficando, assim, evidente que a abstração de hidrogênio de átomos de carbono no meio da cadeia é mais fácil do que nas extremidades³¹.

Durante o processo de propagação, a foto-oxidação de aldeídos e cetonas podem ocorrer com formação de perácidos que no caso são fortes agentes orgânicos oxidante, contribuindo para a autocatálise do processo de degradação, como apresentado no esquema 5.



Esquema 5 - Representação do mecanismo de foto-oxidação de aldeídos e cetonas, apresentado por Wicks *et al.*³⁰

A terminação do processo de foto-oxidação pode ocorrer por combinação de radicais livres gerados na iniciação e na propagação, formando um produto estável. Essas reações são responsáveis pela autoestabilização dos radicais livres, minimizando o processo de degradação do polímero³².

Wicks *et al.*³⁰ também apresentaram uma ordem geral de grupos C-H, organizados em ordem decrescente de vulnerabilidade para abstração de hidrogênio com formação de radical livre. Esses grupos estão apresentados a seguir, sendo as aminas o grupo mais sensível à abstração e os metil siloxanos os mais estáveis.

- Aminas: $-\underline{\text{CH}_2}-\text{NR}_2$
- Dialil: $-\text{CH}_2=\text{CH}-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}=\text{CH}-$
- Éter e álcool: $-\underline{\text{CH}_2}-\text{O}-\text{R}$
- Benzil, alil e alquil terciário: $\text{Ph}-\underline{\text{CH}_2}-$; $-\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{CH}_2}-$; $\text{R}_3-\underline{\text{CH}}$
- Uretanos: $-\underline{\text{CH}_2}-\text{NH}-\text{CO}-\text{OR}-$
- Esteres: $-\underline{\text{CH}_2}-\text{CO}-\text{O}-\underline{\text{CH}_2}-$
- Alquil primário e secundário: $-\underline{\text{CH}_2}-$; $-\underline{\text{CH}_3}$
- Metil siloxanos: $-\text{Si}(\underline{\text{CH}_3})_2-\text{O}-$

Resinas modificadas com derivados de silicones exibem uma alta durabilidade à foto-oxidação, geralmente proporcional ao conteúdo de silicone presente na resina. Ou seja, quanto maior a concentração de silicone na resina, maior a durabilidade à foto-oxidação. Isto é devido a menor vulnerabilidade à abstração de átomos de H durante o processo de propagação da foto-oxidação. A excelente durabilidade exterior de resinas fluoradas também pode ser atribuída, ou pelo menos em parte, à ausência ou à redução dos números de grupos C-H presente na estrutura da resina.

2.8 – Aditivos de preservação (foto-estabilizantes)

Como os processos de degradação não podem ser evitados, utilizam-se aditivos que podem eliminar por um certo tempo a etapa de iniciação, retardando o início da degradação, ou aditivos que consomem os produtos da reação de iniciação, impedindo a propagação da degradação³².

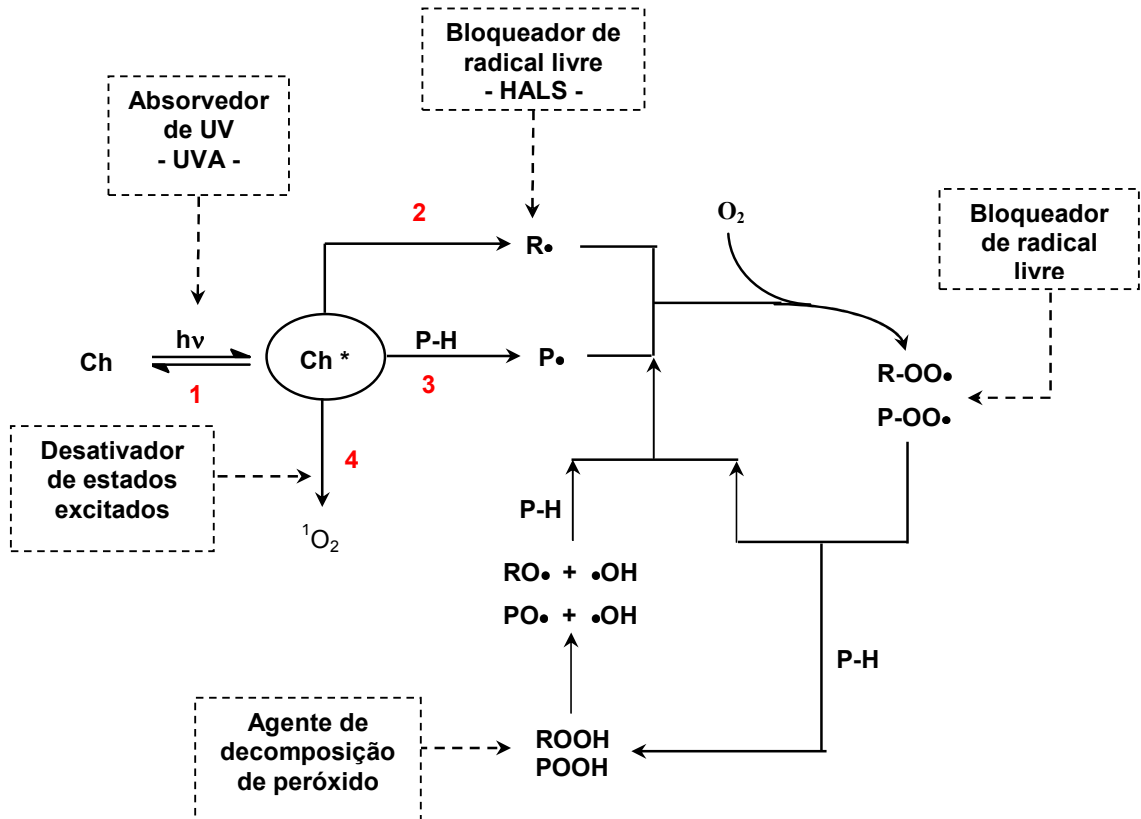
Os polímeros orgânicos comerciais sofrem reação com a luz porque possuem grupos cromóforos (grupos que absorvem luz de um determinado comprimento de onda) na cadeia polimérica ou impurezas. Estas podem estar presentes em concentrações muito baixas para serem detectadas por métodos tradicionais de análise, mas são suficientes para absorver luz e iniciar o processo de degradação.

Na estabilização de tintas, os processos de degradação são minimizados utilizando-se dois grupos de estabilizadores: os absorvedores de UV (UVA) e os bloqueadores de radicais livres (HALS – “Hindered Amine Light Stabilizers”). Os absorvedores de UV atuam basicamente na absorção preferencial da radiação UV quando incidida no filme polimérico, onde converte esta energia da radiação em vibração e energia rotacional das moléculas constituintes. Já o HALS atua nos radicais livres formados durante as reações de foto-oxidação, inibindo os radicais e transformando-os em substâncias estáveis, interrompendo o ciclo de degradação^{21, 33, 34}.

2.8.1 – Tipos de foto-estabilizadores e mecanismo de atuação

Os processos fotoquímicos descritos anteriormente (item 2.7), os quais resultam na degradação foto-oxidativa dos polímeros, fornecem uma indicação do melhor caminho para proteger e estabilizar essas substâncias contra os efeitos nocivos da luz⁴. Os aditivos são geralmente conhecidos como estabilizadores de luz (foto-estabilizadores). Este termo não está relacionado a nenhum mecanismo de ação dos aditivos, portanto o importante é especificar e identificá-los como absorvedores de UV ou bloqueadores de radicais livres.

O esquema 6 apresenta o “ciclo” do mecanismo de foto-oxidação e as várias opções de estabilização do polímero. Como aditivo de preservação, pode ser utilizado um absorvedor de UV, bloqueador de radicais livres e um agente de decomposição de peróxido, sendo que cada tipo de aditivo atua na estabilização de uma etapa específica do ciclo de foto-oxidação.



Esquema 6 - Representação do mecanismo de foto-oxidação e as opções de estabilização do polímero⁴

De uma maneira geral, o polímero contém muitos grupos cromóforos (*Ch*) que são capazes de absorver a radiação UV, causando em seguida uma transferência de elétrons na molécula. A absorção da luz por um cromóforo "***Ch***" converte este em um estado excitado "***Ch***^{*}", iniciando o ciclo de foto-oxidação. O ciclo de degradação prossegue com 4 possibilidades de reação, sendo:

- 1- O estado excitado (***Ch***^{*}) retorna ao estado fundamental via fluorescência, não resultando em prejuízo para o polímero;
- 2- O estado excitado (***Ch***^{*}) se decompõe em radicais livres, e em seguida reage com o polímero e/ou oxigênio;
- 3- O estado excitado (***Ch***^{*}) realiza abstração de átomo de hidrogênio do polímero, formando outros radicais livres;
- 4- O estado excitado (***Ch***^{*}) pode transferir a energia, como, por exemplo, para o oxigênio, levando a formação de singlete de oxigênio ¹O₂.

Para minimizar os efeitos causados pela continuidade do ciclo de foto-oxidação (reações de 2 a 3) e aumentar a proteção dos materiais poliméricos contra os efeitos nocivos da radiação UV, aditivos específicos devem ser utilizados para atuar em fases distintas do ciclo, como:

- O uso de absorvedores de UV (UVA) para atuar preferencialmente na absorção da radiação UV emitida sobre o material polimérico, reduzindo a formação do estado excitado "***Ch***^{*}";
- A utilização de um desativador adequado para eliminar o estado excitado "***Ch***^{*}" formado no polímero;
- O uso de bloqueadores de radicais livres (HALS), para interceptar os radicais livres formados, impedindo que os mesmos inicie o processo de foto-oxidação,
- O uso de agentes de decomposição de peróxidos para eliminar os peróxidos formados, que são resultados das reações de foto-oxidação.

Ávar e Bechtold³⁵ estudaram o comportamento de foto-estabilizantes do tipo absorvedores de UV e HALS, quando incorporados em um verniz poliuretano/acrílico. Os resultados mostraram que as fotoreações dos HALS eram praticamente independentes da matriz polimérica e que as combinações com diferentes absorvedores de UV não influenciaram nas fotoreações dos HALS e na cinética de fotodegradação dos respectivos absorvedores de UV. Concluíram também que o emprego de aditivos de absorção UV juntamente com HALS resultou em uma extraordinária estabilização dos filmes, verificada nos testes de retenção de brilho. De um modo geral, os aditivos mais eficientes são aqueles que durante o ciclo de degradação podem se auto-regenerar³².

2.9 – Caracterização do processo de degradação e mecanismos propostos

No estudo da fotodegradação de materiais poliméricos por ação de intemperismo, tanto acelerado quanto natural, diversas técnicas de caracterização têm sido utilizadas com o objetivo de identificar os principais processos fotoquímicos envolvidos, como também conhecer os efeitos da degradação sobre o material polimérico, como as perdas de propriedades mecânica e química e características estéticas. A tabela 5 apresenta uma relação de trabalhos realizados no estudo da degradação de diversos revestimentos poliméricos, o qual relaciona o tipo de polímero, o ambiente de degradação, e as técnicas de caracterização utilizadas.

Tabela 5 – Relação de trabalhos realizados na caracterização do processo de degradação em diferentes materiais poliméricos

Trabalho	Polímero	Meio de degradação	Técnicas de caracterização
Maia e De Paoli ⁵⁴	Polipropileno	- Câmara de “Weather-Ometer” - Intemperismo natural	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) - Microscopia eletrônica de varredura (SEM) - Microfluorescência de raio –X - Reflectância de luz da superfície - Microanálise de energia dispersiva (EDS) da superfície.
Gulmine <i>et al.</i> ⁵⁵	Polietileno	- Câmara de “Weather-Ometer” - Câmara de QUV	- Calorimetria exploratória diferencial (DSC) - SEM - FTIR - EDS - Variação de dureza
Évora <i>et al.</i> ⁵⁶	Poliamida 6	- Irradiação com feixes de elétrons na presença de oxigênio	- FTIR
Edge <i>et al.</i> ⁴¹	Poli(tereftalato de etileno) – PET	- Câmara de umidade, equipada com lâmpada fluorescente de Hg/W	- Viscosimetria - Microscopia óptica
Fechine <i>et al.</i> ⁴⁹	Poli(tereftalato de etileno) – PET	- Câmara “Comexin Weathering”	- FTIR - Espectroscopia de UV visível
Nagai <i>et al.</i> ^{42,43}	Poliéster-poliéter com estrutura do Poli(tereftalato de butileno) e Poli(óxido de tetrametileno)	- Câmara “Sunshine Weather-meter” - Intemperismo natural	- Taxa de formação de gel - Distribuição de massa molar - GPC - FTIR - Ressonância Magnética Nuclear (NMR)
Yang <i>et al.</i> ^{47,52}	Poliuretano e poliuretano fluorado	- Câmara de QUV - Câmara de névoa salina	- Microscopia de força atômica (AFM) - SEM - Análise dispersiva de raio-X (EDX) - Teste de adesão
Biggs <i>et al.</i> ²²	Poliéster/melamina	- Câmara de QUV - Intemperismo natural	- Microscopia de força atômica (AFM) - Variação de brilho
Mielewshi <i>et al.</i> ⁴⁴	Acrílico/melamina e Acrílico/uretano	- Câmara de “Weather-Ometer” - Câmara de QUV	- Dosagem de hidroperóxido por iodometria
Wernstahl ³⁹ , Wernstahl e Carlsson ⁵³	Acrílico/melamina e acrílico/uretano	- Câmara com diferentes ciclos de degradação. - Intemperismo natural	- FTIR - Variação de brilho
Bauer <i>et al.</i> ⁴⁶	Acrílico/melamina e acrílico uretano	- Câmara com diferentes ciclos de degradação.	- FTIR - Ressonância de Eletro Spin (ESR) - Dosagem de hidroperóxido por iodometria

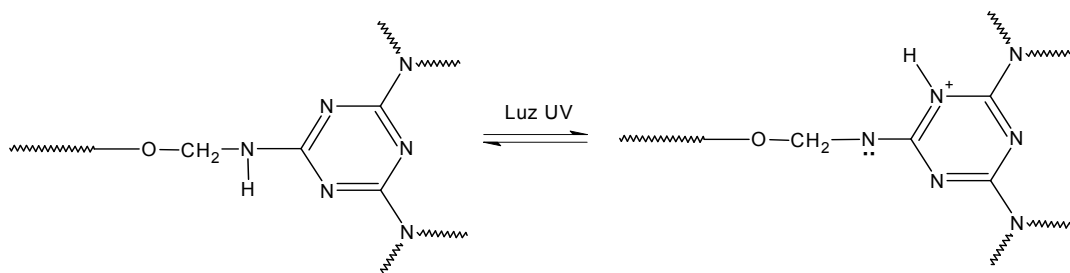
Trabalho	Polímero	Meio de degradação	Técnicas de caracterização
Nichols <i>et al.</i> ^{36,48}	Acrílico/melamina	- Câmara de QUV	- FTIR - Análise Dinâmica Mecânica (DMA)
Nguyen <i>et al.</i> ³⁸	Acrílico/Melamina	- Câmara de umidade relativa equipada com lâmpada de xenônio	- FTIR - AFM

Com base nos trabalhos relacionados na tabela 5, será apresentado uma série de considerações sobre os processos de degradação e mecanismos propostos para os revestimentos poliméricos, degradados por ação do intemperismo natural e acelerado.

2.9.1- Estrutura do revestimento a base de resina de melamina e reações de hidrólise

Estudos têm apresentado que revestimentos reticulados à base de melamina são susceptíveis à degradação durante exposição sobre condições de intempéries. Muitos resultados de exposição exterior e testes acelerados têm mostrado que a degradação do revestimento de melamina é fortemente influenciada por radiação ultravioleta (UV), umidade relativa e poluentes do ar. A taxa de hidrólise ocorrida no revestimento é dependente do tipo de ácido usado como catalisador, temperatura de exposição e do tipo de resina de melamina utilizada para a reticulação³⁶.

Sanders⁵ apresentou o efeito da luz UV sobre o anel de melamina (esquema 7), o qual resulta na formação de um estado químico excitado, o que possibilita uma intensificação na degradação foto-induzida. Baseado neste fundamento, a estrutura de melamina seria excitada por uma absorção na faixa de 300 nm, sendo assim mais facilmente protonada e, portanto, mais facilmente hidrolizada, do que no seu estado fundamental, contribuindo desta forma para a intensificação da hidrólise durante a degradação³⁷.



Esquema 7 - Representação da ressonância do anel de melamina, apresentado por Sanders⁵

Baseado nas análises de microscopia de força atômica, Nugyen *et al.*³⁸ verificaram que o processo de reticulação de um polímero hidroxilado com resina de melamina era incapaz de formar uma estrutura homogênea durante a reação de cura. Os resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura (SEM), obtidos nos testes de absorção de água, mostrou claramente que a água não se difunde de maneira uniforme no material reticulado, mas em regiões, formando “células” na rede de reticulação. Com isto, foi verificado que o polímero curado contém segmentos de alta e baixa massa molecular. Assim as regiões de alta massa molecular são caracterizadas pelo elevado nível de reticulação e as regiões de baixa massa molecular são caracterizadas por regiões de baixa reticulação. Entre as unidades da rede com elevado nível de reticulação, material que não reagiu ou parcialmente polimerizado, é deixado na periferia, caracterizando os domínios de baixa reticulação como regiões hidrofílicas, por possuírem baixa massa molar e material de característica polar. Baseado nessas considerações, os autores apresentaram um esquema da estrutura reticulada para o sistema acrílico/melamina, que esta representado na figura 5. A estrutura apresenta uma rede reticulada, com regiões de alto e baixo nível de reticulação.

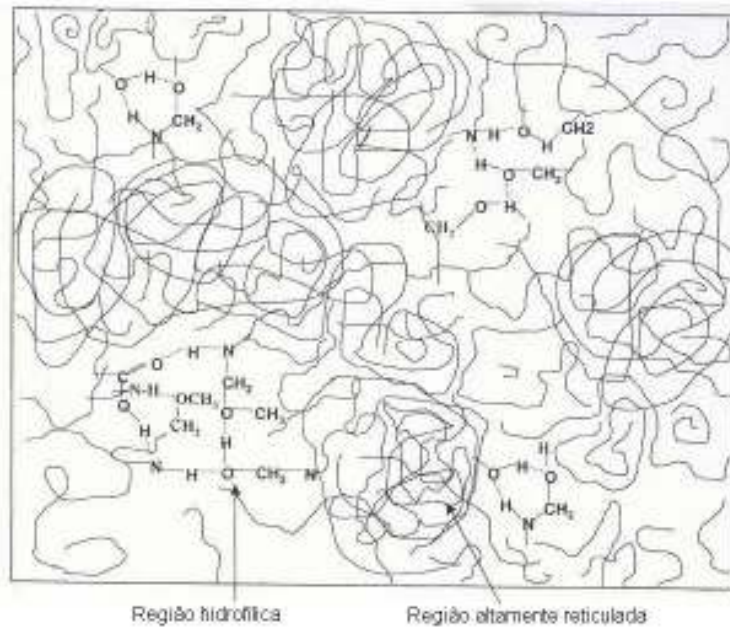


Figura 5- Representação esquemática das regiões hidrofílicas e altamente reticulada na estrutura do revestimento acrílico/melamina³⁸

Este tipo de estrutura apresentada favorece uma degradação heterogênea no revestimento, iniciando com as reações de hidrólise nas regiões hidrofílica que possuem características higroscópicas e favorecem a retenção de água durante os ciclos úmidos de degradação.

No estudo da degradação de um sistema acrílico/melamina e acrílico/uretano, Wernstahl³⁹ verificou a existência de uma correlação direta entre a perda de reticulação (ligação éter) do revestimento com a redução do brilho, causada por aumento da rugosidade na superfície devido à perda de material. Nguyen *et al*⁴⁰ verificaram que com o aumento da umidade relativa, mais água ficava absorvida no revestimento, promovendo desta forma a reação de hidrólise e resultando em uma grande concentração de formaldeído produzido na amostra. Na presença de luz UV, o formaldeído dissocia-se em radicais $HCO\bullet$ e $H\bullet$, os quais combinados com o oxigênio produzem uma grande quantidade de peróxido no filme, intensificando a degradação do revestimento. Esta hipótese consiste em uma degradação heterogênea, como a revelada na imagem de AFM, apresentada na figura 6. A figura mostra a topografia da superfície de um revestimento acrílico/melamina exposto à

umidade e temperatura, com a formação de várias “crateras” na superfície da amostra, caracterizando uma degradação heterogênea.

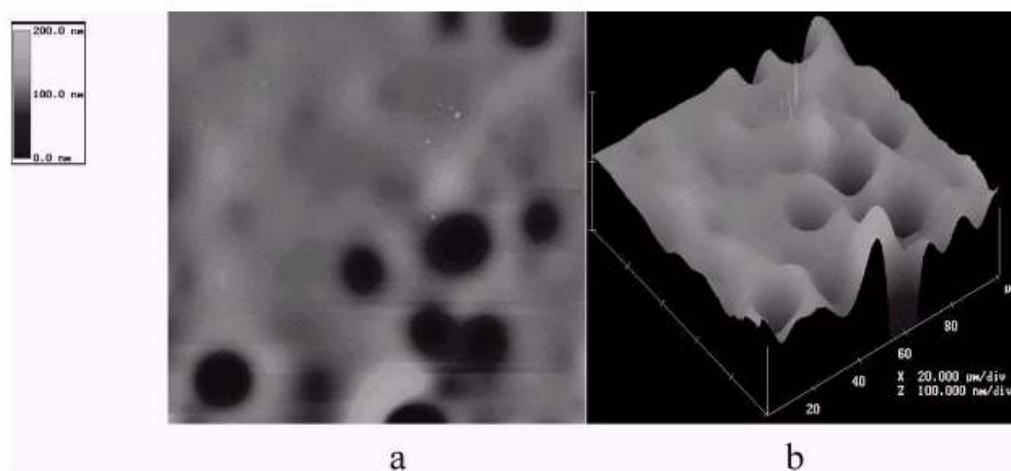
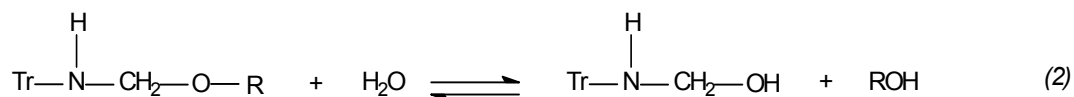
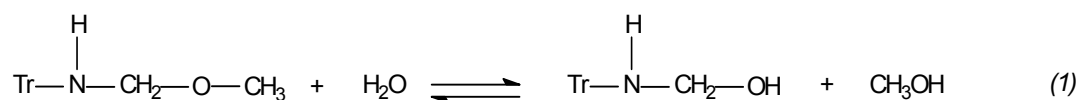


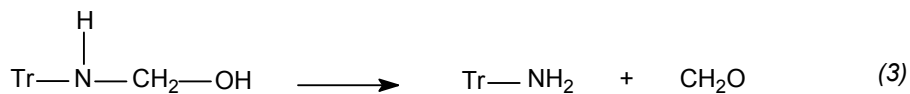
Figura 6 - Imagem de AFM mostrando a topografia do revestimento acrílico/melamina exposto a UV por 1264h, a 70% de umidade relativa e a temperatura de 50°C⁴⁰.

Resultados de FTIR^{38,39} mostraram que a hidrólise parcial do revestimento acrílico/melamina resultava, entre outros, na perda de ligações éter (banda C-O-C a 1085 cm⁻¹), formação de aminas primárias (banda NH a 1630 cm⁻¹) e ácidos carboxílicos (banda C=O a 1705 cm⁻¹). Baseado nos resultados de FTIR, os autores sugeriram o mecanismo a seguir, para explicar a redução das ligações éter do revestimento acrílico/melamina.

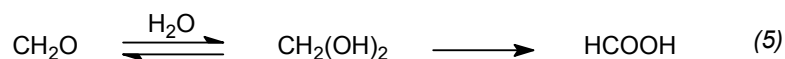
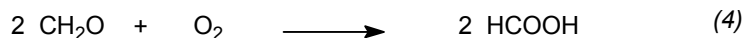
O processo de degradação se inicia com reações de hidrólises (reação 1 e 2) no revestimento. O átomo de oxigênio do grupo éter é protonado e a ligação éter é hidrolizada, resultando em grupos metilol melamina e álcoois derivados. Isto é observado pela rápida redução da intensidade da banda éter (C-O-C) a 1085 cm⁻¹, já no início da exposição. Nas reações a serem apresentadas, “Tr” se refere ao anel triazina da resina de melamina e o “R” ao segmento poliéster da estrutura polimérica.



Os grupos metilol melamina gerados nas reações 1 e 2 (álcool primário) se decompõem rapidamente para a forma de aminas primárias e aldeídos, conforme a reação 3. Isto é observado pelo aparecimento da banda a 1630 cm^{-1} , referente a formação de aminas primárias.



Durante a hidrólise do revestimento, é observada a redução na banda CH a 2960 cm^{-1} , que provavelmente seja referente à perda de metanol gerado na reação 1 e/ou perda de formaldeído gerado na reação 3. Já o formaldeído gerado na reação 3 pode ser removido da câmara ou prontamente oxidado para ácido fórmico, conforme reações 4 e 5, tornando a reação 3 irreversível. O ácido fórmico formado pode ser observado pelo aumento da banda em 1705 cm^{-1} .



A reação 5 é rápida e pode ser favorecida nas regiões hidrofílicas do filme, devido à característica higroscópica dos componentes nesta região, resultando na formação de “crateras” de degradação. No filme reticulado, as regiões hidrofílicas adsorvem muito mais água do que o material fora da “cratera”, sendo mais sensíveis do que as regiões de alta reticulação. Desta maneira, a degradação no seu interior é intensificada. A figura 7 esquematiza a

espessura de um filme acrílico/melamina com destaque para as regiões hidrofílicas, onde, por ação da umidade, ocorre a intensificação da degradação, formando as “crateras” de degradação.

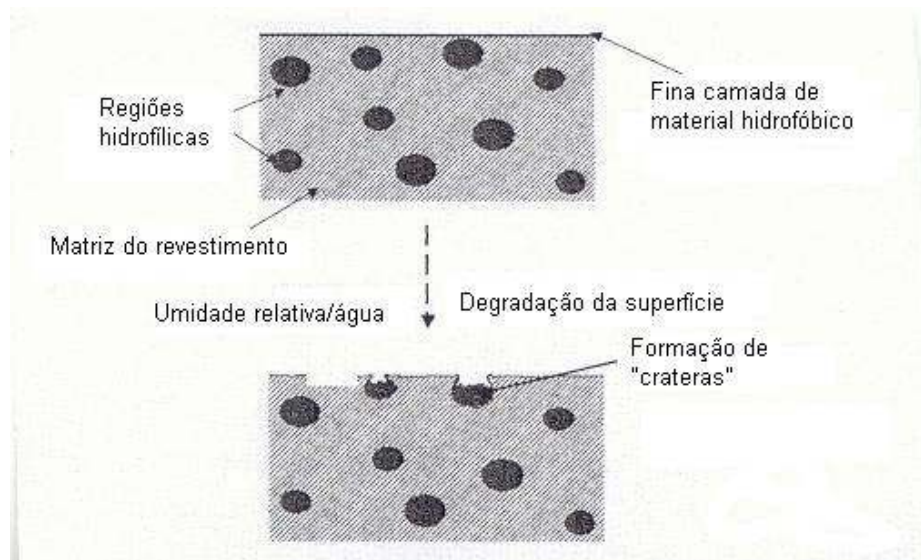
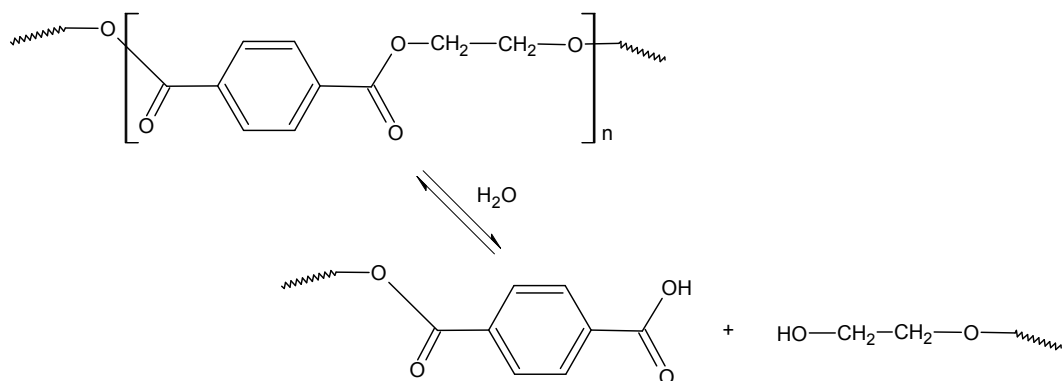


Figura 7 – Representação esquemática do efeito da umidade no revestimento acrílico-melamina quando exposto a vapor de água, segundo Nguyen³⁸.

O efeito da umidade também foi observada na degradação de outros materiais poliméricos. Na degradação do PET, poli (tereftalato de etileno), sobre condições de umidade e temperatura, Edge *et al.*⁴¹ verificaram que o aumento da umidade resultou em uma elevação significativa na taxa de degradação devido ao aumento da taxa de hidrólise no material, especialmente quando este está exposto a uma temperatura acima da Tg. Observaram que a taxa de degradação era dependente da natureza do material, estando associada à diferença do grau de orientação da cadeia polimérica e, por conseqüência, à cristalinidade do polímero. O esquema 8 apresenta a reação de hidrólise do PET.



Esquema 8 – Reação de hidrólise do PET⁴¹

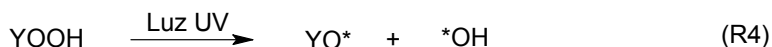
Revestimentos modificados com polímeros fluorados^{42,43} possuem superior estabilidade ao intemperismo e melhor resistência à corrosão devido a suas propriedades hidrofóbicas. Essa característica reduz a permeabilidade do filme à água e a produtos de degradação solúveis, quando expostos a ciclos úmidos, os quais asseguram ao material maior resistência à hidrólise.

2.9.2 – Processos de foto-oxidação

Muitos trabalhos identificaram que a formação de hidroperóxido no revestimento contribui de maneira significativa para a formação de radicais livres durante o tempo de exposição^{44,45}. Bauer *et al.*⁴⁶ apresentaram uma correlação linear entre a taxa de foto-oxidação e a concentração de hidroperóxido no revestimento, indicando desta forma que a medida da concentração de hidroperóxido poderia ser um teste rápido e confiável para verificar a estabilidade de um revestimento às condições de intempéries.

Mielewshi *et al.*⁴⁴ apresentaram um conjunto de reações que estão comumente associadas com a degradação foto-oxidativa de revestimentos orgânicos na ausência de inibidores de oxidação (esquema 9). No conjunto de reações, “**Ch**” representa um grupo cromóforo que pode absorver a luz solar com comprimento de onda superior a 295 nm. Em seguida, “**Ch**” pode dissipar a energia com a formação de radical livre (**Y***), abstração de átomo de H da

cadeia polimérica e reações de transferência de elétrons (R1). Grupos cromóforos típicos incluem cetonas, aldeídos, peróxidos e hidroperóxidos.



Esquema 9 – Representação do mecanismo de foto-oxidação de revestimentos orgânico, proposto por Mielewshi *et al.*⁴⁴

Os radicais livres (**Y***) formados na fotólise de “**Ch**” (R1), podem reagir com oxigênio para produzir radicais peróxidos (**YOO***) (R2). A formação destes aumenta a concentração de grupos cromóforos consumidos na reação (R1) e também a concentração de radicais livres no polímero. Reações entre radicais peróxidos e o polímero (R3) formam hidroperóxidos (**YOOH**), que por fotólise podem produzir mais radicais livres em reações de ruptura de cadeia (R4). A terminação bimolecular de radicais peróxidos (R5) leva à formação de cetonas e aldeídos.

Na degradação de revestimento à base de poliuretano, a formação de fissuras (trincas) no filme foi atribuída à combinação de radiação UV, oxigênio e umidade, gerando a quebra de macromoléculas e a formação de produtos gasosos como o monóxido de carbono ou dióxido de carbono. Foi observado que a principal alteração química no revestimento era o aumento da relação oxigênio/carbono (O/C), proveniente de reações de foto-oxidação do oxigênio do ambiente com o revestimento. A figura 8 apresenta a relação de O/C e O/N do revestimento poliuretano, obtidos por análise de EDX. Após 123 semanas de exposição, a relação O/C apresenta um aumento significativo, proveniente das reações de foto-oxidação. Foram verificados que os produtos de oxidação

do revestimento eram hidroperóxidos, cetonas, álcool e produtos de carbonila⁴⁷, justificando assim o aumento da relação O/C.

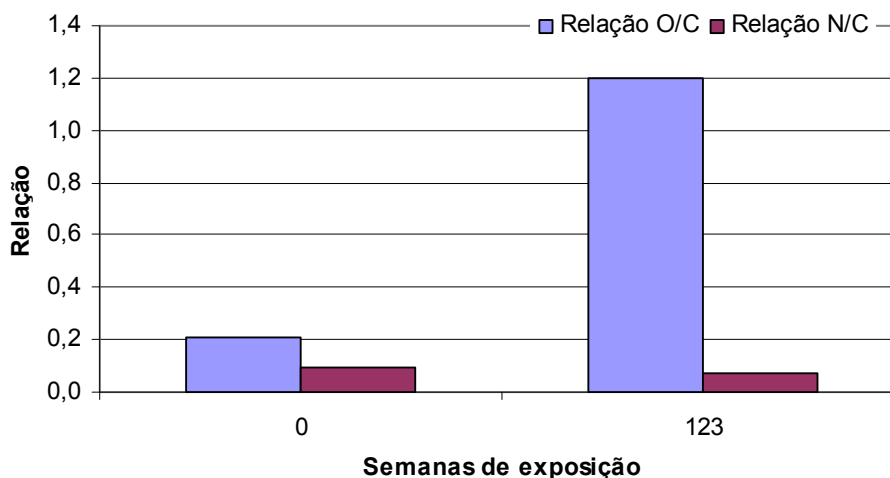


Figura 8 - Alteração da composição na superfície de revestimento - Relação O/C (Oxigênio/Carbono) e N/C (Nitrogênio/Carbono)- Análise de EDX⁴⁷

Comparando a concentração de hidroperóxidos em revestimento acrílico/melamina e acrílico/uretano, Mielewshi *et al.*⁴⁴ verificaram que a concentração de hidroperóxido no revestimento poliuretano era maior do que no revestimento de melamina. Este comportamento poderia ser devido à habilidade da melamina de auto reticular e decompor os hidroperóxidos em produtos não radicais. Em trabalho semelhante, Bauer *et al.*⁴⁶, utilizando FTIR, verificaram que durante o processo de degradação, a perda de reticulação para os revestimentos de melamina era identificada por desaparecimento da banda metóxi a 915 cm^{-1} e para os revestimentos de poliuretano, pela perda de intensidade da banda amida a 1540 cm^{-1} .

2.9.3 – Estabilização do revestimento

A avaliação de diversos tipos de foto-estabilizantes tem sido muito estudada com o objetivo de identificar aditivos mais eficientes, definir aplicações específicas e conhecer os mecanismos envolvidos na estabilização do revestimento polimérico. Nichols e Gerlock³⁶, Wernstahl³⁹ e Bauer *et al.*⁴⁶, em trabalhos semelhantes, avaliaram a eficiência da utilização de foto-estabilizantes em revestimento do tipo acrílico/melamina e acrílico/uretano. Análises de FTIR foram utilizadas para acompanhar a evolução da degradação do revestimento e quantificar a taxa de foto-oxidação. Para os revestimentos à base de melamina, o acompanhamento do desaparecimento da banda CH e o aparecimento de bandas OH;NH são referências para uma medição mais genérica da taxa de foto-oxidação nos revestimentos. A figura 9 apresenta a medida da taxa de foto-oxidação de um revestimento acrílico/melamina em função do tempo de exposição, quantificado pela relação das bandas [(OH;NH)/CH], obtidas por análise de FTIR³⁶.

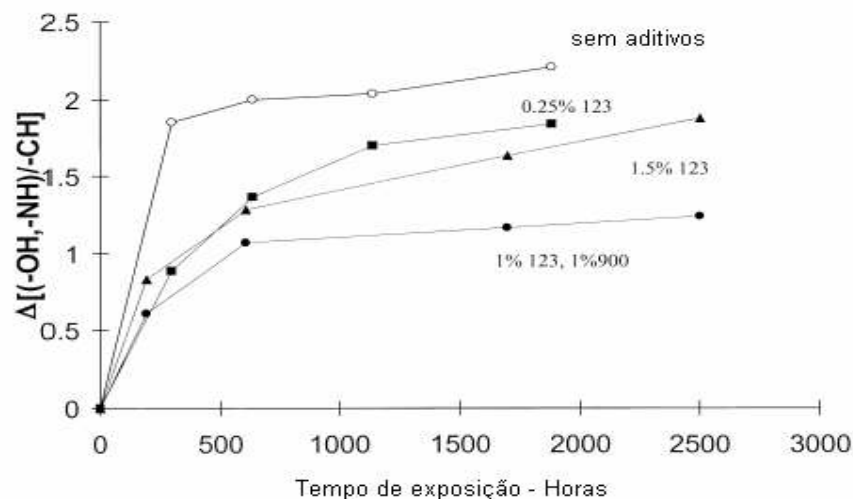
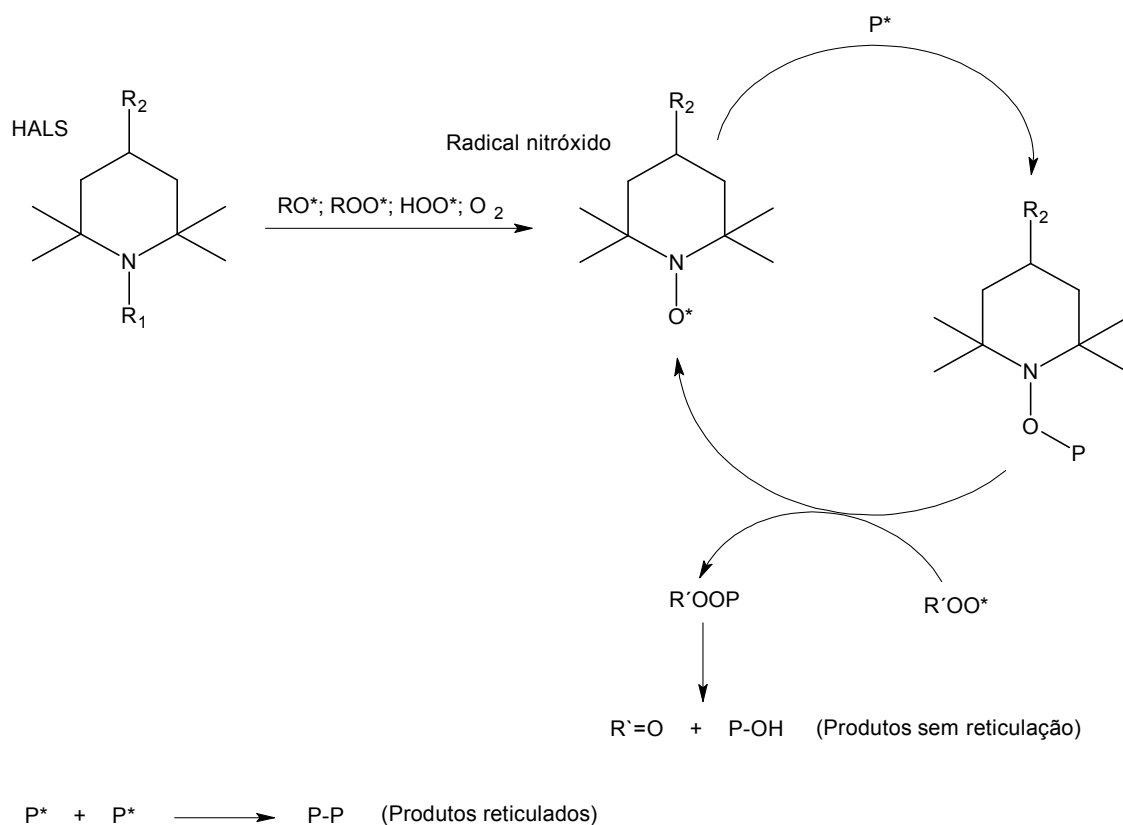


Figura 9 – Mudança da razão [(OH;-NH)/-CH] no espectro de FTIR de um revestimento acrílico/melamina, para vários níveis de aditivação³⁶.

Quando comparado com o revestimento sem aditivação, a adição do HALS (Tinuvin® 123) e UVA (Tinuvin® 900) contribuíram para a redução da

foto-oxidação, observado pela diminuição da concentração de hidroperóxido em ambos revestimentos.

O monitoramento do processo de degradação por DMA^{36,48} mostrou que o efeito do intemperismo no revestimento poderia ser o aumento ou a redução da densidade de reticulação, dependendo da formulação do recobrimento e das condições do intemperismo. Para o revestimento acrílico/melamina, foi observado que após uma inicial redução, a densidade de reticulação tende a aumentar com a continuidade do tempo de exposição, para as formulações sem o uso de HALS ou UVA. Nas formulações que foram utilizadas HALS ou UVA, foi observado uma redução da densidade de reticulação, ao ponto de não ser observado a formação de reações de reticulação para as altas concentrações de HALS utilizadas no revestimento. Concluíram que a adição de HALS altera o modelo de degradação e resulta em baixas taxas de cisão de cadeias reticuladas. Para este processo, foram propostas as seguintes reações apresentadas no esquema 10. Este mostra que na presença do HALS, os radicais livres formados reagem com o aditivo formando produtos não reticulados. Já na ausência de HALS, radicais livres reagem entre si formando novas ligações de reticulação.



Esquema 10 - Representa\c{c}\~{a}o do mecanismo de a\c{c}\~{a}o do HALS no bloqueio de radicais livres^{4,23,36}

Embora muitos mecanismos possam contribuir para o processo de regenera\c{c}\~{a}o do HALS durante a foto-oxida\c{c}\~{a}o, acredita-se que o mecanismo prim\c{a}rio envolva o bloqueio de radical livre, conforme apresentado no esquema 9. Na primeira etapa, a amina ($>\mathbf{N-R}_1$) \c{e} convertida para um nitroxido, que, em seguida, bloqueia os radicais livres alquil e acil (\mathbf{P}^*), formando as esp\c{e}cies " $>\mathbf{N-O-P}$ ". Essas esp\c{e}cies ($>\mathbf{N-O-P}$) podem tamb\c{e}m reagir com radicais livres regenerando o grupo nitroxido.

Este comportamento de regenera\c{c}\~{a}o do aditivo de preserva\c{c}\~{a}o tamb\c{e}m foi observado na estabiliza\c{c}\~{a}o do PET⁴⁹, onde as an\c{a}lises de espectroscopia de UV vis\c{i}vel das amostras, com e sem exposi\c{c}\~{a}o, mostraram que o aditivo de preserva\c{c}\~{a}o n\c{a}o era consumido durante a exposi\c{c}\~{a}o, sendo este comportamento uma caracter\xedstica inerente ao mecanismo de estabiliza\c{c}\~{a}o do absorvedor de UV utilizado

2.9.4 - Alterações de morfologia, variação de brilho e dureza.

A medida da variação de brilho é uma técnica muito utilizada na indústria de tintas e de revestimento para avaliar a resistência de diversos revestimentos orgânicos. É medido por reflexão da luz no ângulo de 60° e também pode ser determinado com ângulo de 20°, 45° e 85°, cada um com a sua aplicação específica¹⁰. O brilho é uma característica da superfície do revestimento, e a intensidade da luz refletida é dependente do índice de refração, bem como da uniformidade da superfície. A redução da intensidade do brilho ou a variação é devido a um aumento da difusão da luz refletida⁵⁰, indicando alterações na morfologia da superfície, como o aumento da rugosidade, perda de material, fissuras e outros, ocasionados por ação de agentes químicos e/ou físicos⁵¹.

Yang *et al.*^{47,52} avaliaram as alterações da topografia da superfície do revestimento poliuretano, como resultado de processos de degradação. As análises de AFM mostraram uma degradação preferencial na superfície do revestimento, o qual reduziu o brilho de 86,5 para 65 UB (Unidades de brilho) com 8 semanas de exposição. No início dos testes, o revestimento apresentava uma rugosidade de 18 nm e com 9 semanas de exposição já chegava a 84 nm, atingindo 169 nm com 18 semanas de exposição, ocasionando a redução gradativa do brilho, como observado na figura 10.

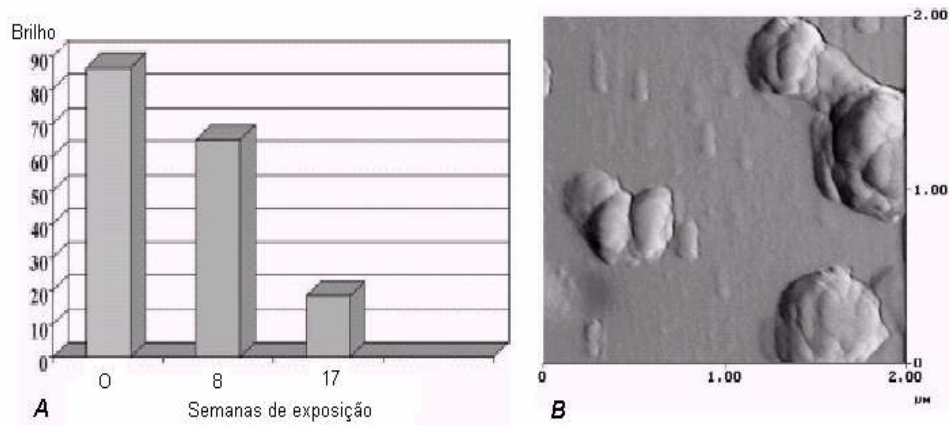


Figura 10 – Redução de brilho para 17 semanas de exposição; Imagem de AFM mostrando a formação de bolhas no revestimento com 5 semanas de exposição⁵².

Para a formação de bolhas e alterações na rugosidade do revestimento, os autores sugeriram o seguinte mecanismo: Durante a exposição à radiação UV na presença de água e oxigênio, produtos de oxidação solúveis formados preferencialmente na superfície do revestimento penetram no filme juntamente com a água durante o período úmido e permanecem retidos durante o período seco. Entretanto, as variações entre os ciclos seco e úmido causam efeitos de pressão osmótica com início de formação de bolhas na superfície do revestimento, sobre as áreas já oxidadas (células osmóticas). Com os ciclos de adsorção e dessorção, as células osmóticas continuam a se desenvolver na superfície, intensificando a formação de bolhas.

As alterações de morfologia na superfície do revestimento, acompanhadas por redução de brilho, também foram verificadas em um revestimento poliéster/melamina pigmentado²², onde, em um curto período de exposição, uma rápida redução do brilho já foi observado. A figura 11 apresenta este comportamento. Nesta foi verificada a redução gradativa do brilho com o aumento do tempo de exposição, indicando degradação na superfície do revestimento.

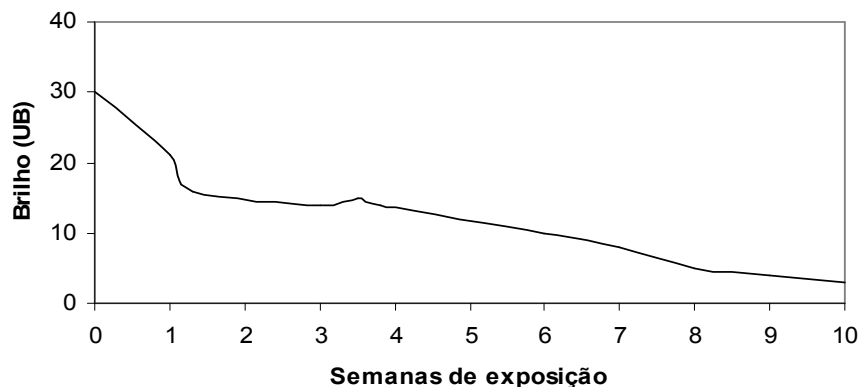
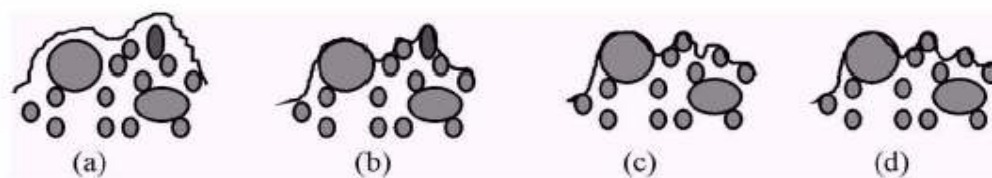


Figura 11 – Mudança de brilho em função do tempo de exposição²²

Big *et al.*²² verificaram que o comportamento da redução do brilho foi similar a mudança de rugosidade na superfície do revestimento, para um mesmo período de exposição. Com isto, os autores apresentaram a figura 12

como um esquema da evolução da degradação na superfície do revestimento, o qual esta relacionado com a redução do brilho. Já com pouco tempo de exposição, foi observada perda de material polimérico do revestimento, expondo as partículas de pigmento na superfície do filme. Com continuidade da degradação, partículas de pigmento e material polimérico continuaram sofrendo erosão, intensificando a redução do brilho.



a) sem exposição; b) pouco tempo de exposição, perda de resina; c) perda de partículas de pigmento; d) perda do revestimento de resina, exposição e perda de pigmento

Figura 12 – Representação esquemática do processo de degradação da superfície do revestimento²²

Yang *et al.*⁴⁷ no estudo da degradação de um revestimento à base de poliuretano fluorado observaram uma perda de 10 μm de camada após 123 semanas de exposição à radiação UV, sendo provavelmente correspondente à perda de material da superfície e à erosão do pigmento, como a esquematizada na figura 12. Com isto, as avaliações de redução de brilho mostram uma correlação direta com as alterações de morfologia ocorridas no revestimento, como aumento de rugosidade, formação de fissuras e perda de material⁵³

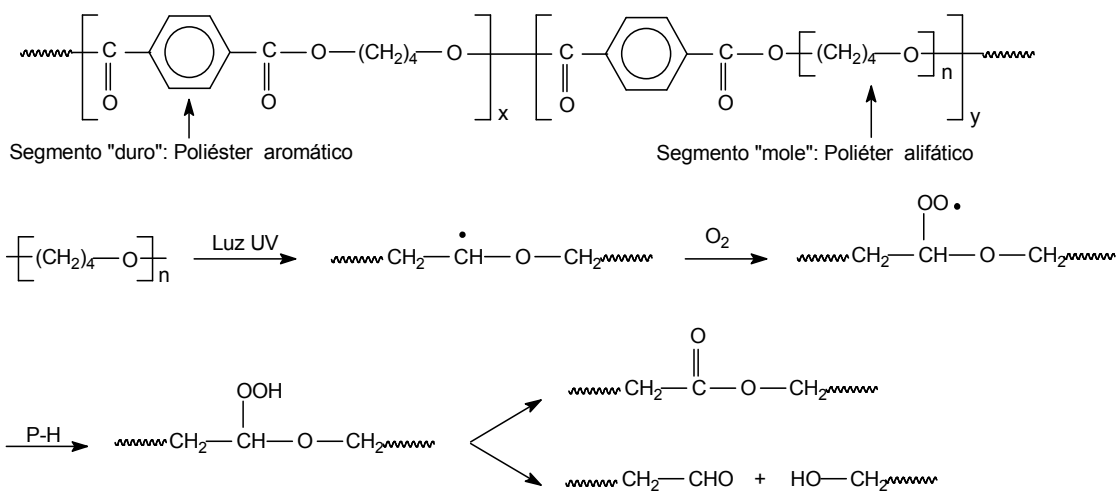
No estudo da degradação de polímeros termoplásticos, Maia e De Paoli⁵⁴ observaram em peças de polipropileno que a degradação ocorria preferencialmente na superfície do material devido à elevada incidência luminosa e à maior concentração de oxigênio presente nesta região, provocando uma contração na superfície do material que resultava na formação de fissuras. Verificaram que estas, ocorridas na superfície das amostras, poderiam surgir em consequência de quimio-cristalização, isto é, uma cristalização secundária que ocorre durante a degradação. Essa seria resultado da cisão de cadeias poliméricas com liberação de segmentos

menores de polímero que apresentam maior mobilidade, podendo cristalizar sobre os cristais preexistentes. Em exposição a temperatura superior a Tg do polímero, a condição de cristalização foi favorecida.

Gulmine *et al.*⁵⁵ também observaram o comportamento de cristalização secundária em amostras de polietileno sob condições de intemperismo acelerado. Verificaram uma maior sensibilidade à oxidação nas regiões amorfas do polímero, ocorrendo a cisão de cadeias com formação de moléculas menores e com maior mobilidade, resultando num novo processo de cristalização. Os grupos polares gerados durante o processo de oxidação poderiam interagir por forças intermoleculares, contribuindo desta maneira para o processo de cristalização. Durante a degradação, observaram que a associação de processos de cristalização com reações de reticulação no polímero aumentam a dureza do material. Assim, a perda de dureza poderia ser consequência da formação de fissuras no revestimento.

Na degradação da poliamida-6, Evora *et al.*⁵⁶ verificaram que, durante o processo de degradação, as moléculas se encontravam em um estado excitado, e que as reações de cisão homolítica favoreciam a formação de radicais livres, resultando em um processo de reticulação no material. Observaram que a intensidade das reações de reticulação era proporcional a dose de radiação absorvida pelo material e que o aumento de reticulação tornava a estrutura do material mais rígida. Nagai *et al.*^{42,43} verificaram que a taxa de gelatinização no poliéster elastômero era contínua com o aumento do tempo de exposição à radiação UV, indicando a formação de reações de reticulação durante o processo de degradação. Com base nas análises de RMN, os autores sugeriram que parte das ligações do tipo éter do segmento “mole” do polímero era degradada de maneira seletiva, formando ligações éster. Concluíram que o mecanismo de degradação do poliéster elastômero é diferenciado entre a exposição natural e o teste acelerado, devido ao maior número de reações de reticulação observado no teste acelerado.

No esquema 11 apresenta o mecanismo proposto para o processo de degradação de um poliéster elastômero.



Esquema 11 – Representação do mecanismo de fotodegradação do poliéster elastômero termoplástico, proposto por Nagai *et al.*^{42,43}

3 - OBJETIVOS

O objetivo principal deste projeto foi estudar o processo de degradação fotoquímica de um verniz composto de resina poliéster/melamina, quando exposto à câmara de intemperismo acelerado. Mais especificamente, o propósito foi identificar uma resina com melhor estabilidade à degradação dentre as sintetizadas e avaliar o efeito do uso de aditivos foto-estabilizantes.

Para atingir o objetivo proposto no projeto, foram realizadas as seguintes etapas:

- Síntese de 10 resinas poliéster, utilizando diferentes tipos de monômeros (ácidos e álcoois polifuncionais).
- Caracterização dos polímeros quanto ao índice de acidez, viscosidade e temperatura de transição vítrea (Tg).
- Elaboração de 10 vernizes com os poliésteres sintetizados, usando como agente reticulante a resina de melamina do tipo hexametóximetil melamina (HMMM).
- Aplicação dos vernizes, seguido de exposição em câmara de intemperismo acelerado do tipo “Weather-Ometer”, sob ação conjunta de radiação ultravioleta, umidade e temperatura.
- Caracterização dos filmes quanto à estrutura química por FTIR, variação da dureza, perda de brilho e alterações de morfologia por microscopia ótica.
- Avaliação da eficiência de aditivos do tipo UVA e HALS, na preservação dos vernizes.

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - Reagentes

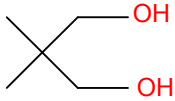
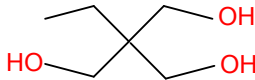
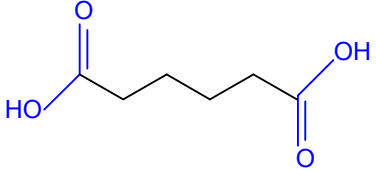
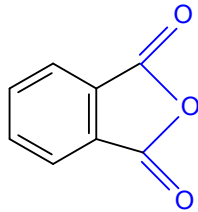
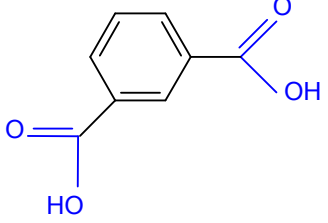
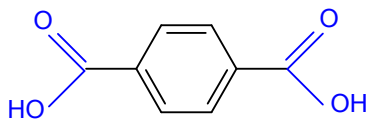
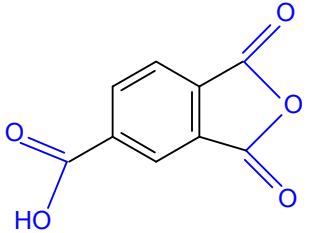
4.1.1 - Síntese dos poliésteres

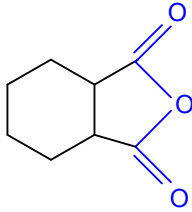
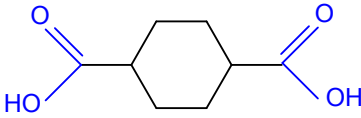
As resinas foram sintetizadas utilizando 2 tipos de poliálcoois, sendo o neopentil glicol (NPG) e o trimetilol propano (TMP). O NPG é um poliol bifuncional, conferindo à resina uma estrutura de característica linear. Já o TMP possui uma estrutura trifuncional, que irá conferir à resina um certo grau de reticulação, isto em função da quantidade de TMP utilizada na resina. Como poliácidos, foram utilizados o ácido adípico (AD), ácido isoftálico (IPA), ácido tereftálico (TA) e o ácido 1-4 ciclohexano dicarboxílico (1-4 CHDA). Foram utilizados também os anidridos ftálico (PAN), trimelítico (TMA) e hexahidroftálico (HHPA). Os poliácidos/anidridos utilizados possuem diferentes estruturas químicas, sendo do tipo alifática, alicíclica e aromática, com orientação na posição “*orto*”, “*meta*” e “*para*”.

Os monômeros foram selecionados de maneira que se obtivessem estruturas poliméricas diferentes, levando em consideração a disponibilidade comercial do produto, sendo que o trabalho foi desenvolvido com a possibilidade de uma aplicação na área industrial.

Como catalisador de esterificação, foi utilizado o Fascat 4100 (ácido butil estanóico), fabricado pela Elf Atochem e como solvente de refluxo xilol. Todos os reagentes são de uso industrial e foram utilizados sem purificação prévia. A tabela 6 apresenta os dados físico-químicos, estrutura molecular e o fornecedor de todos os monômeros utilizados na preparação das resinas.

Tabela 6 - Monômeros utilizados e suas características físico-químicas

Monômero	Dados Físico-químicos ⁵⁷	Estrutura	Fornecedor
NPG Neopentil glicol	MM= 104.15 g/mol PF= 125-128 °C		Perstorp Specialty Chemical
TMP Trimetilol propano	MM= 134.18 g/mol PF= 56-59 °C		Perstorp Specialty Chemical
AD Ácido adípico	MM= 146.14 g/mol PF= 150-153 °C		Rhodia
PAN Anidrido ftálico	MM= 148.12 g/mol PF= 129-132 °C PE= 285°C		Elekeiroz
IPA Ácido isoftálico	MM= 166.14 g/mol PF= 345 °C		Amoco
TA Ácido tereftálico	MM= 166.14 g/mol PF= 425 °C		Rhodiaco
TMA Anidrido trimelítico	MM= 192.12 g/mol PF= 162-165 °C		Lonza Group

<p>HHPA</p> <p>Ánido hexahidroftálico</p>	<p>MM= 154.16 g/mol PF= 30-33 °C PE= 296 °C</p>		<p>Lonza Group</p>
<p>1-4 CHDA</p> <p>Ácido 1-4 ciclohexano dicarboxílico</p>	<p>MM= 172.00 g/mol PF= 314-317 °C</p>		<p>Eastman</p>

4.1.2 - Preparação do verniz

Os vernizes foram preparados usando as resinas de poliéster sintetizadas juntamente com a de melamina do tipo hexametóxi metilmelamina, Resimene 747 fabricada pela Solutia, cuja estrutura¹⁶ está apresentada na figura 13. Como solvente, foi utilizado o acetato de etil glicol (AEG) de uso comercial, e como catalisador do sistema, o ácido p-tolueno sulfônico proveniente da BASF. O processo de preparação dos vernizes será descrito posteriormente em métodos, no item 4.2.2.1.

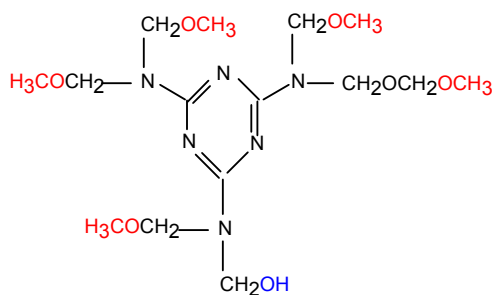


Figura 13 - Estrutura da resina de melamina do tipo Resimene 747, apresentado por Wilson e Pfohi¹⁶

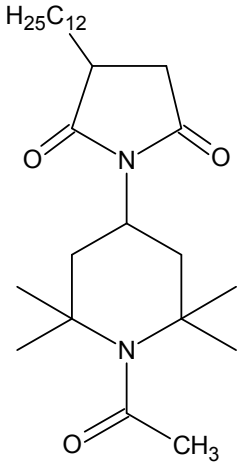
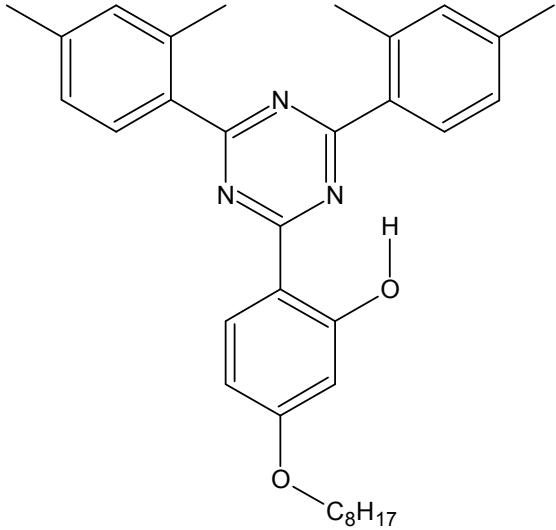
4.1.3 - Aditivos de preservação (foto-estabilizantes)

Para avaliar a minimização dos processos de degradação foram testados 2 diferentes tipos de estabilizantes, o Sanduvor® 3058 que é um bloqueador de radicais livre e o Sanduvor® TB-02 que é uma mistura de absorvedor de UV com bloqueador de radical livre, ambos fabricados pela Clariant. São produtos especificados para aplicação em tintas com sistema de resina poliéster/melamina e aplicação em “Coil Coating”.

O Sanduvor® 3058 é uma amina estericamente impedida (HALS) e trabalha como um bloqueador de radicais livres. É um aditivo líquido de média viscosidade com 100% de composto ativo, possui uma migração rápida e, sobre condições normais de cura, não é volátil. Sua estrutura está apresentada na tabela 6. O mesmo é caracterizado por possuir considerável melhora na retenção de brilho e reduzir a tendência de formação de bolhas e trincas no filme.

O Sanduvor® TB-02 é composto de uma mistura líquida de 2 partes de um absorvedor de UV, do tipo 2-hidroxifenil triazina, e 3 partes do HALS acetilado, o Sanduvor® 3058. A estrutura do absorvedor de UV está apresentada na tabela 6. O aditivo é uma mistura do absorvedor de UV com HALS e encontra-se com 82,5% de composto ativo. É particularmente adequado para aplicações exteriores, minimizando a descoloração e formação de trincas na superfície da tinta, melhorando assim a estabilidade do brilho. Apresenta elevada absorção de radiação UV na faixa de 200 a 360 nm, com grande atividade na faixa de 260 a 310 nm⁵⁸.

Tabela 7 – Características dos aditivos foto-estabilizantes

Aditivo	Característica ⁵⁸	Estrutura
<p>Sanduvor 3058</p>	<p>HALS</p> <p>Fórmula C₂₇H₄₈N₂O₃</p> <p>Massa molar 448,7 g/mol</p>	
<p>Sanduvor TB-02</p> <p>2 partes do HALS Sanduvor 3058 e 3 partes do absorvedor de UV</p>	<p>Absorvedor de UV</p> <p>Fórmula C₃₃H₃₉N₃O₂</p> <p>Massa molar 509,7 g/mol</p>	

4.2 - Métodos

4.2.1 – Formulação das resinas poliésteres.

As resinas poliésteres foram formuladas com o objetivo de se obter um polímero hidroxilado, com características para aplicação na indústria de tintas. Posteriormente, este polímero seria utilizado em um sistema poliéster/melamina, obtendo, assim, um revestimento termofixo, após a sua secagem e cura. Para isto, todas as formulações foram calculadas utilizando um excesso de polioli de aproximadamente 20% (ROH) em relação aos equivalentes ácidos. Este critério teve como objetivo obter polímeros com a mesma concentração de grupos OH livres, porém em diferentes estruturas poliméricas, para posterior reação com resina de melamina. Somente na formulação R1B foi utilizado maior excesso de ROH, com o objetivo de obter um polímero com maior concentração de grupos OH livres e utilizar uma quantidade maior de melamina na preparação dos vernizes, obtendo um revestimento de estrutura mais reticulada, quando comparada às demais resinas.

A tabela 8 apresenta as diversas formulações estudadas neste trabalho. Estão relacionados os tipos de monômeros utilizados em cada formulação, como também as características calculadas para cada resina. As formulações foram divididas em 2 grupos. No grupo A, trabalhou-se basicamente com os monômeros NPG (neopentil glicol), TMP (trimetilol propano), PAN (anidrido ftálico), AD (ácido adípico) e 1-4 CHDA (ácido 1-4 ciclohexano dicarboxílico). Já no grupo B, foram mantidos os poliálcoois NPG e TMP, entretanto foi aumentando a relação de NPG nas formulações para obter estruturas com menor nível de reticulação. Neste grupo, o PAN foi substituído em outras formulações por HHPA (anidrido hexahidroftálico), TMA (anidrido trimelítico), IPA (ácido isoftálico), TA (ácido tereftálico) e 1-4 CHDA. A formulação de referência R1A utilizada neste trabalho é uma resina de uso na indústria de tintas com características para aplicação em sistema de pintura por “Coil Coating”. Por este motivo, esta formulação foi utilizada como base para as outras modificações.

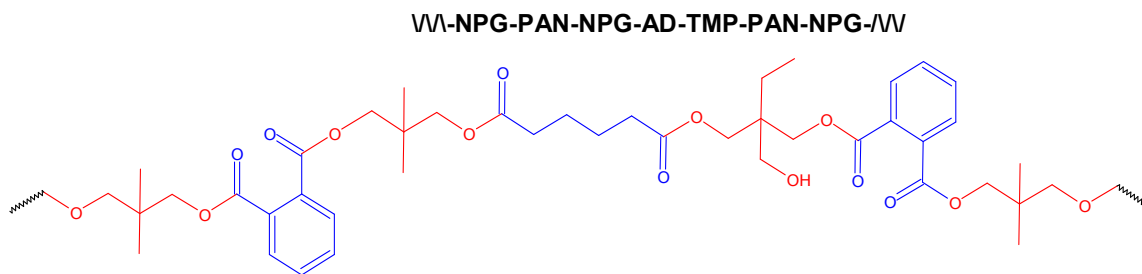
Tabela 8 - Formulação das resinas de poliéster

Monômero	Grupo A					Grupo B				
	R1A	R1A1	R1A2	R1B	R1C	R2A	R2B	R2C	R2D	R3A
NPG	772.7	772.7	772.7	655.8	772.7	857.8	857.8	857.8	857.8	1080.8
TMP	300.9	300.9	300.9	434.9	300.9	235	235	235	235	
PAN	818.5	818.5	818.5	807.9	818.5	439.5				
HHPA						451.2	451.2		451.2	
TMA										221.8
AD	507.9	507.9	507.9	501.4		458.3	458.3	458.3	458.3	379.9
IPA								982.4		717.4
TA									491.2	
1-4 CHDA					584.9		510.0			
Fascacat 4100	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
Xilol	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45
Total (g)	2447.4	2447.4	2447.4	2447.4	2524.4	2489.2	2559.7	2580.9	2540.9	2447.3
Características teóricas - Calculadas										
IA	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
R _{OH}	19.79	19.79	19.79	25.58	20.8	20.26	20.29	20.05	20.4	19.98
IOH	97.7	97.7	97.7	122.9	98.2	98.2	97.6	98	98.8	97.8
OH _{eq}	574	574	574	457	571	571	575	572	568	574
Mn	2440	2440	2440	2464	2313	1867	1876	1883	1850	1535
H _t	220.4	220.4	220.4	217.5	217.5	214.8	268	321.5	267.8	286.5
P	98.57	98.57	98.57	98.56	98.52	98.55	98.51	98.50	98.52	98.52
Legenda:										
IA - Índice de acidez final						Mn – Massa molar média numérica				
ROH - Excesso de equivalente de álcool (%)						H _t – Água de reação				
IOH – Índice de Hidroxila						P – Grau de conversão com base no IA (%)				
OH _{eq} – Equivalente de hidroxila										

4.2.1.1 - Considerações sobre as formulações.

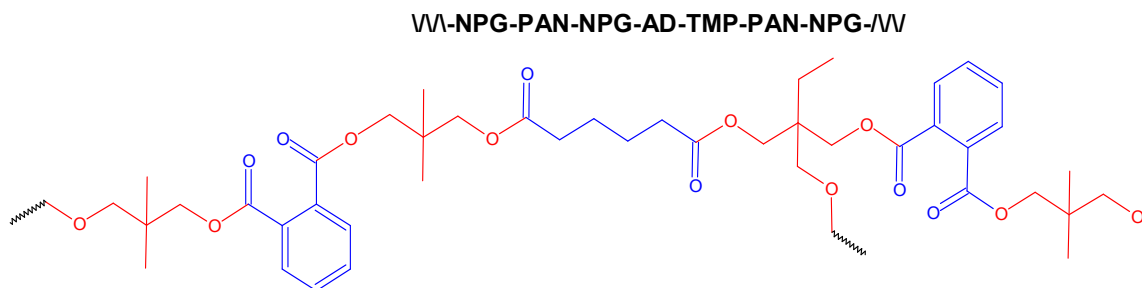
➤ Poliéster **R1A**

É a formulação usada como referência para as demais modificações. Segue de maneira esquemática um exemplo da estrutura polimérica formada, com base nos monômeros utilizados.



➤ Poliéster **R1A1**

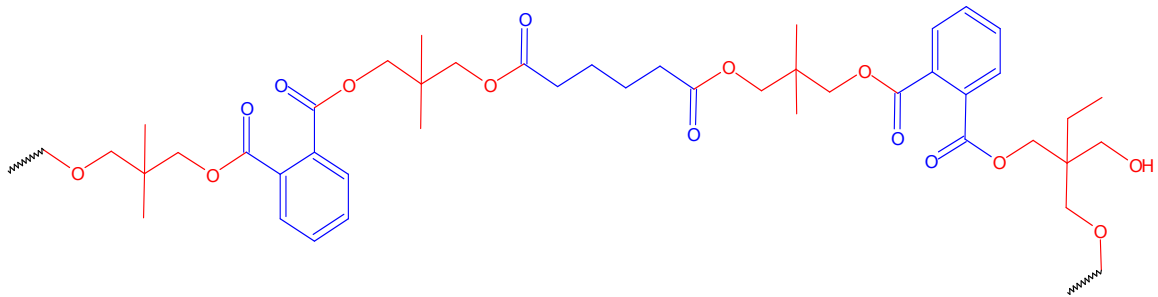
Com referência a R1A, nesta fórmula o NPG foi adicionado no meio reacional após total reação do TMP, obtendo uma resina com hidroxilas provenientes do NPG e localizadas nas extremidades das cadeias poliméricas.



➤ Poliéster **R1A2**

Foi utilizado um processo semelhante a R1A1, sendo que nesta fórmula o TMP foi adicionado no meio reacional após total reação do NPG, obtendo uma resina com hidroxilas provenientes do TMP e localizadas nas extremidades e ao longo das cadeias poliméricas.

WI-NPG-PAN-NPG-AD-NPG-PAN-TMP-WI

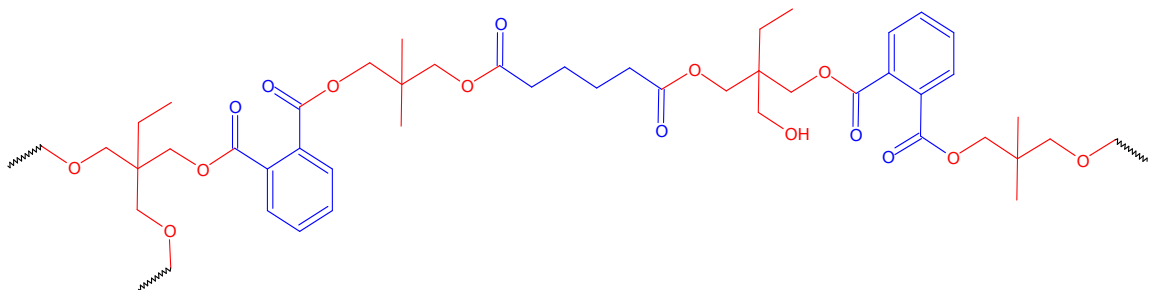


As formulações **R1A**, **R1A1** e **R1A2** foram desenvolvidas com o objetivo de verificar qual o efeito das diferentes estruturas poliméricas nas propriedades da resina, sendo que ambas formulações possuem a mesma relação molar de monômeros.

➤ Poliéster **R1B**

Com base na formulação R1A, o TMP da relação molar TMP/NPG foi aumentado, obtendo uma resina com maior nível de reticulação e maior índice de hidroxila, isto ocorreu devido à trifuncionalidade do monômero TMP. Com isto, na preparação do verniz poliéster/melamina uma quantidade maior de resina de melamina será utilizada, obtendo assim revestimento com maior nível de reticulação.

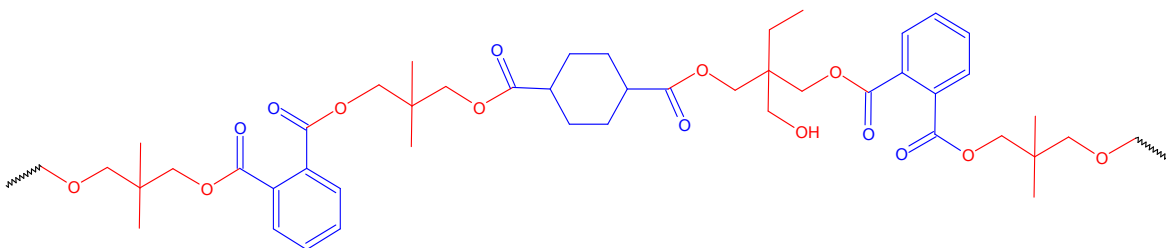
WI-TMP-PAN-NPG-AD-TMP-PAN-NPG-WI



➤ Poliéster **R1C**

Com relação a fórmula R1A, foi substituído o AD de estrutura alifática por 1-4 CHDA de estrutura ciclo alifática, para avaliação do efeito da troca do monômero nas propriedades da resina.

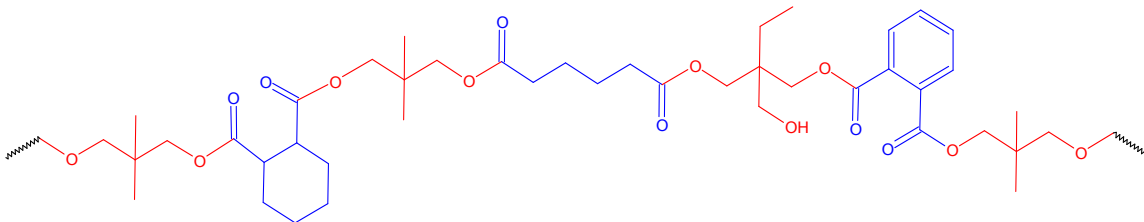
\\N-NPG-PAN-NPG-1,4CHDA-TMP-PAN-NPG-\\N



➤ Poliéster **R2A**

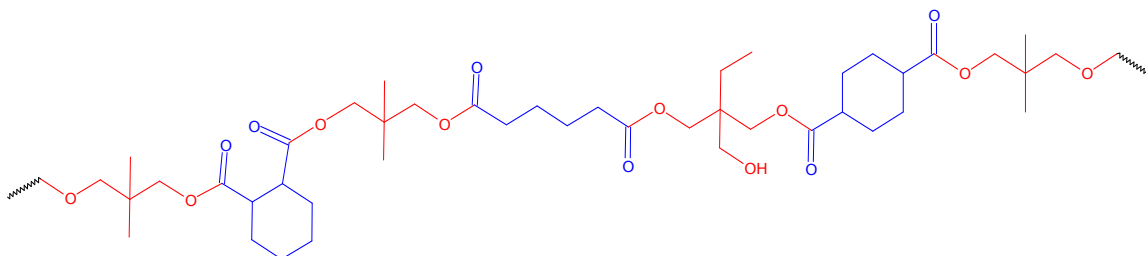
Com relação a R1A, foi formulada uma resina com menor nível de reticulação, em que na relação molar TMP/NPG, o NPG (bifuncional) foi aumentado, elevando desta maneira a linearidade da estrutura polimérica. Foi também avaliado o efeito da substituição de 50% do anidrido ftálico (PAN) de estrutura aromática pelo anidrido hexahidroftálico (HHPA) de estrutura ciclo alifática, reduzindo assim a quantidade de grupos aromáticos na resina.

\\N-NPG-HHPA-NPG-AD-TMP-PAN-NPG-\\N



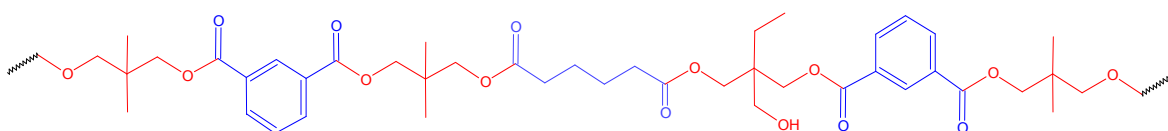
➤ Poliéster **R2B**

Com relação a fórmula R2A, foi avaliada a substituição do PAN de estrutura aromática, por 1-4 CHDA de estrutura ciclo alifática, obtendo uma resina poliéster totalmente livre de grupos aromáticos (insaturações).



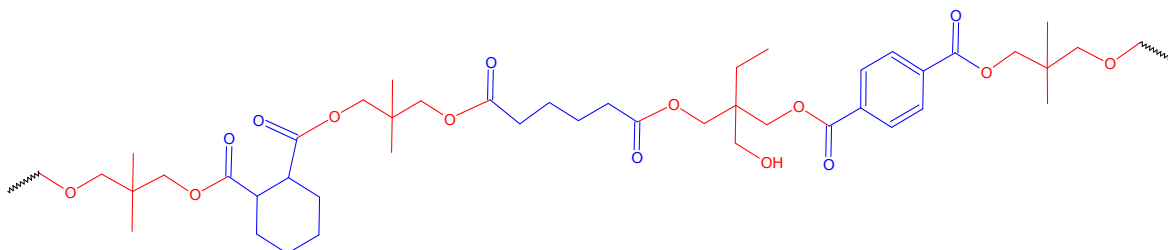
➤ Poliéster **R2C**

Baseado na fórmula R2A, foi realizado a substituição dos anidridos ftálico e hexahidroftálico pelo ácido isoftálico (IPA). Com isto, foi obtida uma estrutura polimérica livre de monômeros anidridos.



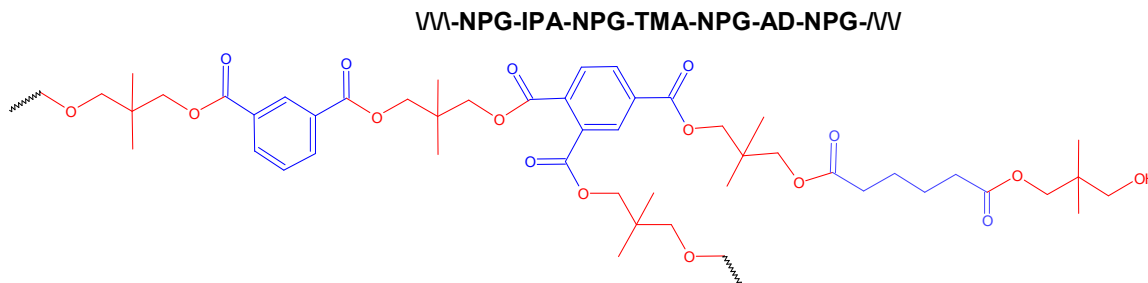
➤ Poliéster **R2D**

Nesta fórmula, foi avaliada a substituição do anidrido ftálico (PAN) da formulação R2A por ácido tereftálico (TA).



➤ Poliéster **R3A**

Neste experimento, foi retirado todo TMP e usado somente o NPG como polioli. Também foi introduzido o TMA de funcionalidade 3, sendo o monômero responsável pela reticulação da resina.



4.2.1.2 – Processo de polimerização

As reações foram conduzidas em bateladas, empregando a técnica de polimerização em massa sob atmosfera de nitrogênio. Foi utilizado um reator de vidro com capacidade de 5 litros, equipado com sistema de agitação pneumático, coluna de Vigreux, Dean Stark, condensador e injetor de nitrogênio. Para aquecimento do reator foi, utilizada uma manta elétrica e a temperatura do meio reacional foi monitorada com o auxílio de um controlador de temperatura e uma termorresistência do tipo PT-100. A figura 14 apresenta o equipamento utilizado na síntese, conforme descrito anteriormente.



Figura 14 – Reator para síntese da resina de poliéster

As sínteses foram realizadas seguindo basicamente a metodologia apresentada a seguir:

Com todo equipamento montado conforme a figura 14, adicionaram-se os monômeros no reator sob atmosfera de nitrogênio, em seguida iniciou-se o aquecimento. Com a fusão parcial dos monômeros, a 150°C, adicionou-se o catalisador com agitação. Após a temperatura do meio reacional estabilizar a 150°C, iniciou-se o aumento de temperatura com um gradiente de 10°C a cada 30 minutos até 220°C. Durante o processo, realizou-se o controle do volume de água de reação, removido do meio por destilação, usando um Dean Stark. Com 85% de extração do volume total da água de reação, interrompeu-se o aquecimento para remover a coluna de Vigreux e adicionou-se o solvente de refluxo (xilol) no reator. O reator foi reaquecido para 220°C e mantido nesta temperatura. Em seguida, iniciou-se o controle de viscosidade e índice de acidez da resina, coletando amostra do meio reacional. O aquecimento e o controle do processo foram mantidos até a resina atingir um IA inferior a 7. O processo de polimerização foi interrompido, parando o aquecimento e resfriando o reator.

O processo foi conduzido até o IA inferior a 7 com o objetivo de obter um grau de conversão dos poliácidos superior a 98% e com isto, atingir as características predefinidas na formulação das resinas, como: IA final, Índice de hidroxila e massa molar numérica média (tabela 8 – item 4.2.1).

4.2.1.3 - Controle do processo

Durante o processo foram controlados o volume de água de reação, a redução do índice de acidez e o aumento da viscosidade da resina. Em todas as resinas, as reações foram conduzidas até o índice de acidez menor que 7, sendo o critério utilizado para interromper o processo de polimerização. A seguir estão apresentados os controles utilizados.

- **Água de reação:** A conversão da reação foi acompanhada por quantificação da água de reação (subproduto) a qual é removida do meio por destilação.

Para controle do índice de acidez e viscosidade, foram coletadas amostras do meio reacional e diluído em xilol para uma concentração de 60% de não voláteis. Os controles foram realizados conforme:

- **Índice de acidez:** A dosagem foi realizada por titulação com solução KOH 0,1N seguindo a norma ABNT MB-992. Para isto, cerca de 5g da amostra de resina, já diluída a 60% de não voláteis, foi solubilizada em 50 mL de solução de etanol/toluol (1:1), em seguida, titulada com solução de KOH 0.1 N, usando como indicador fenolftaleína.

- **Viscosidade:** O controle de viscosidade da resina foi realizado utilizando um viscosímetro do tipo “Bubble Viscosimeter Standars” da Byk Gardner (ASTM D1545), conhecido como Viscosímetro Gardner. O viscosímetro é composto de tubos padrões identificados por letras de **A** até **Z6**, onde cada tubo possui fluído padrão com viscosidade definida, variando de 50 cP para o tubo **A** até 14800 cP para o tubo **Z6**. A figura 15 apresenta alguns tubos padrões que compõem o Viscosímetro Gardner⁵⁹.



Figura 15 – Tubos padrões do Viscosímetro Gardner⁵⁹

O teste de viscosidade Gardner é um método comparativo, em que completa-se o “tubo de teste” com a amostra de resina diluída. Em seguida compara-se a “velocidade” de subida da bolha com os tubos padrões, conforme apresentado na figura 16. O tubo padrão que tiver a “velocidade” de subida de bolha equivalente à da amostra, identifica-se com o valor da viscosidade Gardner.



Figura 16 – Medida de viscosidade, usando Viscosímetro Gardner⁵⁹

Os resultados de viscosidade Gardner foram apresentados em centi Poise (cP), sendo referente a letra do tubo padrão equivalente.

4.2.1.4 - Caracterização do polímero.

As resinas poliésteres obtidas foram caracterizadas quanto ao índice de acidez, viscosidade e temperatura de transição vítrea (Tg). A seguir estão apresentados os testes realizados:

- **Índice de acidez:** A dosagem do IA final foi realizada conforme descrito em 4.2.1.3.

- **Viscosidade:** As medidas de viscosidade foram realizadas em solução a 60% de não voláteis em acetato de etil glicol, usando o mesmo viscosímetro descrito em 4.2.1.3.

- **Temperatura de transição vítrea (Tg):** Inicialmente as amostras de resinas foram secas em estufa a vácuo a 120°C por 30 minutos para a remoção do solvente proveniente do processo. Para a determinação da Tg foi utilizado um Calorímetro de Varredura Diferencial – DSC fabricado pela Dupont e equipado com unidade de refrigeração (Cooling System), em que foi utilizado nitrogênio. As análises foram realizadas em uma faixa de temperatura –60°C a 100°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O erro da análise no equipamento é de $\pm 2^\circ\text{C}$.

4.2.2 – Preparação dos vernizes - Formulação e aplicação

4.2.2.1 - Formulação dos vernizes

Os vernizes foram preparados com uma concentração de não voláteis de 55% em acetato de etil glicol (AEG). A relação de não voláteis (sólidos) entre a resina de poliéster e a resina de melamina foi calculada com base no IOH do poliéster, obtendo uma relação mássica de 85 partes de resina poliéster e 15 partes de resina de melamina (85/15). Somente no verniz, no qual foi utilizada a resina **R1B**, que a relação de sólidos foi modificada para 82/18. Isto

porque a resina **R1B** apresenta maior valor do IOH, necessitando de maior quantidade de melamina para a reação de reticulação. Foi utilizado como catalisador o ácido p-tolueno sulfônico (p-TSA) na concentração de 0,6% sobre a massa da resina de melamina utilizada, conforme indicação de boletim técnico⁶⁰.

A tabela 9 apresenta um exemplo do cálculo para a determinação da composição do verniz. Estão apresentados os critérios para a preparação deste, as características dos componentes, as fórmulas para os cálculos e a composição do verniz calculado.

Tabela 9 – Critérios para cálculo e preparação do verniz

Critérios para preparação do verniz			Característica dos componentes		
Quantidade de verniz a ser preparado	M	150g	Teor de não voláteis na resina poliéster	NVP	60%
Concentração de não voláteis no verniz	NVV	55%	Teor de não voláteis na resina melamina	NVM	98%
Relação de resina poliéster no teor de não voláteis	RP	85%	Concentração do ácido p-tolueno sulfônico	CA	20,8%
Relação de resina melamina no teor de não voláteis	RM	15%	Solvente: Acetato de etil glicol	AEG	
Catálise sobre a massa da resina de melamina	C	0,6%			
Cálculo dos componentes no verniz					
Massa de poliéster	MP	$MP = \frac{M \times NVV \times RP}{NVP \times 100}$	$MP = \frac{150 \times 55 \times 85}{60 \times 100}$	MP= 116,9g	
Massa de melamina	MM	$MM = \frac{M \times NVM \times RM}{NVM \times 100}$	$MM = \frac{150 \times 55 \times 15}{98 \times 100}$	MM= 12,6g	
Massa de catalisador	MC	$MC = \frac{C \times MM}{CA}$	$MC = \frac{0,6 \times 12,6}{20,8}$	MC= 0,36g	
Massa de solvente	AEG	$AEG = M - (MP + MM + MC)$ $AEG = 150 - (116,9 + 12,6 + 0,36)$		AEG= 20,1g	
Composição do verniz					
Resina Poliéster			116,9g		
Resina Melamina (HMMM)			12,6g		
Catalisador p-TSA (p-TSA)			0,36g		
Acetato de etil glicol (AEG)			20,1		
TOTAL			149,96g		

A tabela 10 apresenta a composição dos vernizes preparados para avaliação deste trabalho. Esses foram calculados utilizando os critérios e as fórmulas apresentadas na tabela 9. O verniz **V1A** foi preparado com a resina **R1A**, o **V1A1** com a resina **R1A1** e, assim, sucessivamente.

Tabela 10 - Preparação dos vernizes

	VERNIZES									
	V1A	V1A1	V1A2	V1B	V1C	V2A	V2B	V2C	V2D	V3A
Poliéster	118,10	118,32	117,81	112,59	114,93	117,31	116,98	118,05	117,95	118,12
HMMM	12,61	12,61	12,61	15,15	12,61	12,61	12,61	12,61	12,61	12,61
p-TSA	0,35	0,35	0,35	0,43	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
AEG	18,94	18,72	19,23	21,83	22,11	19,73	20,06	18,99	19,09	18,92
Total (g)	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00	150,00
NV (%) ^a	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
Relação ^b	85/15	85/15	85/15	82/18	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15	85/15
a- Não voláteis										
b- Relação de sólidos entre a resina de poliéster e melamina										

4.2.2.2 - Formulação dos vernizes aditivados

Para a avaliação dos aditivos foto-estabilizantes, foram selecionadas as resinas **R2C** e **R2D**, as quais apresentaram a menor e a maior taxa de degradação, na avaliação por FTIR. Os vernizes foram preparados seguindo os mesmos critérios de cálculo apresentados em 4.2.2.1. Foram aditivados com diferentes concentrações do Sanduvor TB-02 e Sanduvor 3058. Para isto, foi utilizado um planejamento fatorial completo⁶¹ do tipo 2^3 , com 3 fatores e 2 níveis de avaliação para cada fator, necessitando a realização de 8 ensaios. As concentrações de aditivos foram definidas conforme indicação de boletim técnico⁵⁸, sendo 1,5% e 3,0% referente ao teor de não voláteis do verniz (55%). No quadro a seguir, estão apresentados os fatores e os níveis utilizados para a

elaboração da matriz de planejamento dos ensaios, permitindo a avaliação das resinas, dos aditivos e da concentração utilizada

Fatores	Nível	
	(-)	(+)
Resina poliéster	R2C	R2D
Aditivo	Sanduvor 3058	Sanduvor TB-02
Concentração (Aditivo)	1,5%	3,0%

A tabela 11 apresenta a matriz de planejamento elaborada para a preparação dos vernizes, conforme os fatores e níveis definidos. Estão apresentados a composição dos vernizes preparados.

Tabela 11 – Preparação dos vernizes aditivados

	VERNIZES ADITIVADOS – VA							
	2C.a1.1	2D.a1.1	2C.a2.1	2D.a2.1	2C.a1.3	2D.a1.3	2C.a2.3	2D.a2.3
Poliéster R2C^a	115,72		115,72		115,72		115,72	
Poliéster R2D^b		116,12		116,12		116,12		116,12
HMMM	12,63	12,63	12,63	12,63	12,63	12,63	12,63	12,63
p-TSA	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
AEG	22,43	22,02	22,16	21,76	23,44	23,04	22,91	22,51
Sanduvor 3058^c	1,24	1,24			2,48	2,48		
Sanduvor TB-02^d			1,50	1,50			3,00	3,00
Total (g)	152,39	152,39	152,39	152,39	154,64	154,64	154,64	154,64
Legenda: a- Solução a 60,60 % de não voláteis em AEG b- Solução a 60,39 % de não voláteis em AEG c- Teor de ativos = 100% d- Teor de ativos = 82,5 %				2C – Resina poliéster R2C 2D- Resina poliéster R2D a1- Aditivo Sanduvor 3058 a2- Aditivo Sanduvor TB-02 1- Concentração de 1,5% de aditivo 3- Concentração de 3,0% de aditivo				

4.2.2.3 – Caracterização dos vernizes

Os vernizes foram caracterizados por teor de não voláteis, com secagem em estufa a 140°C por 30 minutos. O método consiste em um processo gravimétrico de volatilização⁶², em que determina-se o peso do resíduo que permanece após a volatilização do solvente na estufa, calculando-se, a partir da perda de peso, a proporção do componente residual (polímero

reticulado). Para isto, foi pesado cerca de 1g da amostra em folha de papel de alumínio (10x10 cm) e em seguida colocado na estufa a 140°C por 30 minutos. Após o período de secagem, a amostra foi retirada da estufa, repesada e calculada por diferença de peso o teor de não voláteis. O resultado foi expresso na forma de porcentagem.

4.2.2.4 - Aplicação e cura

Os vernizes foram aplicados sobre placas de vidro medindo 65x233 mm, utilizando um aplicador de filme do tipo “Wire-Cator” (Byk Gardner). Em seguida, foram curados a 265°C em estufa com circulação de ar, equipada com prato giratório, marca Gould, modelo EU 800. A placa de vidro permaneceu na estufa por 160 segundos, atingindo uma temperatura de 241°C, monitorada com um “Termo Label”, da “Paper Thermometer Company”. A figura 17 apresenta a ilustração do aplicador tipo “Wire-Cator” na aplicação de uma tinta azul ⁵⁹.

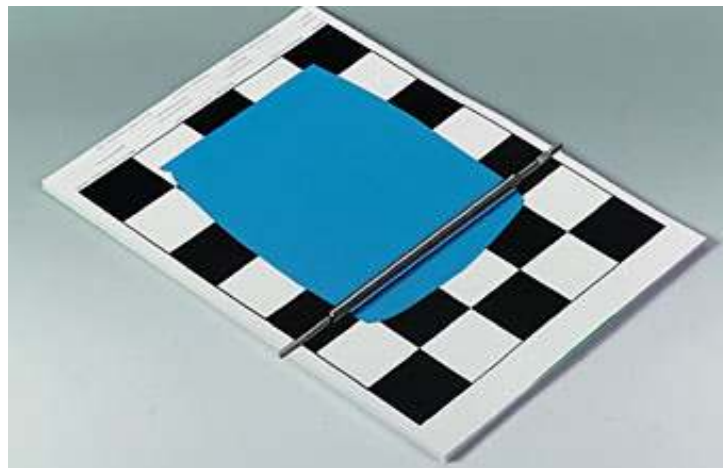


Figura 17 – Ilustração do aplicador tipo “Wire-Cator” na aplicação de uma tinta azul ⁵⁹.

4.2.2.5 - Medida da espessura dos filmes

Para a medida da espessura dos filmes foi utilizado um Medidor Contínuo de Espessura, modelo SME-CII Plus, fabricado pela Tecno Medição, cuja faixa de trabalho é de 0 a 1000 μm , com um erro de $\pm 3\%$. O mesmo foi calibrado com folha padrão de 259 μm . As medições foram realizadas com os filmes removidos da placa de vidro e colocados sobre um substrato metálico.

4.2.3 – Ensaio de degradação – Intemperismo acelerado

Os ensaios de degradação foram realizados segundo norma técnica da NCCA (National Coil Coaters Association) Boletim Técnico III-7, de acordo com a seguinte metodologia: Os painéis curados na estufa foram colocados em uma câmara de intemperismo acelerado do tipo “Weather-Ometer”, marca Atlas, modelo XW-WR, usando como fonte de radiação UV um eletrodo de carbono. Os painéis foram submetidos a 50, 100 e 150 ciclos de teste. Cada ciclo compreende 2 horas de teste, sendo:

- 1 hora com radiação UV, sem filtro de luz, a $66 \pm 3^\circ\text{C}$, com umidade relativa de 50% e
- 1 hora sem radiação UV, a $29 \pm 1^\circ\text{C}$, com umidade relativa de 100%.

A água utilizada no equipamento é deionizada, com pH de 7,3 a 7,5. Neste teste, as amostras são montadas em um carrossel que gira ao redor da fonte de radiação ultravioleta e em intervalos predeterminados. Essas são borrifadas com água e/ou expostas à umidade e temperatura já definidas.

A figura 17 apresenta o modelo da câmara de “Weather-Ometer”, similar a que foi utilizada nos testes, com destaque no seu interior, mostrando a distribuição das amostras em teste e a localização da fonte de radiação UV na câmara²⁶.



Figura 18 – Câmara de intemperismo acelerado tipo “Weather-Ometer” com os painéis de teste²⁶.

4.2.4 – Caracterização dos filmes após degradação

4.2.4.1 - Avaliação da variação de brilho

As medições de brilho nos filmes antes e após a degradação foram realizadas com o auxílio de um medidor de brilho, marca Byk Gardner, modelo “micro-TRI-Gloss”, no ângulo de 60° (ASTM D523).

O brilho é uma característica relacionada à superfície do revestimento, medido por reflexão da luz no ângulo de 60°. A redução da intensidade ou a variação do brilho é devido a um aumento da difusão da luz refletida da superfície, indicando alterações na morfologia como o aumento da rugosidade, perda de material, formação de fissuras e outros^{50,51}. A figura 19 apresenta a ilustração do medidor de brilho “micro-TRI-Gloss” da Byk Gardner⁵⁹.



Figura 19 - Ilustração do medidor de brilho "micro-TRI-Gloss" da Byk Gardner ⁵⁹

4.2.4.2 - Avaliação da variação de dureza

As medidas de dureza superficial dos filmes foram realizadas através do método de dureza Koenig (DIN 53157), utilizando o Aparelho de Dureza Koenig, marca "TKB Erichsen Instruments". O princípio do teste baseia-se no amortecimento das oscilações de um pêndulo sobre a superfície do filme. A figura 20 apresenta a ilustração do aparelho de Dureza Koenig ⁵⁹.



Figura 20 – Ilustração do aparelho de Dureza Koenig ⁵⁹

4.2.4.3 - Caracterização por espectroscopia no infravermelho – FTIR

Foram utilizados o método de transmissão e a técnica de ATR (Refletância Total Atenuada) em equipamento da Perkin Elmer, modelo Spectrum One. Para a realização dos testes, os filmes foram removidos da placa de vidro. Na técnica de transmissão, o filme foi colocado entre duas “pastilhas” de NaCl, para mantê-lo uniforme durante a análise. Os espectros foram obtidos em absorbância, seguido de correção da linha base. A faixa de trabalho foi de 650 a 4000 cm^{-1} , realizando-se 4 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} .

Para melhor compreensão dos resultados, a figura 21 mostra um esquema das diferentes técnicas com relação à região avaliada no filme.

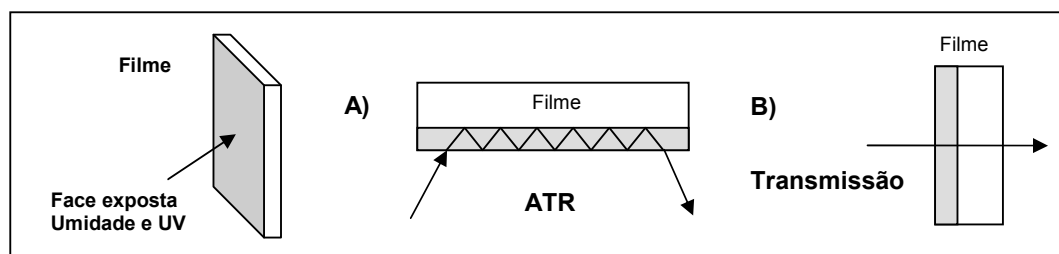


Figura 21 – Representação esquemática das técnicas de FTIR-ATR e transmissão na avaliação do filme degradado.

Neste trabalho, foi definida como sendo a face exposta do filme aquela que esteve em contato com a água de condensação, luz UV e oxigênio. Já a face não exposta (verso do filme) é aquela que esteve em contato com o substrato, isto é, a placa de vidro. A técnica de FTIR-ATR avalia a superfície do filme e uma pequena profundidade na amostra. A profundidade da avaliação na amostra é dependente do comprimento de onda (cm^{-1}), do índice de refração do cristal (ZnSe) utilizado na célula de ATR e do ângulo de incidência do feixe de radiação na amostra⁶³. No equipamento utilizado, a profundidade avaliada na amostra foi de aproximadamente 0,5 μm para um comprimento de onda de 4000 cm^{-1} e de 4 μm para um comprimento de onda de 500 cm^{-1} . Já na técnica de FTIR por transmissão, toda a espessura do filme é avaliada.

4.2.4.4 - Caracterização por microscopia ótica

Os filmes foram analisados em microscópio ótico, marca Leica, modelo DMIRM, com o objetivo de avaliar as alterações na morfologia do filme degradado, comparando os diferentes ciclos de degradação. As micrografias foram obtidas com uma ampliação de 50 vezes.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Processos de polimerização

As polimerizações foram conduzidas conforme procedimento descrito no item 4.2.1.2. A tabela 12 apresenta as características idealizadas na formulação das resinas (tabela 8 – item 4.2.1), como o índice de acidez (IA) e % de conversão (P) e as características finais obtidas após o processo de síntese das resinas. A apresentação desta tabela tem como objetivo mostrar que as características idealizadas com base no IA da resina, como índice de hidroxila, massa molar e outras, foram alcançadas, isto porque os processos foram conduzidos até um IA final próximo de 6.

Tabela 12 – Característica das resinas poliéster sintetizadas.

Características		Resinas Poliésteres									
		Grupo A					Grupo B				
		R1A	R1A1	R1A2	R1B	R1C	R2A	R2B	R2C	R2D	R3A
Idealizadas na formulação	IA	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	P	98.57	98.57	98.57	98.56	98.52	98.55	98.51	98.50	98.52	98.52
Obtidas -Finais-	IA	5.5	6.5	6.1	5.2	6.5	5.8	4.6	5.5	5.6	5.8
	P	98.69	98.46	98.54	98.74	98.34	98.57	98.86	98.63	98.62	98.57

O tempo de processamento das resinas variou de 7 a 13 horas, em função da reatividade dos monômeros e do processo utilizado.

5.2 – Efeito da variação dos monômeros nas características do polímero obtido

5.2.1 – Viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas em solução a 60% de não voláteis em acetato de etil glicol, usando Viscosímetro Gardner, conforme descrito em 4.2.1.3. A tabela 13 apresenta os resultados de viscosidade

obtidos para as soluções dos polímeros, expressos em centi Poise (cP) e as relações molares dos monômeros utilizados nas sínteses das resinas.

Tabela 13 - Viscosidade das soluções de resinas e a relação molar de monômeros.

	GRUPO A					GRUPO B				
Resina	R1A	R1A1	R1A2	R1B	R1C	R2A	R2B	R2C	R2D	R3A
Visc.(cP)	589	570	513	1643	931	250	310	931	500	400
Relação molar de monômeros na resina										
Monômeros	R1A	R1A1	R1A2	R1B	R1C	R2A	R2B	R2C	R2D	R3A
NPG	0,397	0,397	0,397	0,342	0,399	0,433	0,433	0,432	0,433	0,563
TMP	0,120	0,120	0,120	0,175	0,120	0,093	0,093	0,093	0,093	
AD	0,186	0,186	0,186	0,186		0,164	0,164	0,164	0,164	0,141
PAN	0,297	0,297	0,297	0,297	0,298	0,156				
1-4 CHDA					0,183		0,156			
HHPA						0,155	0,155		0,155	
IPA								0,311		0,234
TA									0,156	
TMA										0,063
Total	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Os valores de viscosidade apresentados na tabela 13, mostram o efeito da composição de monômeros na viscosidade da solução de resina, com os valores variando de 250 a 1643 cP. Esta variação foi observada porque a composição de monômeros possui efeito sobre as forças intermoleculares, interações de cadeias e no volume hidrodinâmico do polímero, alterando o equilíbrio das interações polímero-polímero e polímero-solvente, influenciando diretamente na solubilidade do polímero^{6,64} e por conseqüência na viscosidade. Com isto, a discussão a ser apresentada será específica para esta situação, onde as soluções de polímero foram feitas em acetato de etil glicol a 60% de não voláteis.

Avaliando as resinas do Grupo A, foi verificado que as modificações de processo realizadas nas resinas R1A, R1A1 e R1A2, isto é, as variações na ordem de adição dos monômeros, não resultaram em grandes variações na viscosidade das resinas. Isto já era esperado, uma vez que todas as resinas

possuem a mesma composição química, não resultando em alterações significativas nas interações polímero-solvente.

Já quando foi comparado a R1B com a R1A, foi verificado um aumento significativo na viscosidade, resultado do aumento do TMP na resina R1B, que resultou em uma estrutura polimérica com maior número de ligações cruzadas (reticulação) devido a trifuncionalidade do TMP, dificultando o fluxo da resina em solução⁶⁵. Na resina R1C foi verificado um aumento de viscosidade com relação a R1A, resultado da substituição do AD de estrutura alifática pelo 1-4 CHDA de estrutura alicíclica na R1C, resultando em uma estrutura polimérica mais rígida, dificultando a mobilidade das cadeias polimérica (fluxo), ocasionando um aumento na viscosidade.

Entre as resinas do Grupo B, foi verificado que a R2C apresentou o maior valor de viscosidade, sendo também a resina com a maior concentração de ácido de estrutura aromática na composição. A elevada concentração de anéis aromáticos na estrutura da resina R2C, resultou em um maior nível de interações das cadeias poliméricas, dificultando o fluxo, e por consequência o elevado valor de viscosidade. Comparando a R2D com relação a R2C, foi verificada que a substituição do IPA da R2C, de estrutura aromática, por TA e HHPA de estrutura alicíclica na R2D, reduziu o nível de interações das cadeias polimérica, facilitando o fluxo e diminuindo a viscosidade. Sullivan e Cooper⁶⁶, na avaliação de diversas formulações de resinas poliésteres, também registraram o comportamento da redução de viscosidade, quando monômeros aromáticos eram substituídos por alifáticos. Isto foi verificado na substituição do IPA por AD, ocasionando redução na viscosidade de 14800 cP para 977 cP.

Comparando as resinas R2A e R2B com a relação R2D, verificou-se que a substituição do ácido tereftálico (TA) de estrutura aromática com orientação “*para*”, pelo anidrido ftálico (PAN) na R2A e 1-4 CHDA na R2B, resultaram em redução na viscosidade, isto porque a substituição do TA reduziu o nível de interações das cadeias poliméricas, facilitando a mobilidade das mesmas e resultando em uma menor viscosidade. Johnson e Sade⁹ também registraram que a substituição de parte do TA por 1-4 CHDA, resultou na redução da viscosidade do polímero fundido a 200°C, passando de 30 Poise para 2,8 Poise.

Dentre os diferentes tipos de resinas sintetizadas, com variações de estruturas e composição de monômeros, o fator mais significativo para o aumento da viscosidade foi a reticulação dos polímeros. O maior grau de reticulação observado no experimento R1B, resultou no maior valor de viscosidade encontrado para a resina e isto se deve à maior dificuldade de fluxo das cadeias poliméricas.

5.2.2 - Temperatura de transição vítrea - Tg

A figura 22 apresenta o termograma da análise de Tg da resina R1C, obtido conforme descrito em 4.2.1.4. Os termogramas das demais resinas estão apresentados no apêndice 2.

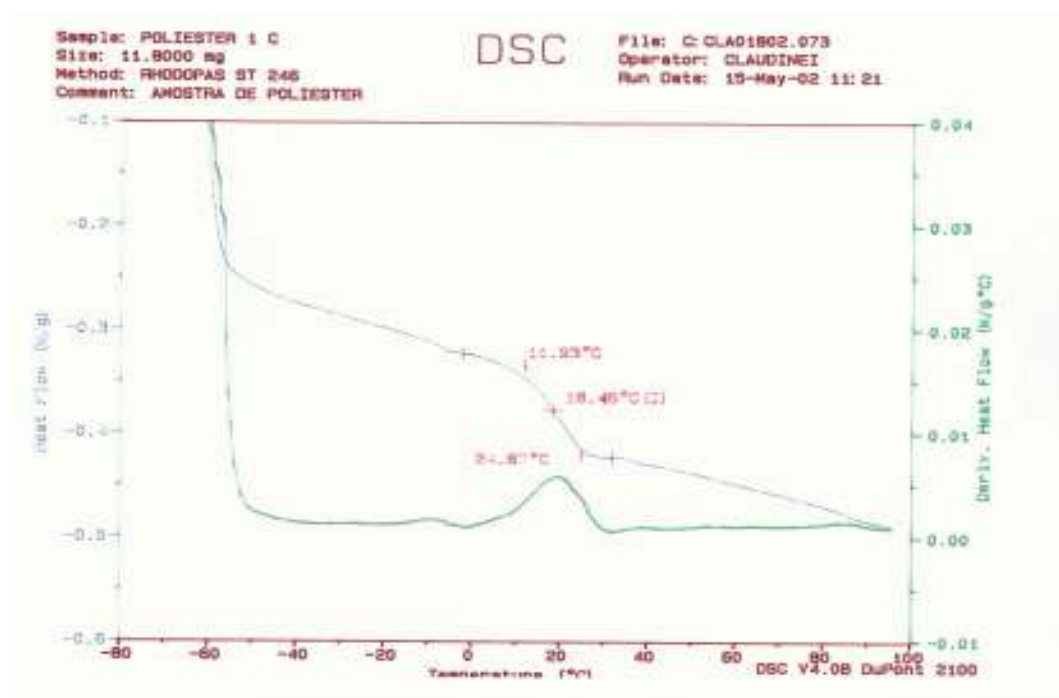


Figura 22 - Termograma de DSC da resina R1C

A tabela 14 apresenta os valores de Tg das resinas do Grupo A e a relação molar de monômeros utilizados na resina.

Tabela 14 - Resultados de Tg das resinas do grupo A.

Monômeros	Grupo A				
	Relação molar de monômeros				
	R1A	R1A1	R1A2	R1B	R1C
NPG	0,397	0,397	0,397	0,342	0,399
TMP	0,120	0,120	0,120	0,175	0,120
AD	0,186	0,186	0,186	0,186	
PAN	0,297	0,297	0,297	0,297	0,298
1-4 CHDA					0,183
Tg (°C)	-2	-3	-1	-2	18

Considerando o erro da análise no equipamento de $\pm 2^{\circ}\text{C}$, foi verificado que a Tg das resinas R1A, R1A1, R1A2 e R1B não apresentaram diferenças significativas, podendo considerar os valores equivalentes. Com isto, as alterações realizadas nos processos da R1A, R1A1 e R1A2, com a mudança na ordem de adição dos monômeros e o aumento da relação TMP/NPG na R1B, para a obtenção de uma estrutura mais reticulada, não tiveram influência direta na Tg do polímero. Já na R1C foi observado que a substituição do AD de estrutura alifática da R1A pelo 1-4 CHDA de estrutura alicíclica na R1C, aumentou a rigidez da cadeia polimérica, resultando em aumento significativo da Tg, passando de -2°C para 18°C . Com isto, foi observado que neste tipo de formulação, a propriedade Tg foi mais influenciada pela diferença na composição química do polímero, do que as diferentes estruturas obtidas para a mesma composição de monômeros.

Os valores de Tg das resinas do Grupo B e a relação molar de monômeros utilizados na resina, estão apresentados na tabela 15.

Tabela 15 - Resultados de Tg das resinas do grupo B.

Monômero (g)	Grupo B				
	Relação molar de monômeros				
	R2A	R2B	R2C	R2D	R3A
NPG	0,433	0,433	0,432	0,433	0,563
TMP	0,093	0,093	0,093	0,093	
AD	0,164	0,164	0,164	0,164	0,141
PAN	0,156				
1-4 CHDA		0,156			
HHPA	0,155	0,155		0,155	
IPA			0,311		0,234
TA				0,156	
TMA					0,063
Tg (°C)	-5	-13	2	-3	2

Comparando a R2A e R2B foi observado uma redução significativa na Tg da R2B, ocasionada pela substituição do PAN de estrutura aromática pelo 1-4 CHDA de estrutura alicíclica, obtendo um polímero totalmente alifático, o que resultou em interações intermoleculares mais fracas quando comparado a estrutura aromática. Já na R2C quando comparada a R2A, foi observado que a adição de IPA na R2C aumentou a concentração de moléculas aromáticas na estrutura do polímero, ocasionando maior valor na Tg. Comparando a R2D e a R2C, verifica-se também a influência da molécula aromática na Tg do polímero, onde a substituição de todo IPA da R2C pelo TA e HHPA (estrutura alicíclica) na R2D, resultou na redução da Tg, como observados nas resinas R2A e R2B.

Analisando a R2D e a R2A não foram observados diferenças significativas nos valores de Tg das resinas, mesmo com a diferença dos monômeros PAN e TA. Ambos possuem estrutura aromática, sendo o PAN com orientação de substituição na posição “*orto*” e o TA com orientação “*para*”. Era esperado um valor maior de Tg para a R2D, devido a estrutura do TA, o qual resulta em maior simetria da cadeia polimérica, facilitando assim o empacotamento das cadeias e aumentando as interações intermoleculares^{5,6,65}. Neste caso, a concentração de moléculas aromáticas na estrutura do polímero manteve as interações intermoleculares entre as cadeias poliméricas,

não afetando de maneira significativa a Tg das resinas. Para resinas com diferentes características de formulação, como por exemplo maior massa molar, possivelmente esta característica de Tg não se mantenha, visto que a resina produzida com TA apresenta mais simetria de cadeia, resultando em um melhor empacotamento dos anéis aromáticos, aumentando as interações intermoleculares. A influência da simetria das cadeias poliméricas contribuindo para maior valor de Tg no polímero, foi apresentado por Sanders⁵, com os polímeros poli(isoftalato de etileno) com orientação “*meta*”, Tg de 51°C e o poli(tereftalato de etileno) com orientação “*para*”, Tg de 69°C.

Analisando a composição molar e o respectivo valor de Tg da resinas do Grupo B, foi verificado que a redução da concentração de moléculas aromáticas na estrutura do polímero, foi determinante para a redução da Tg do polímero. Esta característica está apresentada na tabela 16, que relaciona a porcentagem de monômeros aromáticos com o respectivo valor da Tg da resina. A concentração de monômeros aromáticos, foi calculada baseada na relação molar dos monômeros, que foi utilizada na formulação da resina.

Tabela 16 – Relação entre a concentração de monômeros aromáticos e a Tg das resinas.

Resina	Aromático (%)	Tg (°C)
R2C	31,1	2
R3A	29,7	2
R2D	15,6	-3
R2A	15,6	-5
R2B	0	-13

5.3 – Caracterização dos vernizes

A tabela 17 apresenta os resultados do teor de não voláteis dos vernizes preparados para os ensaios de degradação das respectivas resinas. O teste foi realizado com secagem em estufa a 140°C por 30 minutos, conforme descrito no item 4.2.2.3

Tabela 17 – Teor de não voláteis dos vernizes

	VERNIZES									
	V1A	V1A1	V1A2	V1B	V1C	V2A	V2B	V2C	V2D	V3A
Não Voláteis-(%)	51,6	52,2	52,4	52,4	52,6	51,2	51,3	52,5	52	52,1

Os vernizes foram preparados para uma concentração de 55% de NV e os resultados obtidos apresentaram valores variando de 51,2 a 52,6%. Esta diferença é explicado pela perda de metanol ocorrida durante a reação de reticulação dos vernizes. No processo de secagem e cura dos vernizes, os grupos OH do poliéster reagem com os grupos metóxi (OCH₃) da resina de melamina, resultando na formação de ligação éter com liberação de metanol^{3,5,10,15}. Garcia *et al.*⁶⁷ também observaram este comportamento no estudo de diferentes tipos de catalisadores para a reação de reticulação da resina de melamina do tipo HMMM.

5.4 – Propriedades dos filmes após degradação

Os filmes aplicados tiveram a espessura variando de 26 a 28 µm. As medidas de espessura foram realizadas conforme descrito em 4.2.2.5.

Após a degradação dos filmes com 50, 100 e 150 ciclos, as amostras foram retiradas da câmara de “Weather-Ometer” e secas em estufa a 60°C por 5 horas, para remover a umidade residual presente no filme, proveniente dos ciclos úmido da câmara de degradação.

5.4.1 – Alteração na estrutura química – FTIR

As análises de FTIR foram realizadas conforme descrito em 4.2.4.3. Inicialmente os espectros foram obtidos utilizando a técnica de ATR, na qual foi possível avaliar a superfície da amostra e uma pequena profundidade no filme. Em função do equipamento utilizado neste trabalho, o nível da profundidade avaliado no filme foi de aproximadamente $0,5\mu\text{m}$ para um comprimento de onda de 4000 cm^{-1} e de $4\mu\text{m}$ para um comprimento de onda de 500 cm^{-1} . A figura 23 apresenta os espectros de FTIR-ATR dos filmes 2C, inicial (sem exposição) e com 50 ciclos de exposição.

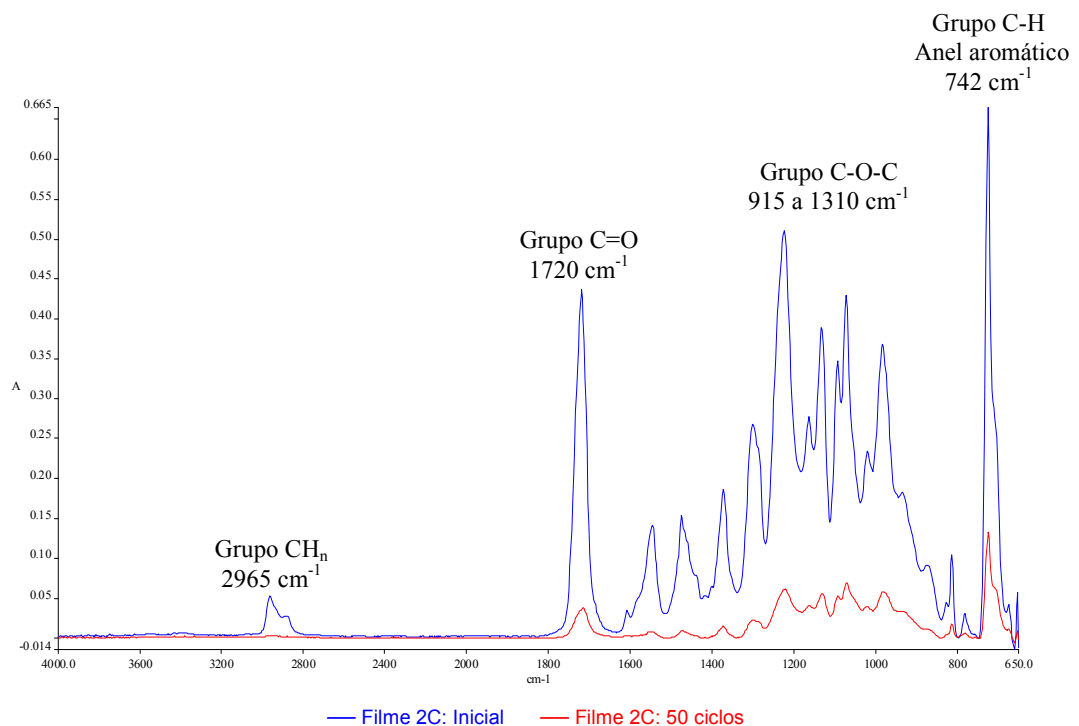


Figura 23 – Espectro de FTIR-ATR dos filmes 2C, inicial e após 50 ciclos de degradação

De acordo com o espectro da figura 23, foi observado nos primeiros 50 ciclos de degradação uma alteração significativa na estrutura química do filme, com a diminuição de intensidade das bandas em toda a extensão do espectro, indicando uma degradação generalizada dos grupamentos orgânicos e perda

de material da superfície^{46,52}. Esta degradação acentuada na superfície do filme é devido à elevada incidência de radiação UV, umidade e a maior concentração de oxigênio presente nesta região, favorecendo o processo de fotodegradação. Esta característica também foi observado por Maia e De Paoli⁵⁴ na análise de peças de polipropileno utilizando a técnica de ATR.

Para confirmar a hipótese de uma degradação preferencial na superfície do filme, foi realizada análise de FTIR-ATR da face não exposta do filme 2C com 150 ciclos de degradação. A figura 24 apresenta os espectros de FTIR-ATR dos filmes 2C, inicial (sem exposição) e com 150 ciclos de exposição, sendo referente a face não exposta a radiação UV, umidade e oxigênio.

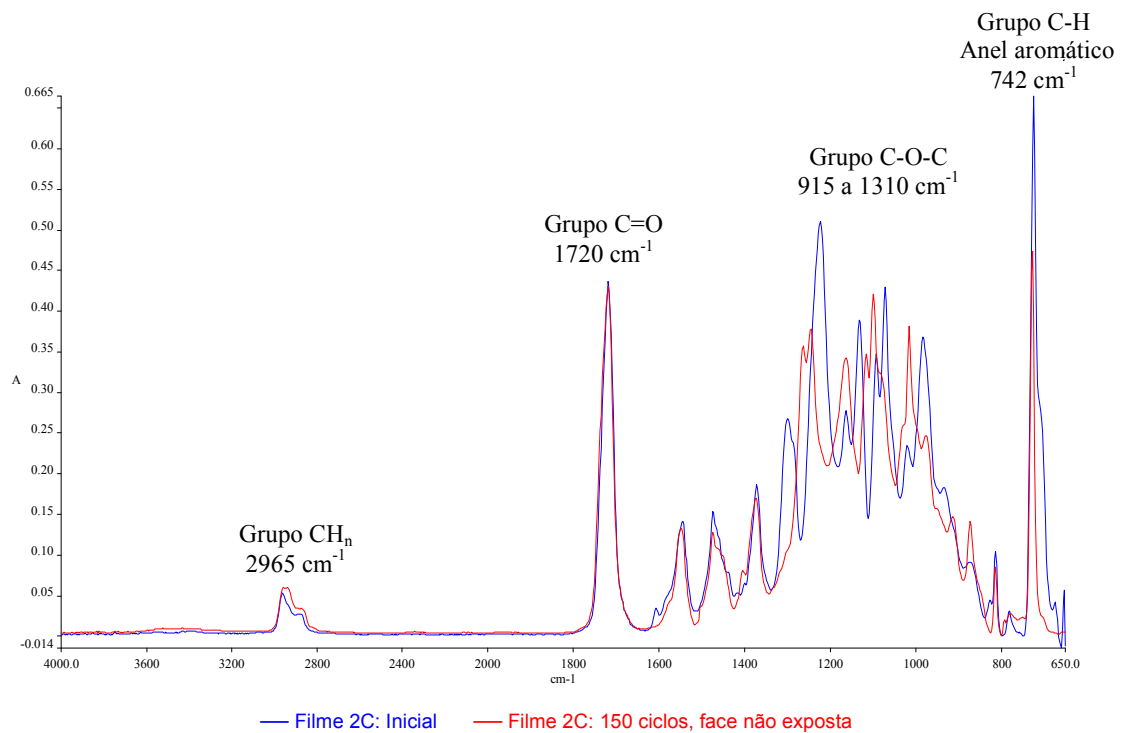


Figura 24 – Espectro de FTIR-ATR dos filmes 2C, inicial e 150 ciclos de degradação - face não exposta.

Verifica-se na figura 24 que o espectro da face não exposta do filme com 150 ciclos de degradação, foi similar ao espectro do filme inicial (sem exposição), mantendo as intensidades das bandas no espectro, referentes aos

grupos CH_n na região de 2965 cm^{-1} e a carbonila dos ésteres na região de 1720 cm^{-1} . Foi observado um pequeno deslocamento das bandas na região de 915 a 1310 cm^{-1} que são referentes aos grupos éteres da ligação de reticulação. Este resultado confirma a degradação preferencial na superfície do filme, ocasionado pela radiação UV, umidade e oxigênio. Gamage *et al.*⁶⁸, no estudo de um revestimento poliéster/melamina, também verificaram que a degradação foto-induzida ocorria preferencialmente na superfície exposta ao ambiente e se propagava para o interior do revestimento com o aumento do tempo de exposição.

Esta característica observada em todos os filmes já no início da degradação, tornaria difícil ou até impossibilitaria a avaliação quantitativa da degradação de grupamentos orgânicos específicos para 50, 100 e 150 ciclos de degradação. Por este motivo, foram realizadas análises de FTIR dos filmes utilizando o método de transmissão. A figura 25 apresenta os espectros obtidos para os filmes 2D, inicial (sem exposição) e após 50, 100 e 150 ciclos de degradação.

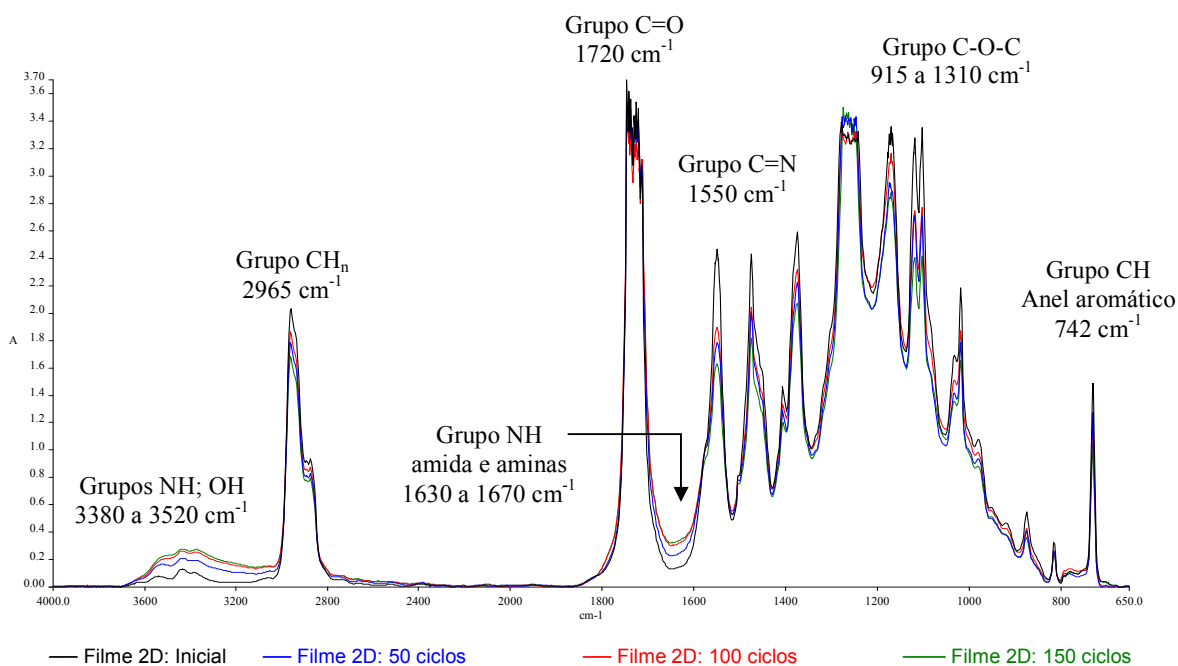


Figura 25 – Espectros de FTIR por transmissão dos filmes 2D

Os espectros mostram uma variação gradativa na intensidade das bandas referentes aos grupos orgânicos, indicando alterações da estrutura química do polímero, proveniente das reações de fotodegradação. A seguir estão relacionadas as principais bandas identificadas em todos os espectros^{37,40,69} dos filmes avaliados, independente do tipo de resina poliéster utilizada na preparação do verniz.

- Bandas de deformação axial de N–H de amins e amidas e de O–H de hidroxilas livres, na região de 3380 a 3520 cm^{-1} , provenientes das reações de hidrólise e foto-oxidação.
- Banda de deformação axial de C–H de grupamentos CH_n a 2965 cm^{-1} . A diminuição de intensidade desta banda provém das reações de foto-oxidação, com abstração de hidrogênio da cadeia polimérica e perda de material da superfície.
- Banda de deformação axial de C=O de grupos ésteres a 1720 cm^{-1} , provenientes da estrutura da resina de poliéster. Devido a elevada “concentração” dos grupos ésteres no filme, a banda encontra-se “saturada” no espectro, não podendo ser utilizada para avaliação.
- Banda de deformação angular de N–H de amidas e amins na região de 1630 a 1670 cm^{-1} . As bandas formadas são provenientes das reações de hidrólise e foto-oxidação.
- Banda de deformação axial de C=N na região de 1550 cm^{-1} , referente ao anel triazina, presente na resina de melamina.
- Banda de deformação axial de C–O–C de grupos éteres na região de 915 a 1310 cm^{-1} , referente às ligações cruzadas formadas pela reação das hidroxilas do poliéster com os grupamentos metóxi da resina de melamina.
- Banda de deformação angular fora do plano das ligações C–H do anel aromático a 742 cm^{-1} , proveniente dos monômeros aromáticos utilizados na síntese das resinas de poliésteres.

No apêndice 4 estão apresentados os demais espectros dos filmes analisados, onde foi observado um comportamento muito similar com relação a

variação das bandas referentes aos grupos orgânicos, diferenciando-se no nível de intensidade. A figura 26 apresenta os espectros dos filmes 2C, inicial e após 50, 100 e 150 ciclos de degradação.

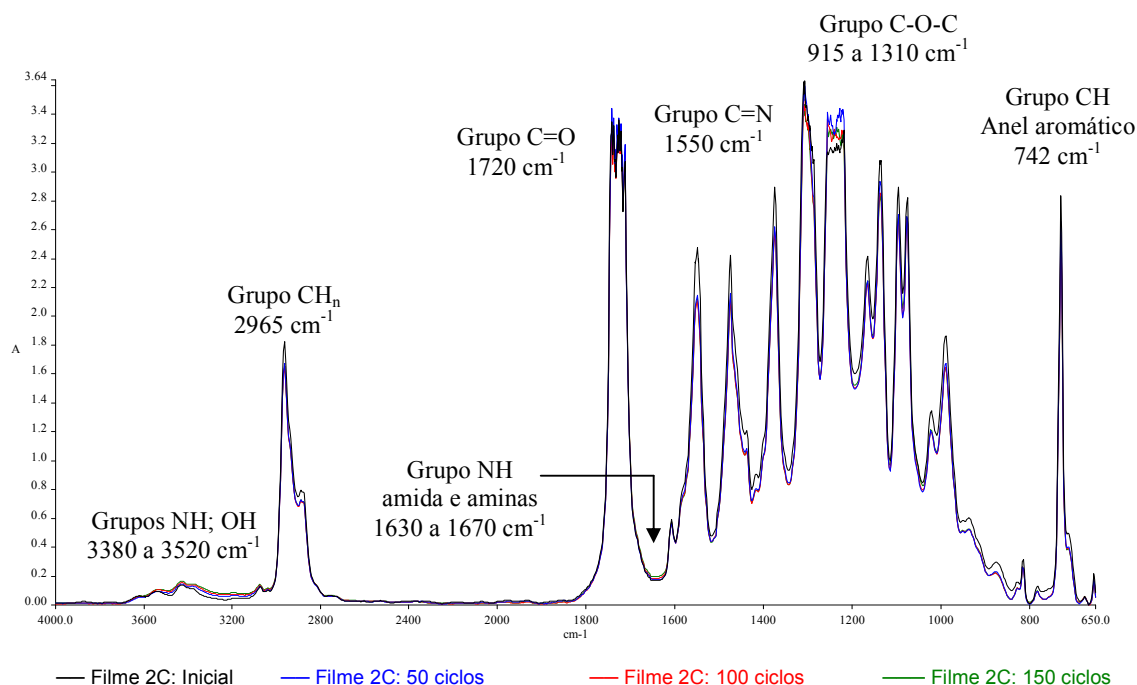


Figura 26 – Espectros de FTIR por transmissão dos filmes 2C

Na comparação dos espectros dos filmes 2D (figura 25) e 2C (figura 26), foi observado que os filmes 2D apresentam maiores variações na intensidade das bandas, quando comparado ao filme sem exposição, inicial, indicando a elevada degradação no revestimento. Utilizando a técnica de FTIR Nichols e Gerlock³⁶ e Gerlock *et al.*²⁷ estudaram a degradação do revestimento acrílico/melamina, avaliando a intensidade da foto-oxidação nos revestimentos. Para isto, foi acompanhando do desaparecimento da banda CH_n a 2965 cm⁻¹ e o aparecimento das bandas OH e NH na região de 3380 a 3520 cm⁻¹, como resultado de reações de hidrólise e foto-oxidação ocorridas no revestimento. Nos mecanismos de degradação propostos na literatura, a diminuição de intensidade da banda CH_n é referente às reações de foto-oxidação, com abstração de hidrogênio da cadeia polimérica e a perda de produto da

superfície do filme. Já a formação das bandas OH e NH, são provenientes das reações de hidrólise e foto-oxidação.

5.4.1.1 – Avaliação da intensidade da foto-oxidação nos filmes

A avaliação da foto-oxidação de todos os filmes preparados neste trabalho, foi realizada conforme a metodologia apresentada por Nichols e Gerlock³⁶ e Gerlock *et al.*²⁷. Para isto, foram medidas as intensidades das bandas de absorvância dos grupos OH e NH a 3431 cm^{-1} e do grupo CH_n a 2965 cm^{-1} , para os filmes iniciais (padrão), 50, 100 e 150 ciclos de degradação.

A figura 27 apresenta um segmento dos espectros de FTIR dos filmes referentes as resinas do Grupo A, destacando as bandas utilizadas para calcular o Índice de Foto-oxidação dos revestimentos. A figura 28 apresenta o segmento dos espectros de FTIR dos filmes referentes as resinas do grupo B.

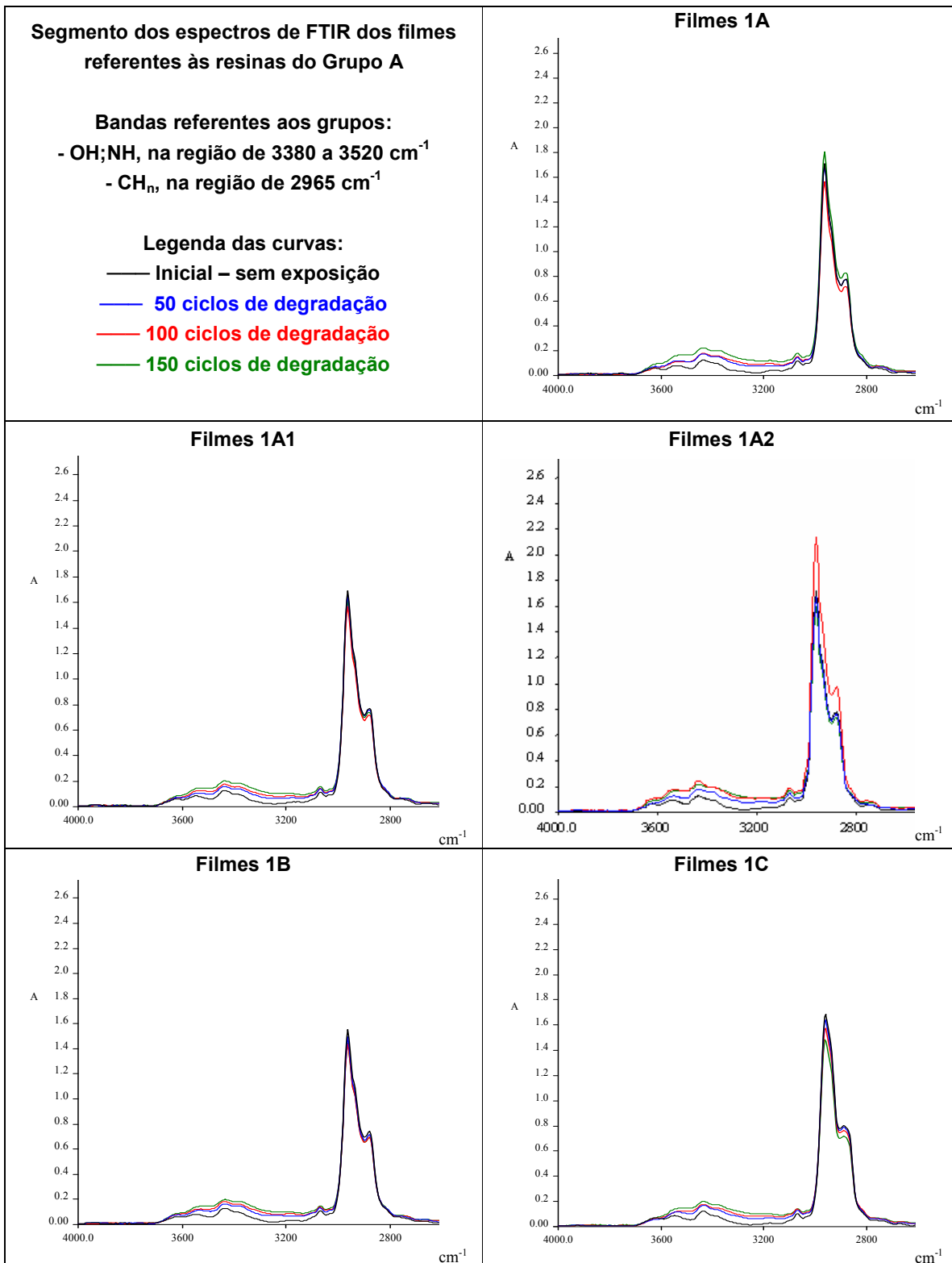


Figura 27 – Segmento dos espectros de FTIR dos filmes, referentes as resinas do Grupo A

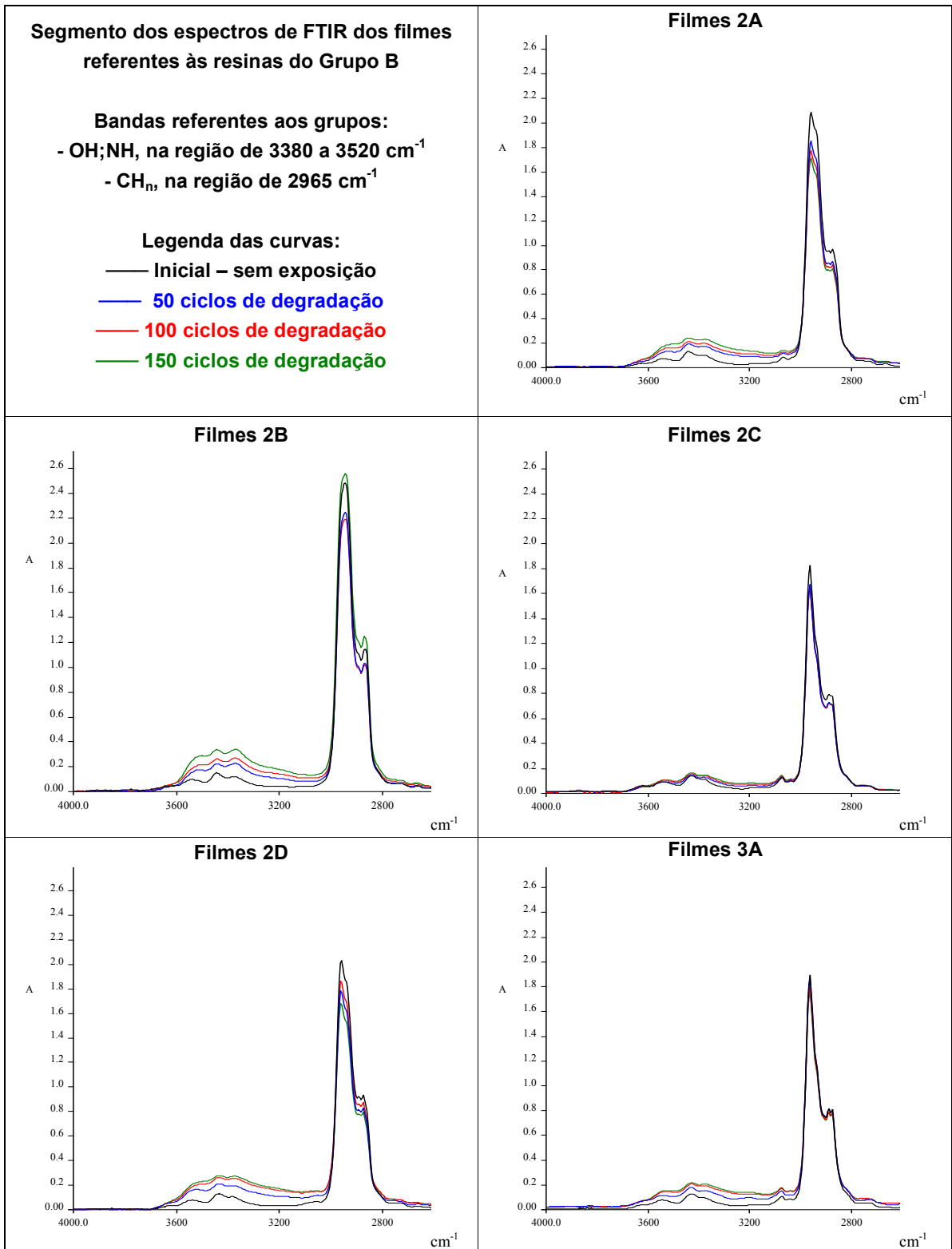


Figura 28 – Segmento dos espectros de FTIR dos filmes, referentes as resinas do Grupo B

A tabela 18 apresenta os valores de absorvância das bandas, referente aos grupos OH;NH e CH_n, dos filmes padrão (inicial) e com 50, 100 e 150 ciclos de degradação.

Tabela 18 – Valores de absorvância dos grupos OH;NH e CH_n durante os ciclos de degradação dos filmes

Filme	Absorvância							
	Grupo OH; NH a 3431 cm ⁻¹				Grupo CH a 2965 cm ⁻¹			
	Ciclos de degradação				Ciclos de degradação			
	Inicial	50	100	150	Inicial	50	100	150
1A	0,12	0,17	0,17	0,22	1,61	1,59	1,47	1,70
1A1	0,12	0,15	0,17	0,20	1,59	1,56	1,48	1,52
1A2	0,12	0,17	0,24	0,21	1,61	1,57	1,85	1,49
1B	0,12	0,16	0,18	0,19	1,47	1,41	1,36	1,36
1C	0,12	0,16	0,17	0,19	1,67	1,62	1,56	1,47
2A	0,12	0,18	0,20	0,23	2,08	1,84	1,76	1,70
2B	0,14	0,22	0,26	0,33	2,48	2,24	2,19	2,55
2C	0,14	0,14	0,15	0,16	1,69	1,54	1,52	1,53
2D	0,12	0,2	0,26	0,27	2,02	1,77	1,84	1,66
3A	0,12	0,17	0,20	0,21	1,75	1,73	1,66	1,63

Em seguida foi calculada a razão de absorvância entre as bandas para cada ciclo de degradação, utilizando a equação 8.

$$R_{abs} = a / b$$

Equação 8

R_{abs}: Relação de absorvância entre as bandas OH; NH e CH_n

a: Absorvância da banda OH; NH a 3431 cm⁻¹

b: Absorvância da banda CH_n a 2965 cm⁻¹

Os valores obtidos da R_{abs} estão apresentados na tabela 19.

Tabela 19 – Relação de absorbância entre os grupos OH; NH e CH durante os ciclos de degradação dos filmes

Filme	Relação de Absorbância			
	R.abs [(OH;NH)/CH]			
	Inicial	50	100	150
1A	0,075	0,107	0,116	0,129
1A1	0,075	0,096	0,115	0,132
1A2	0,075	0,108	0,130	0,141
1B	0,082	0,113	0,132	0,140
1C	0,072	0,099	0,109	0,129
2A	0,058	0,098	0,114	0,135
2B	0,056	0,098	0,119	0,129
2C	0,083	0,091	0,099	0,105
2D	0,059	0,113	0,141	0,163
3A	0,069	0,098	0,120	0,129

A partir dos valores apresentados na tabela 19, foi elaborado o Índice de Foto-oxidação (IFO), que relaciona a variação das razões de absorbância de cada ciclo de degradação (50, 100 e 150) com a razão de absorbância do filme inicial, sem exposição (Equação 9).

$$\text{IFO} = R_{\text{abs}} [(OH;NH)/CH]_t / R_{\text{abs}} [(OH;NH)/CH]_i \quad \text{Equação 9}$$

IFO: Índice de Foto-oxidação

$R_{\text{abs}} [(OH;NH)/CH]_t$: Razão de absorbância para cada ciclo de degradação (50, 100 e 150)

$R_{\text{abs}} [(OH;NH)/CH]_i$: Razão de absorbância do filme inicial (sem exposição)

Os valores do Índice de Foto-oxidação (IFO) calculados para os filmes em função dos ciclos de degradação estão apresentados na tabela 20.

Tabela 20 – Índice de Foto-oxidação (IFO) dos filmes em função dos ciclos de degradação

Índice de Foto-oxidação - IFO			
Ciclos de degradação			
Filmes	50	100	150
1A	1,434	1,552	1,736
1A1	1,274	1,522	1,743
1A2	1,453	1,741	1,891
1B	1,390	1,621	1,711
1C	1,374	1,517	1,799
2A	1,696	1,970	2,345
2B	1,740	2,103	2,292
2C	1,097	1,191	1,262
2D	1,902	2,379	2,738
3A	1,433	1,757	1,879

A figura 29 apresenta a variação do IFO dos filmes em função dos ciclos de degradação.

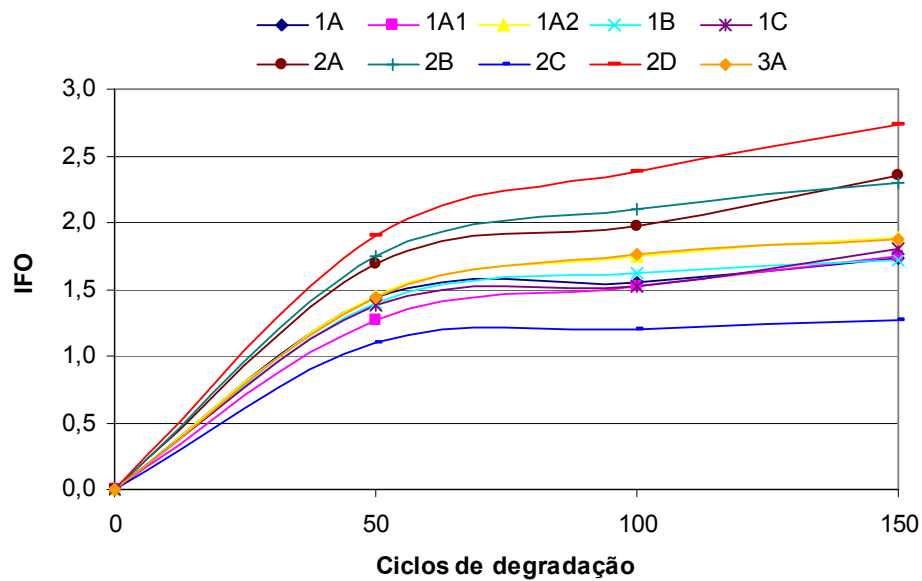


Figura 29 – Variação do Índice de Foto-oxidação dos filmes, em função dos ciclos de degradação

Observa-se na figura 29, que a foto-oxidação ocorre em todos os filmes avaliados, com diferença na intensidade. A figura apresenta uma dependência do aumento do IFO (degradação) com o aumento do número de ciclos de

degradação submetidos na câmara de “Weather-Ometer”. Foi verificado que o revestimento R2C apresentou o menor IFO e o revestimento R2D o maior IFO, para 150 ciclos de degradação. As diferenças observadas na taxa de foto-oxidação na figura 29, podem ser atribuídas a fatores⁶⁸ como:

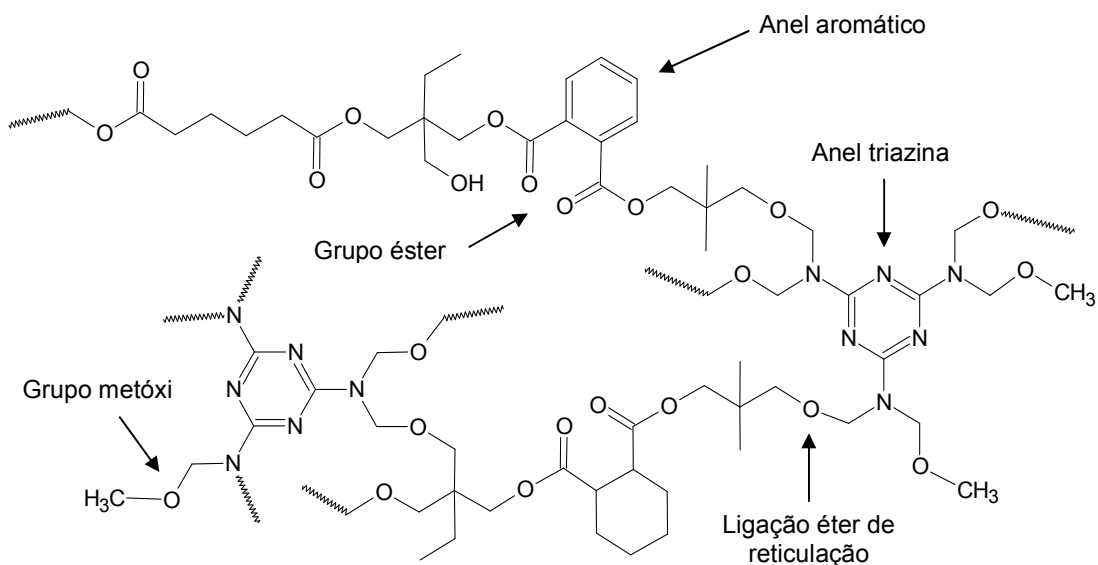
- i. A presença de grupos cromóforos para a absorção da radiação UV,
- ii. A labilidade das ligações na estrutura polimérica e grupos terminais para a cisão homolítica,
- iii. Átomos de hidrogênio em posições preferenciais para abstração e reações de desproporcionamento,
- iv. A forma na qual a energia UV é dissipada na matriz polimérica.

A dependência da degradação com o tempo de exposição, também foi observada por Nagai *et al.*^{42,43} no estudo da degradação de um poliéster termoplástico em câmara de “Weather-Ometer”. Neste estudo foi verificado que a taxa de formação de gel no polímero aumentava com o tempo de exposição à radiação UV. No estudo de fotodegradação do PET, Fachine *et al.*⁴⁹ mostraram que durante a degradação o índice de carbonila do polímero aumentava com o tempo de exposição, sendo resultado do aumento da foto-oxidação do polímero.

Nguyen *et al.*³⁸ justificaram que os diferentes níveis de degradação nos revestimentos a base de melamina, eram atribuídos a elevada taxa de hidrólise do revestimento, aumentando assim a produção de formaldeído no revestimento. Sendo o formaldeído uma molécula cromófora, ele absorve a radiação UV se dissociando em radicais livres, acelerando assim a foto-oxidação e tornando as reações de degradação autocatalíticas³¹, podendo ser verificado pelo aumento gradativo do Índice de Foto-oxidação (IFO), apresentado na figura 29.

5.4.1.2 – Mecanismo de degradação do revestimento poliéster/melamina

No revestimento poliéster/melamina, Gamage *et al.*⁶⁸ identificaram como os principais grupos cromóforos presentes no revestimento, os grupamentos éster da resina poliéster, as ligações éter do grupamento metóxi e da ligação de reticulação, anéis aromáticos da estrutura poliéster e o anel triazina da resina de melamina. Lukey *et al.*⁷⁰, relatou que o anel triazina poderia ser o principal grupo cromóforo do sistema. O esquema 12 apresenta a estrutura polimérica de um revestimento poliéster/melamina, identificando os principais grupos cromóforos existente.



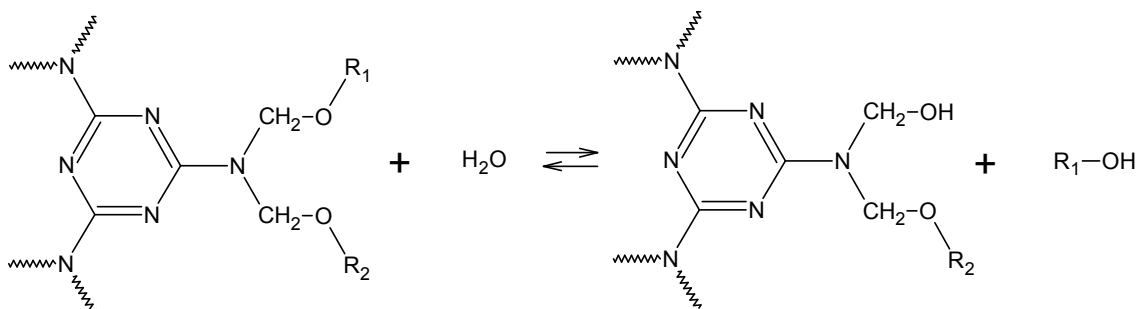
Esquema 12 – Esquema da estrutura do revestimento poliéster/melamina, com identificação dos principais grupos cromóforos existentes.

A apresentação do esquema 12, demonstra que a estrutura poliéster/melamina é por natureza uma matriz absorvedora de radiação UV, devido a variedade de grupos cromóforos presentes na estrutura.

A seguir será apresentado um conjunto de reações propostas para o processo de fotodegradação em revestimentos a base de melamina^{36,38-40}, quando submetido ao intemperismo, sob ação de umidade e radiação UV.

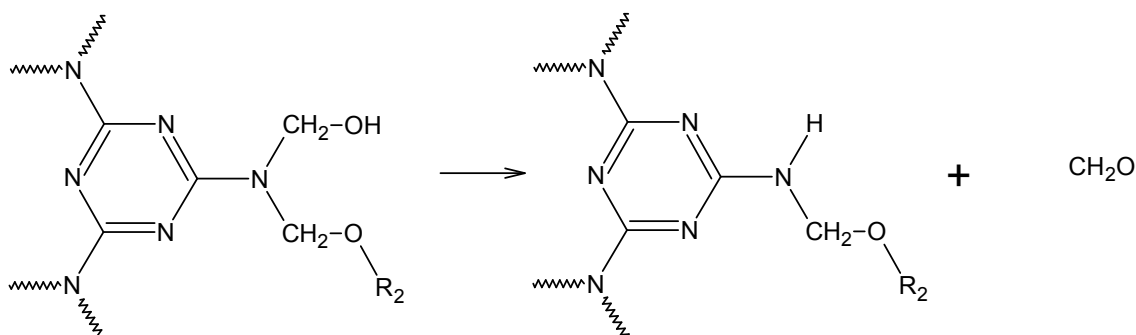
O processo de degradação se inicia por hidrólise da ligação éter de reticulação do sistema poliéster/melamina, conforme reação 6.

Reação 6:



A hidrólise resulta na formação de grupos metilol melamina que se decompõem rapidamente em grupos aminas e aldeídos, conforme a reação 7.

Reação 7:

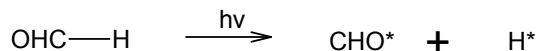


A formação de grupos amina foi observada pelo aumento da absorvância da banda na região de 3380 a 3520 cm^{-1} . Com a formação do formaldeído, o processo de degradação pode seguir 2 mecanismos diferentes, sendo o primeiro na presença de luz UV e o segundo na ausência. Durante os ciclos de degradação na câmara de “Weather-Ometer”, ambos mecanismos ocorrem simultaneamente.

Mecanismo 1: Na presença de Luz UV

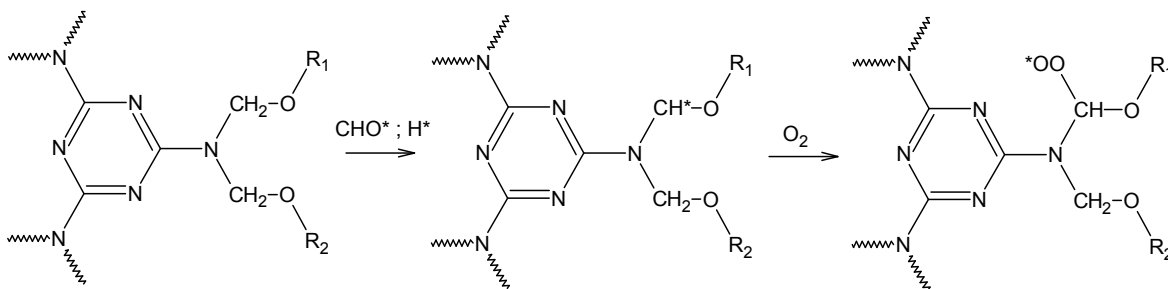
A molécula de formaldeído absorve a radiação UV e se decompõem formando radicais livres formil (HCO^*) e hidrogênio (H^*), por um mecanismo de fotólise, como apresentado na reação 8.

Reação 8:



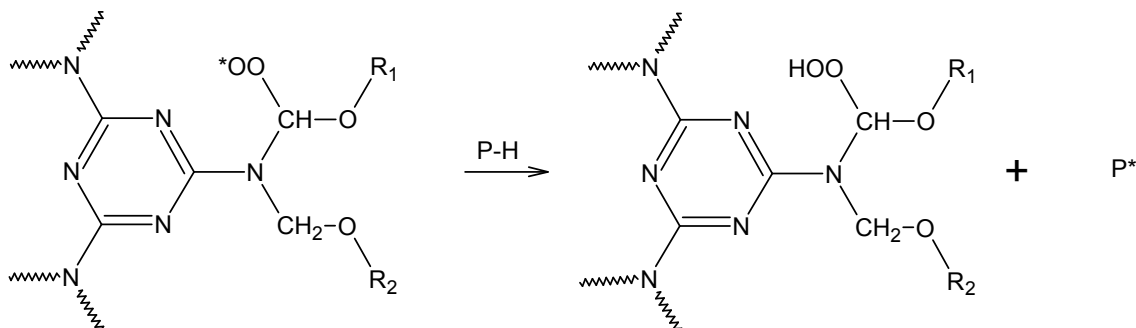
Os radicais formados, abstraem o átomo de hidrogênio do grupo CH_2 ligado ao átomo de N da resina de melamina. A reação prossegue com formação de radicais livres, seguido de reações com o oxigênio para a formação de radicais peróxidos, conforme a reação 9.

Reação 9:



Os radicais peróxidos formados, abstraem o átomo de H da cadeia polimérica, gerando hidroperóxidos e polímeros com radicais livres (reação 10).

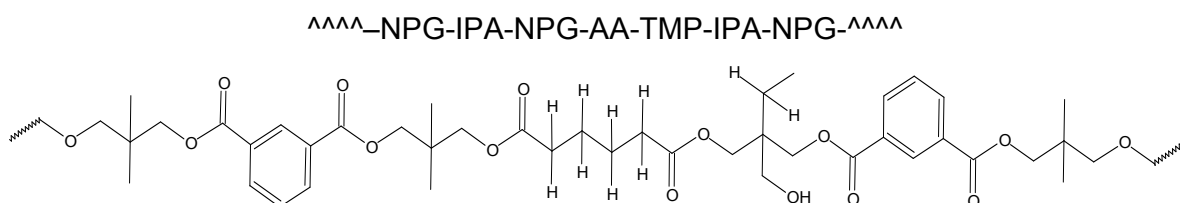
Reação 10:



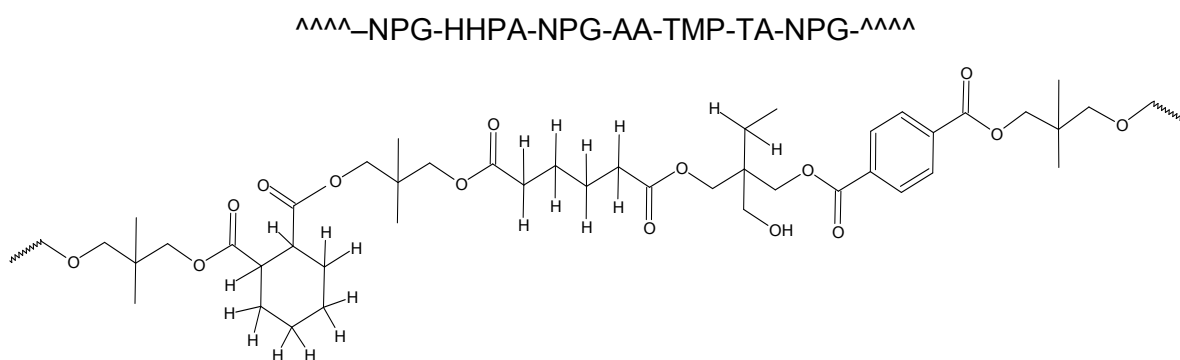
Esta etapa (reação 10) é muito importante para a estabilidade do revestimento⁶⁶, pois a taxa de propagação da reação de foto-oxidação é altamente dependente da labilidade individual da ligação carbono-hidrogênio presente na estrutura do polímero. Átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários são mais sensíveis à abstração do que os átomos ligados a carbonos secundários e primários respectivamente³¹.

A seguir estão apresentados os segmentos das estruturas das resinas R2C, R2D, R2A e R2B (Grupo B), destacando os átomos de hidrogênio da estrutura polimérica sensíveis à abstração (hidrogênio lábil).

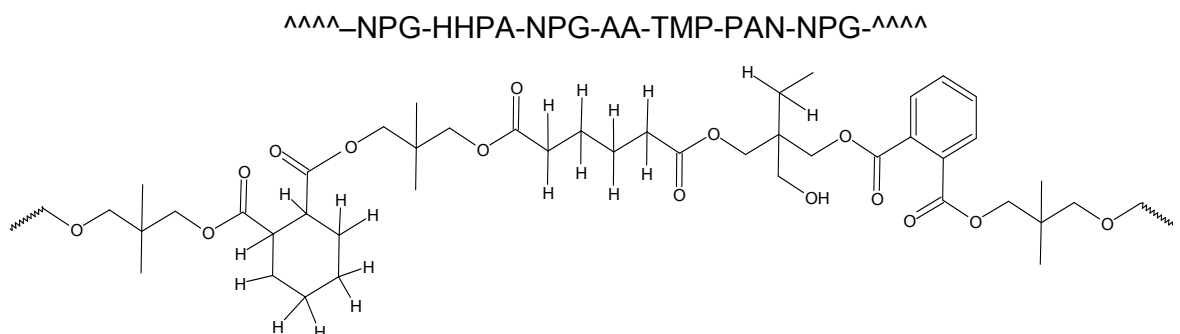
a) Resina poliéster R2C:



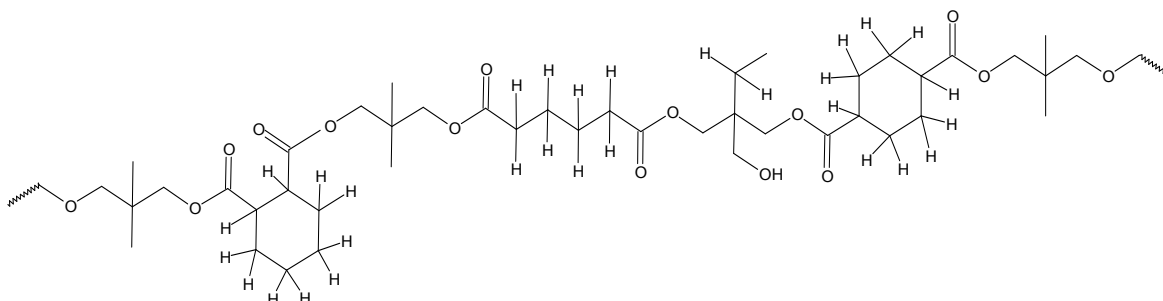
b) Resina poliéster R2D:



c) Resina poliéster R2A:



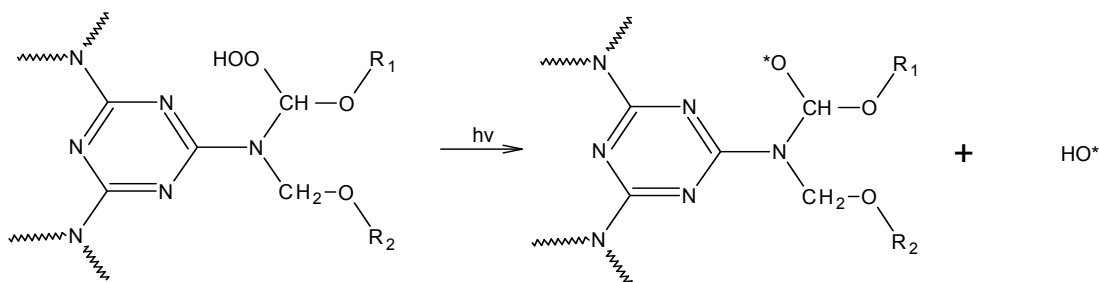
d) Resina poliéster R2B:



É observado no esquema das estruturas um elevado número de átomos de hidrogênio sensíveis a abstração, identificando na estrutura do poliéster R2B a maior quantidade, sendo referente a resina de estrutura polimérica totalmente alifática.

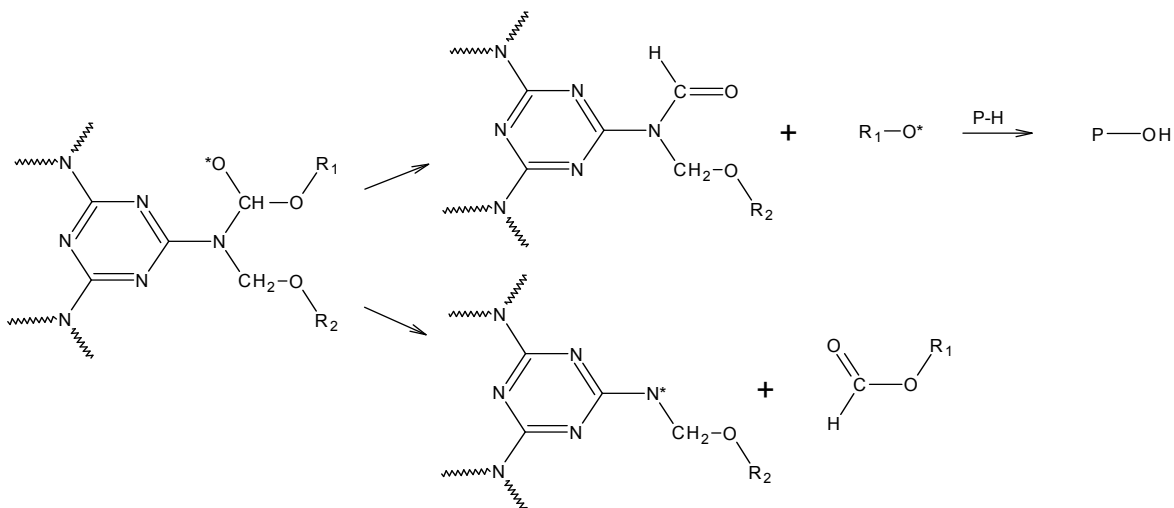
Por ação da luz e temperatura, os hidroperóxidos (Reação 10) se decompõem formando radicais alcóxi e hidróxi, como apresentado na Reação 11.

Reação 11:



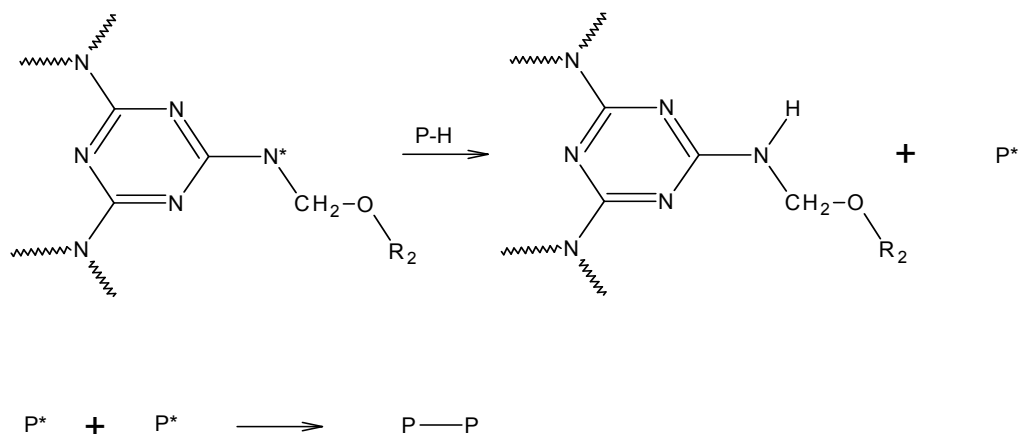
O radical polimérico alcóxi formado, pode se decompor em grupos amidas e amins (Reação 12), que podem ser identificados nos espectros de FTIR, pelo aumento da absorbância da banda na região de 3380 a 3520 cm^{-1} . A decomposição em grupos amidas, leva a formação de radicais peróxi ($\text{R}_1\text{-O}^*$) que abstraem átomo de hidrogênio do polímero formando grupo álcool.

Reação 12:



Os radicais livres formados podem abstrair H da cadeia polimérica ou reagir com O₂, formando os radicais peróxidos e mantendo desta maneira o ciclo de degradação. Os radicais livres, também podem reagir entre si formando reações de reticulação³⁶ (Reação 13), aumentando a dureza do filme e o tornando mais quebradiço. Este efeito foi observado nos testes de Dureza Koenig dos filmes (item 5.4.3), com o aumento dos ciclos de degradação.

Reação 13:

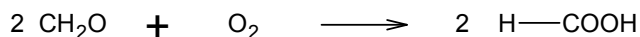


Também podem ocorrer diferentes tipos de reações para a terminação da propagação, resultando em aldeídos, cetonas, álcoois e produtos de desproporcionamento^{21,36,44}. Os produtos formados podem se dissociar em radicais livres por ação da radiação UV e reativar o ciclo de degradação.

Mecanismo 2: Na ausência de luz UV

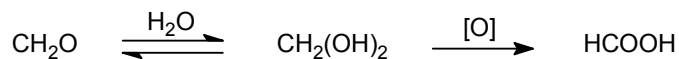
Na ausência de radiação UV, o formaldeído gerado pela hidrólise dos grupos metilol (reação 6 e 7) podem ser removidos da câmara ou oxidado a ácido fórmico. A perda de formaldeído é observada pela redução da banda de CH_n no espectro de FTIR. Já a formação do ácido fórmico prossegue com a reação do formaldeído com oxigênio (reação 14).

Reação 14:



Na presença de água, o ácido fórmico pode ser formado pelo caminho apresentado na reação 15.

Reação 15:

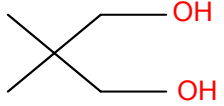

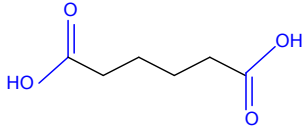
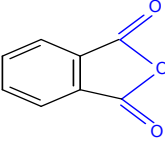
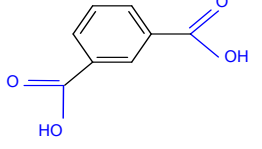
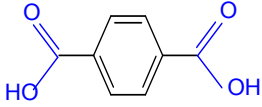
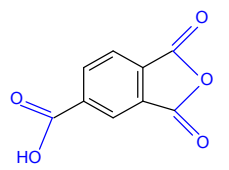
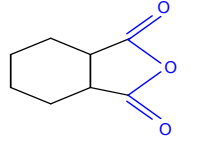
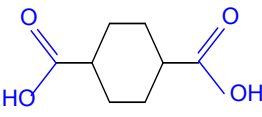


A reação 15 pode ser favorecida no interior das “células” de degradação, por causa da característica higroscópica dos componentes desta região, que adsorvem muito mais água do que o material fora da célula. O ácido fórmico formado, catalisa as reações de hidrólise com a protonação das ligações éteres de reticulação, mantendo assim o ciclo de degradação no revestimento.

5.4.1.3 - Quantificação do número de átomos de hidrogênio lábil presentes na estrutura da resina de poliéster

Como a maior parte dos mecanismos de foto-oxidação propostos na literatura são fundamentados na abstração do átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, foi elaborada uma tabela quantificando o número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários, tendo como referência a fórmula estrutural química dos monômeros e a relação molar de monômeros utilizada na formulação das resinas. Para isto, inicialmente foi verificado para cada monômero, o número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários. A tabela 21 apresenta os monômeros utilizados na síntese das resinas poliésteres, juntamente com a fórmula estrutural e o número de átomos de hidrogênio ligados a carbono terciário e secundário.

Tabela 21 – Quantidade de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários, presentes no monômero

Monômero	Estrutura	Quantidade de átomos de hidrogênio ligados a carbonos	
		Terciários (H3)	Secundários (H2)
NPG Neopentil glicol		0	0
TMP Trimetilolpropano		0	2
AD Ácido adípico		0	8
PAN Anidrido ftálico		0	4
IPA Ácido isoftálico		0	4
TA Ácido tereftálico		0	4
TMA Anidrido trimelítico		0	3
HHPA Anidrido hexahidroftálico		2	8
1-4 CHDA Ácido 1-4 ciclohexano dicarboxílico		2	8

Posteriormente, com base na formulação das resinas poliésteres (tabela 8 – item 4.2.1), foi calculada a fração molar de monômeros na composição da resina (Equação 10). A tabela 22 apresenta as frações molares de monômeros utilizados na formulação da resina.

$$F_i = N_i / N_t$$

Equação 10

F_i : Fração molar do monômero “i”

N_i : Número de moles de monômero “i” na composição da resina

N_t : Número de moles totais na composição da resina

Tabela 22 – Fração molar dos monômeros utilizada na formulação das resinas

Monômero	RESINAS									
	R1A	R1A1	R1A2	R1B	R1C	R2A	R2B	R2C	R2D	R3A
NPG	0,397	0,397	0,397	0,342	0,399	0,433	0,433	0,432	0,433	0,563
TMP	0,120	0,120	0,120	0,175	0,120	0,093	0,093	0,093	0,093	
AD	0,186	0,186	0,186	0,186		0,164	0,164	0,164	0,164	0,141
PAN	0,297	0,297	0,297	0,297	0,298	0,156				
1-4 CHDA					0,183		0,156			
HPHA						0,155	0,155		0,155	
IPA								0,311		0,234
TA									0,156	
TMA										0,063
Total	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

A quantidade de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários na resina, foi calculada com base no número de átomos de hidrogênio contido em cada monômero (tabela 21) e na fração molar de cada monômero (tabela 22) utilizada na formulação da resina. O cálculo do número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários (HC3) e secundários (HC2) foi calculado empregando-se as equações 11 e 12.

$$HC3 = \sum (F_i \times H3)$$

Equação 11

HC3= Número de átomos de hidrogênio ligados a carbono terciários

F_i: Fração molar do monômero “i” na composição da resina

H3: Número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários, presentes na molécula no monômero “i”.

$$HC2 = \sum (F_i \times H2)$$

Equação 12

HC2= Número de átomos de hidrogênio ligados a carbono secundários

F_i: Fração molar do monômero “i” na composição da resina

H2: Número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos secundários, presente na molécula no monômero “i”.

A tabela 23 apresenta os valores encontrados para o número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários, presentes na estrutura da resina.

Tabela 23 – Número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários, presentes na “formula” das resinas.

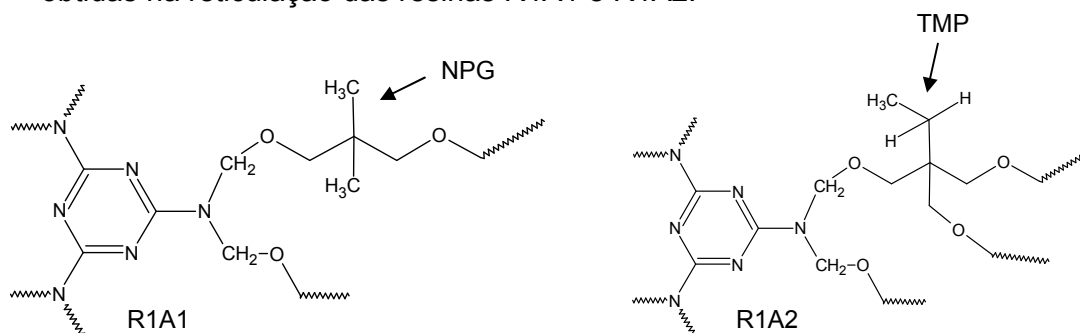
Resina	Terciário (HC3)	Secundário (HC2)
R3A	0	2,253
R2C	0	2,742
R1A	0	2,916
R1A1	0	2,916
R1A2	0	2,916
R1B	0	3,026
R2A	0,31	3,362
R2D	0,31	3,362
R1C	0,366	2,896
R2B	0,622	3,986

O filme que apresentou a menor taxa de foto-oxidação foi o 2C (tabela 20), elaborado com a resina R2C. Com base na tabela 23, foi verificado que a resina R2C não possui átomos de hidrogênio ligados a carbono terciário, e também é a segunda com o menor número de átomos de hidrogênio ligados

a carbono secundário, sendo assim mais estável a abstração de átomo de hidrogênio durante a degradação. Já os filmes que apresentaram elevadas taxas de degradação, com IFO superior a 2 para 150 ciclos de degradação (tabela 20), foram elaborados com as resinas R2A, R2B e R2D, na qual foi utilizado o HHPA nas formulações (tabela 22). A presença do HHPA na composição das resinas, resultou em um elevado número de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários (tabela 23) presentes na estrutura da resina, resultando em uma maior sensibilidade à abstração de átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, durante as reações de foto-oxidação.

O maior valor de IFO observado na R1C (IFO= 1,799) quando comparada a R1A (IFO= 1,736) pode ser justificado pela substituição do AD da R1A por 1-4 CHDA na R1C. A substituição por 1-4 CHDA, atribuiu a estrutura polimérica grupos com átomos de hidrogênio ligados carbono terciários, aumentando a sensibilidade ao processo de degradação.

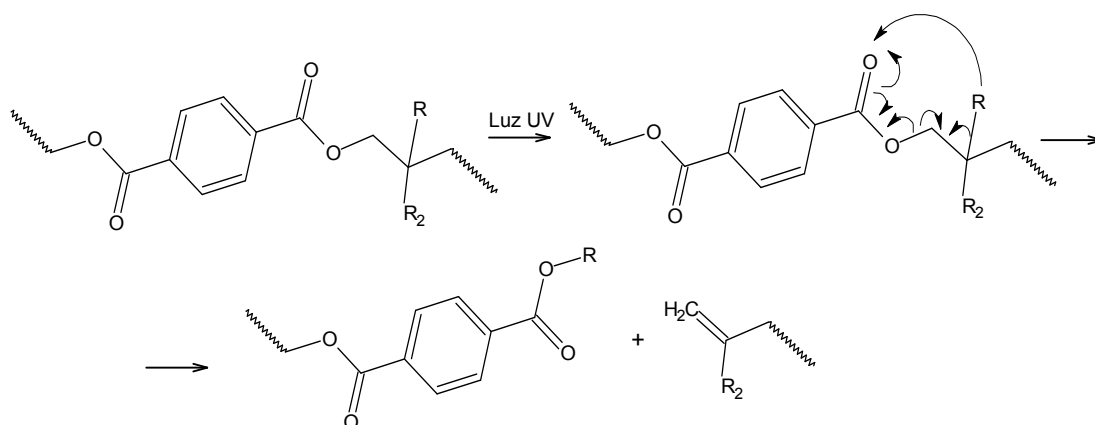
As resinas R1A1 e R1A2 possuem a mesma composição molar de monômeros, diferenciando apenas no processo de síntese. Na R1A1, foi obtida uma estrutura polimérica com hidroxilas (grupos OH para reação de reticulação) proveniente do NPG e a resina R1A2 apresentou uma estrutura polimérica com hidroxilas proveniente do TMP. A diferença na estrutura das cadeias poliméricas obtidas, poderia justificar o maior IFO da R1A2 (IFO= 1,891) em relação a R1A1 (IFO= 1,743), sendo que ambas possuem a mesma composição de monômeros. O esquema 13 apresenta as diferentes estruturas obtidas na reticulação das resinas R1A1 e R1A2.



Esquema 13 – Esquema das estruturas obtidas com as resinas R1A1 e R1A2.

Conforme o mecanismo de degradação apresentado no item 5.4.1.2, o processo se inicia por hidrólise da ligação éter de reticulação. Com isto, observa-se no esquema 13 que a estrutura reticulada com a R1A2 apresenta um grupamento com dois átomos de hidrogênio ligados a carbono secundário próximo da ligação éter de reticulação, proveniente do grupo CH₂ do TMP. A presença dos átomos de hidrogênio secundários na estrutura R1A2, aumenta a sensibilidade do revestimento à foto-oxidação favorecendo a propagação da degradação. Já a estrutura reticulada com a R1A1 não possui os átomos de hidrogênio secundários próximo às ligações éter de reticulação, o que resultou em uma maior estabilidade.

Johnson *et al.*⁹ e Sullivan *et al.*⁶⁶, mostraram que à ausência de grupos com hidrogênio lábil na estrutura do polímero, oferece uma melhor estabilidade ao intemperismo e isto poderia ser explicado por uma clivagem fotoquímica, resultado da reação de Norrish Tipo II, que ocorre com mais facilidade quando o radical **R** do esquema 14 é um átomo de hidrogênio, facilitando a cisão da ligação.



Esquema 14 – Esquema da reação de Norrish Tipo II^{9,66}

5.4.1.4 – Efeito da hidrólise no processo de degradação do revestimento

Sanders⁵ mostrou que somente a quantidade de radiação UV absorvida no revestimento não determina a estabilidade ao intemperismo. Um fator adicional é a presença de água e portanto a estabilidade hidrolítica deve ser considerada. Acredita-se que a dosagem da radiação UV e a umidade tenham efeito sinérgico no processo de degradação.

Os monômeros proporcionam diferentes níveis de estabilidade hidrolítica para poliésteres de diferentes estruturas e resultados mostraram que a hidrofobicidade tem uma importante influência na hidrólise. Poliésteres com estruturas mais hidrofóbica possuem melhor estabilidade hidrolítica, protegendo a ligação éster da hidrólise⁸. Comparações de resultados de exposição à luz UV com e sem umidade, sugere que o mecanismo de fotodegradação seja influenciado por hidrólise da cadeia poliéster, então, a melhor resistência à hidrólise deveria ser o caminho para desenvolver sistemas melhorados para o uso externo⁷¹. Yang *et al.*⁴⁷ justificaram que os revestimentos fluorados possuem superior estabilidade ao intemperismo devido a propriedade hidrofóbica dos filmes, sendo responsável pela formação de uma barreira à água e a outros contaminantes.

Sullivan e Cooper⁶⁶ mostraram que a hidrólise de revestimentos a base de poliésteres dependente da taxa de hidrólise da resina poliéster e da adsorção de água no revestimento. A intensidade de adsorção de água no revestimento é inversamente proporcional a hidrofobicidade da resina e revestimentos com elevado valor de dureza, em função do elevado valor de Tg das resinas, terão menor volume interno livre em nível molecular para absorção de água, aumentando também a hidrofobicidade do sistema. Os autores verificaram que a alta concentração de ácido isoftálico (IPA) no poliéster, apresentava uma série de vantagens, conferindo à resina maior hidrofobicidade e um maior valor de Tg, resultando em uma melhor resistência a hidrólise^{71,72}.

Avaliando todas as resinas sintetizadas no Grupo A e no Grupo B, a resina R2C é a que possui a maior concentração de IPA na formulação (tabela 22), atribuindo ao revestimento uma melhor resistência à hidrólise, o que

contribuiu para o baixo Índice de Foto-oxidação com 150 ciclos de degradação (figura 29).

5.4.2 – Perda de brilho dos filmes

As medidas de brilho foram realizadas conforme descrito em 4.2.4.1. A tabela 24 apresenta os valores de brilho (UB – Unidades de brilho) obtidos nos revestimentos em função dos ciclos de degradação, inicial, 50, 100 e 150 ciclos.

Tabela 24 – Valores de brilho dos filmes em função dos ciclos de degradação

Valores de brilho – Unidades de brilho (UB)								
Ciclos de degradação								
Filmes	Inicial		50		100		150	
	Valor	Dp*	Valor	Dp*	Valor	Dp*	Valor	Dp*
1A	137,3	2,3	105,9	1,2	81,4	3,5	70,1	1,5
1A1	137,0	0,5	104,7	3,5	86,3	7,8	75,2	2,2
1A2	137,9	0,2	101,0	1,3	85,6	3,0	76,4	1,0
1B	137,9	0,4	100,1	4,5	81,4	4,7	73,7	5,1
1C	136,6	0,3	104,2	2,8	81,3	2,9	54,9	3,4
2A	137,6	0,3	102,4	3,8	88,1	7,6	51,4	2,5
2B	133,8	1,4	90,3	4,4	64,9	7,4	38,1	6,3
2C	136,6	1,2	113,2	4,3	77,2	6,3	73,4	5,5
2D	138,3	0,4	113,3	1,5	82,5	3,4	64,9	2,9
3A	140,2	0,4	110,0	5,0	85,6	3,2	69,7	1,9

* - Dp : Desvio padrão

Observa-se nos valores apresentados na tabela 24, que o brilho reduz com o aumento do ciclo de degradação. Esta característica está melhor representada na figura 30 na forma de % de retenção de brilho, tendo como referência o brilho inicial do filme.

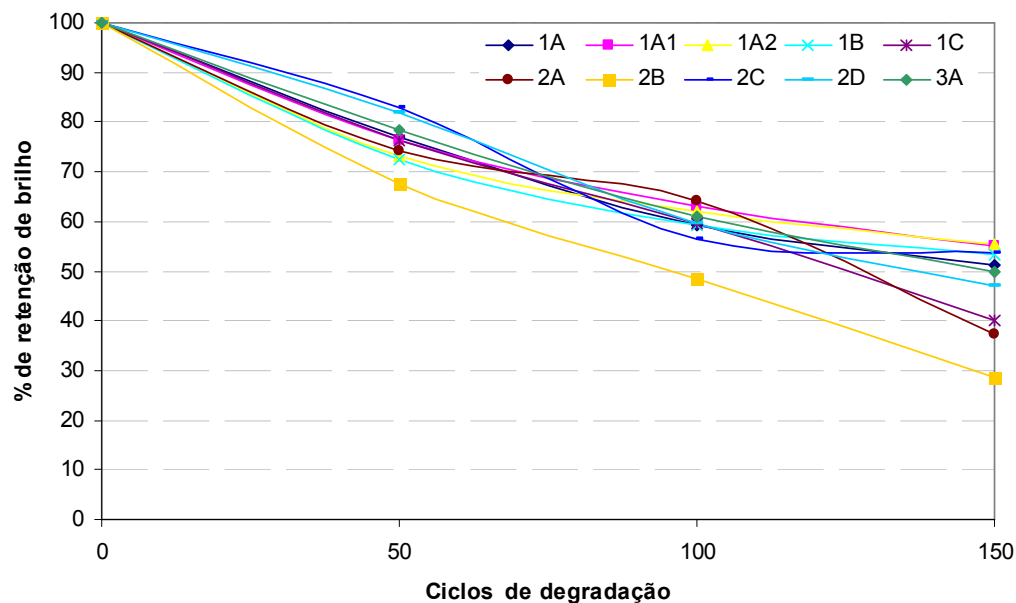


Figura 30 - Variação de brilho dos filmes em função dos ciclos de degradação

Foi observado a redução da intensidade do brilho em função dos ciclos de degradação. Este comportamento foi verificado para todos os filmes avaliados, diferenciando apenas na intensidade da perda de brilho. A figura 30 apresenta os filmes 1C (40%), 2A (37%), 2B (28%) e 2D (47%) com os menores valores de % retenção de brilho, destacando-se o filme 2B com a maior perda de brilho durante os ciclos de degradação.

Os filmes relacionados, 1C, 2A, 2B e 2D, possuem em sua estrutura grupos com átomos de hidrogênio ligados a carbono terciários, provenientes dos monômeros 1-4 CHDA e HHPA, o que resultou nos menores valores de brilho para os revestimentos. O revestimento 2B é o único que possui os dois monômeros na estrutura, favorecendo a degradação e resultando na maior perda de brilho. Estes resultados estão coerentes com os resultados encontrados no estudo do IFO dos filmes (FTIR) e na análise da estrutura química das resinas poliésteres, com relação ao número de átomos de hidrogênio lábil presentes na estrutura (item 5.4.1).

Os filmes, 1A, 1A1, 1A2, 1B, 2C e 3A apresentaram os maiores valores de % retenção de brilho, variando de 50 a 55%. Os referidos filmes não

possuem em sua estrutura grupos com hidrogênio terciário, tornando os revestimentos mais estáveis ao processo de degradação.

Como o brilho é uma propriedade relacionada a superfície do revestimento^{3,20}, a redução de sua intensidade é resultado de alterações na estrutura química e mudanças de morfologia na superfície^{39,51-53}, ocasionadas pelas reações de fotodegradação. A figura 31 apresenta a % de retenção de brilho dos filmes 1A2 e 2B, juntamente com as micrografias de microscopia ótica, equivalentes aos ciclos de degradação inicial, 50, 100 e 150. As micrografias foram obtidas conforme descrito no item 4.2.4.4, com ampliação de 50 vezes. Para 150 ciclos de degradação, o filme 1A2 foi o que apresentou o maior valor de retenção de brilho e o filme 2B o menor valor.

Pode-se verificar as alterações gradativas na morfologia dos filmes, iniciando com a formação de pequenas “células” de degradação. Com o decorrer dos ciclos foi observado o aumento da área danificada, contribuindo desta forma para a redução do brilho. Comparando as micrografias dos filmes 1A2 e 2B, verifica-se que para um mesmo ciclo de degradação, os filmes 2B apresentaram maiores alterações de morfologia e formação de fissuras, resultando assim nos menores valores de brilho.

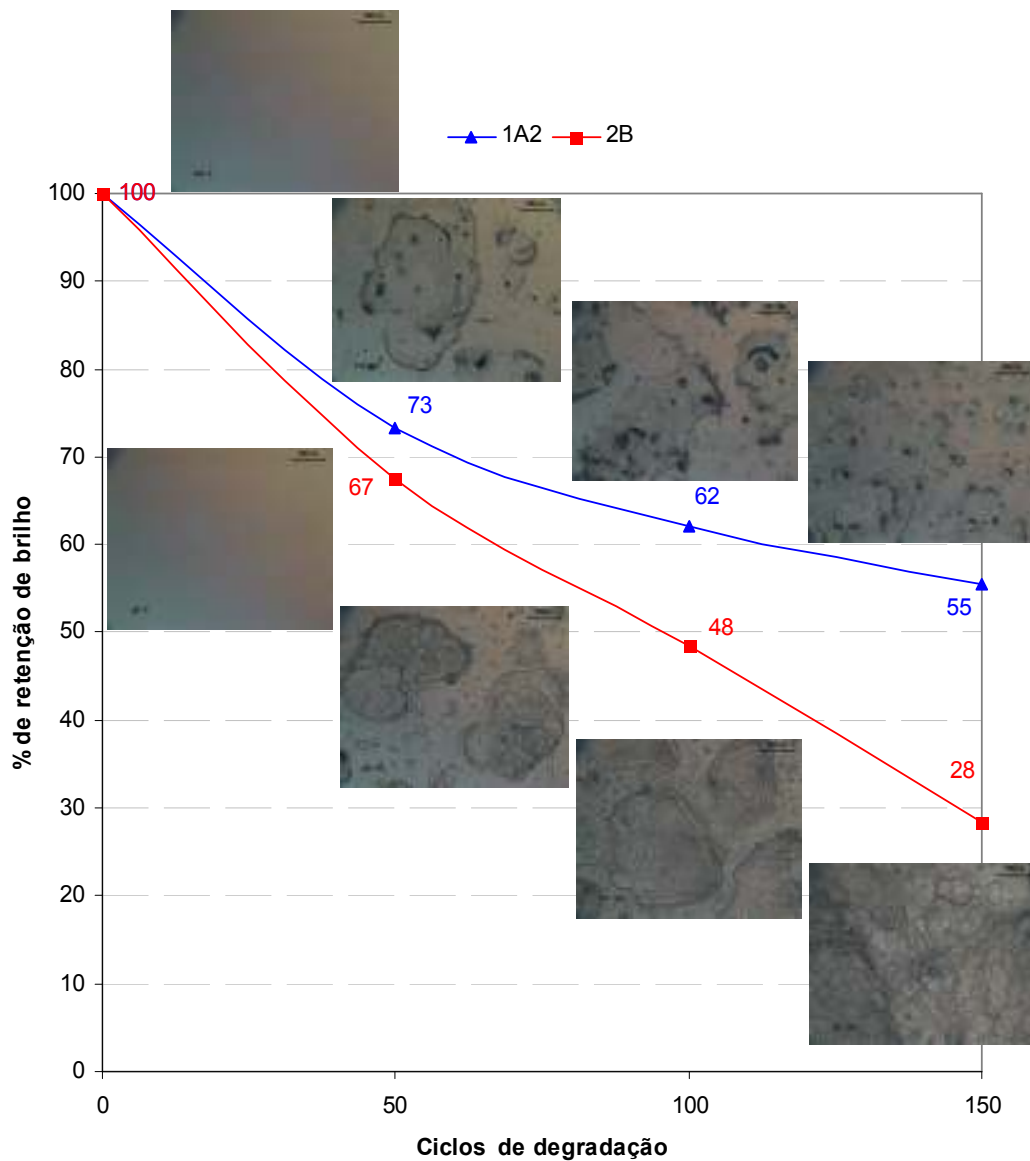


Figura 31 – Redução de brilho dos filmes 1A2 e 2B e alteração de morfologia, em função dos ciclos de degradação.

A redução do brilho e as alterações de morfologia verificados na figura 31, são resultados das alterações na estrutura química dos filmes, podendo ser acompanhadas por análise de FTIR⁴⁶ (item 5.4.1). A figura 32 apresenta os espectros de FTIR-ATR dos filmes 2B, inicial e com 50 ciclos de degradação e a redução de brilho equivalente aos ciclos de degradação.

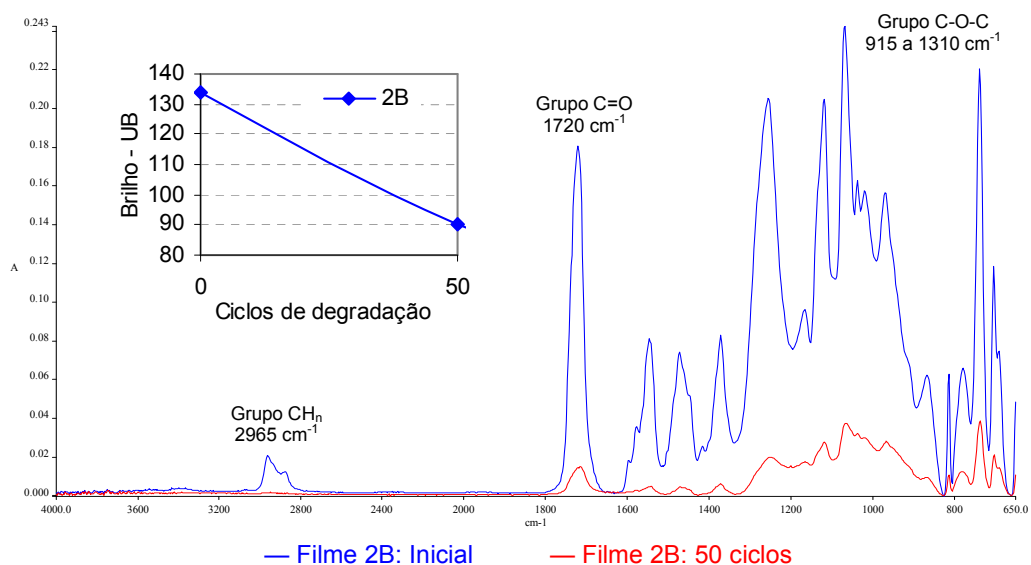


Figura 32 – Espectro FTIR-ATR dos filmes 2B, utilizando a técnica de ATR

Analisando os espectros, foi observado já nos primeiros 50 ciclos de degradação uma alteração significativa na estrutura química do filme, com a diminuição da intensidade das bandas em toda a extensão do espectro. Este comportamento indica alterações de grupamentos químicos e perda de material da superfície do filme, ocasionados pelas reações de fotodegradação^{44,52}, reduzindo o brilho de 134 UB para 90 UB.

Com os resultados obtidos na avaliação dos filmes, tanto pela técnica de FTIR-ATR como também de microscopia ótica, foi verificado uma dependência da redução do brilho com as mudanças na estrutura química e alterações de morfologia, ocorridas na superfície do filme. Devido a relação existente entre a intensidade de degradação e a redução de brilho, trabalhos apresentaram somente a variação do brilho como resultado da estabilidade de um revestimento ao intemperismo.

5.4.3 – Alterações de morfologia na superfície dos filmes

Durante o processo de degradação por exposição ao intemperismo acelerado, foram verificadas alterações na estrutura química do revestimento, associado a redução de brilho e variações de dureza. Todas essas modificações foram acompanhadas por alterações de morfologia nos filmes. Biggs *et al.*²², também relacionaram a variação de brilho com as alterações de morfologia, devido à mudança de rugosidade ocasionada pelos processos de degradação.

As figuras 33 e 34 apresentam as micrografias de microscopia ótica com aumento de 50 vezes dos filmes 2B e 2D, durante os ciclos de degradação. Os pontos e contornos mais “escuros” nas micrografias, são ocasionados por espalhamento de luz, indicando imperfeições no filme. No apêndice 5, estão apresentadas as demais micrografias dos filmes estudados.

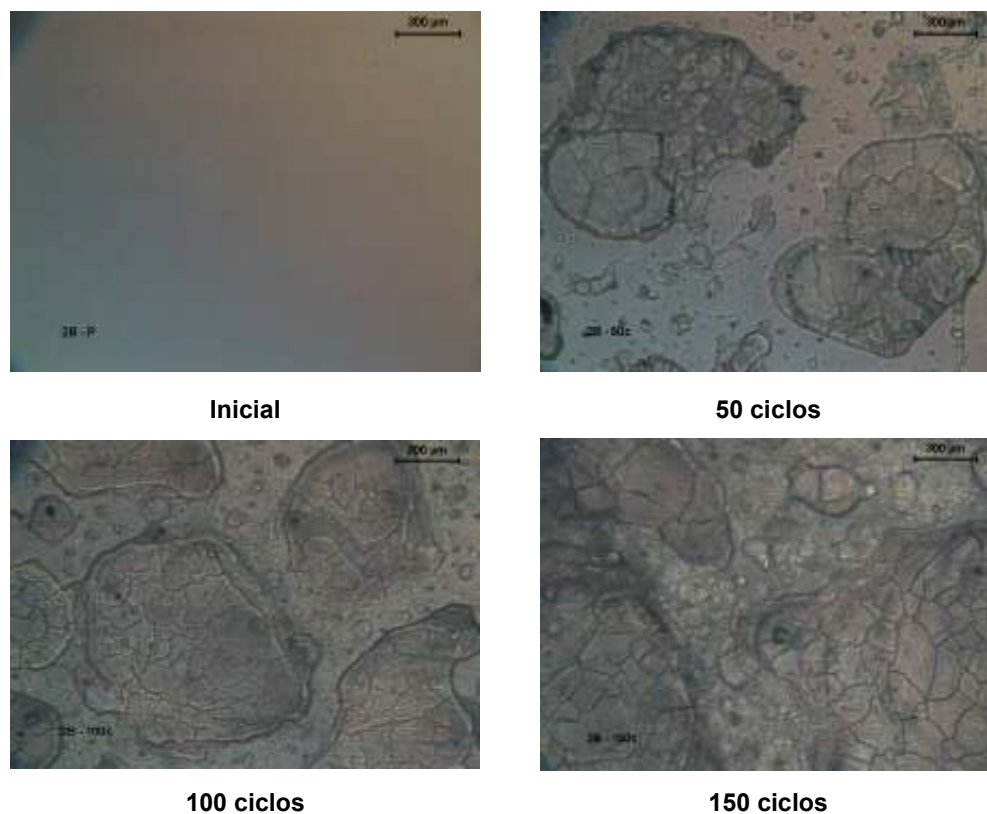


Figura 33 – Micrografias por microscopia ótica dos filmes 2B

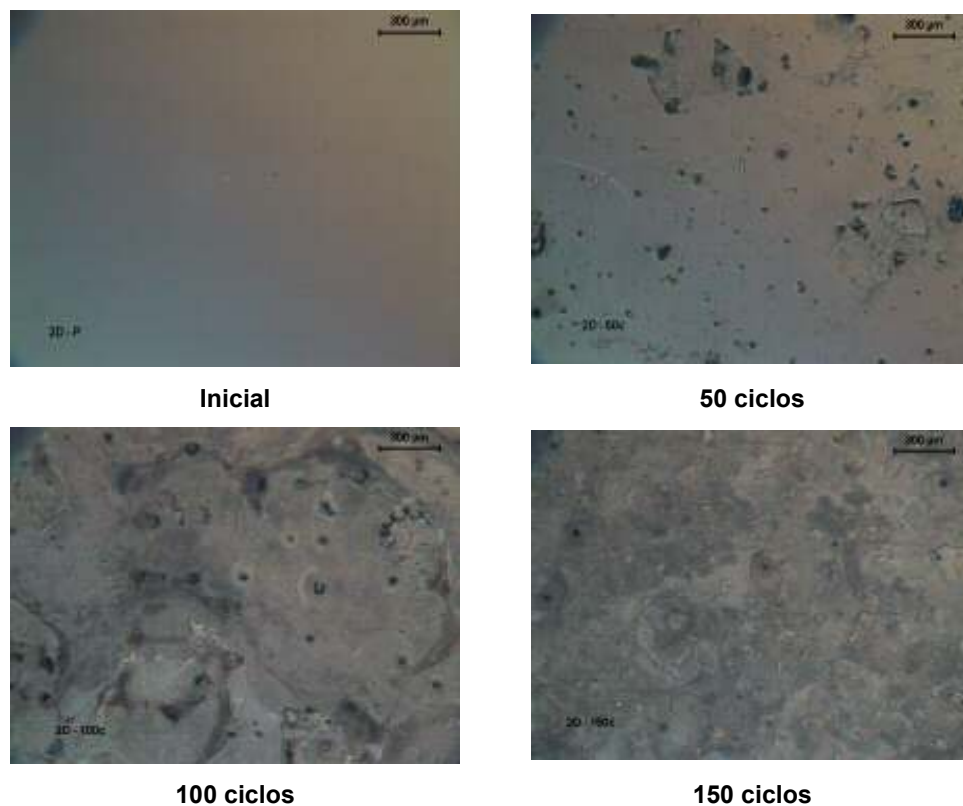


Figura 34 – Micrografias por microscopia ótica dos filmes 2D

Nestas micrografias é possível observar a evolução do processo de degradação, iniciando com a formação de pequenas “células” de degradação e se expandindo no filme com o tempo de exposição. Maia *et al.*⁵⁴ também verificaram que a degradação ocorria preferencialmente na superfície do revestimento, sendo resultado das reações de foto-degradação, intensificadas pelo elevado nível de radiação UV, umidade e presença de oxigênio. Gulmine *et al.*⁵⁵ verificaram como resultado do processo de degradação, formação de reações de reticulação e processos de cristalização no polímero, que associados poderia resultar na formação de fissuras (trincas) no filme, como as observadas nas micrografias dos filmes 2B (figura 33).

Nas micrografias apresentadas nas figuras 33 e 34, pode-se verificar claramente o mecanismo de degradação proposto por Nguyen *et al.*^{38,40}, para os revestimentos a base de melamina. Os revestimentos possuem uma

estrutura heterogênea caracterizada por regiões com alto e baixo níveis de reticulação, contendo material de baixa massa molar e grupos polares. Essas regiões com baixo nível de reticulação e presença de grupos polares, foram denominadas regiões hidrofílicas. A figura 35 apresenta um esquema correlacionando o mecanismo de degradação proposto por Nguyen *et al.*^{38,40} e as micrografias dos filmes 3A.

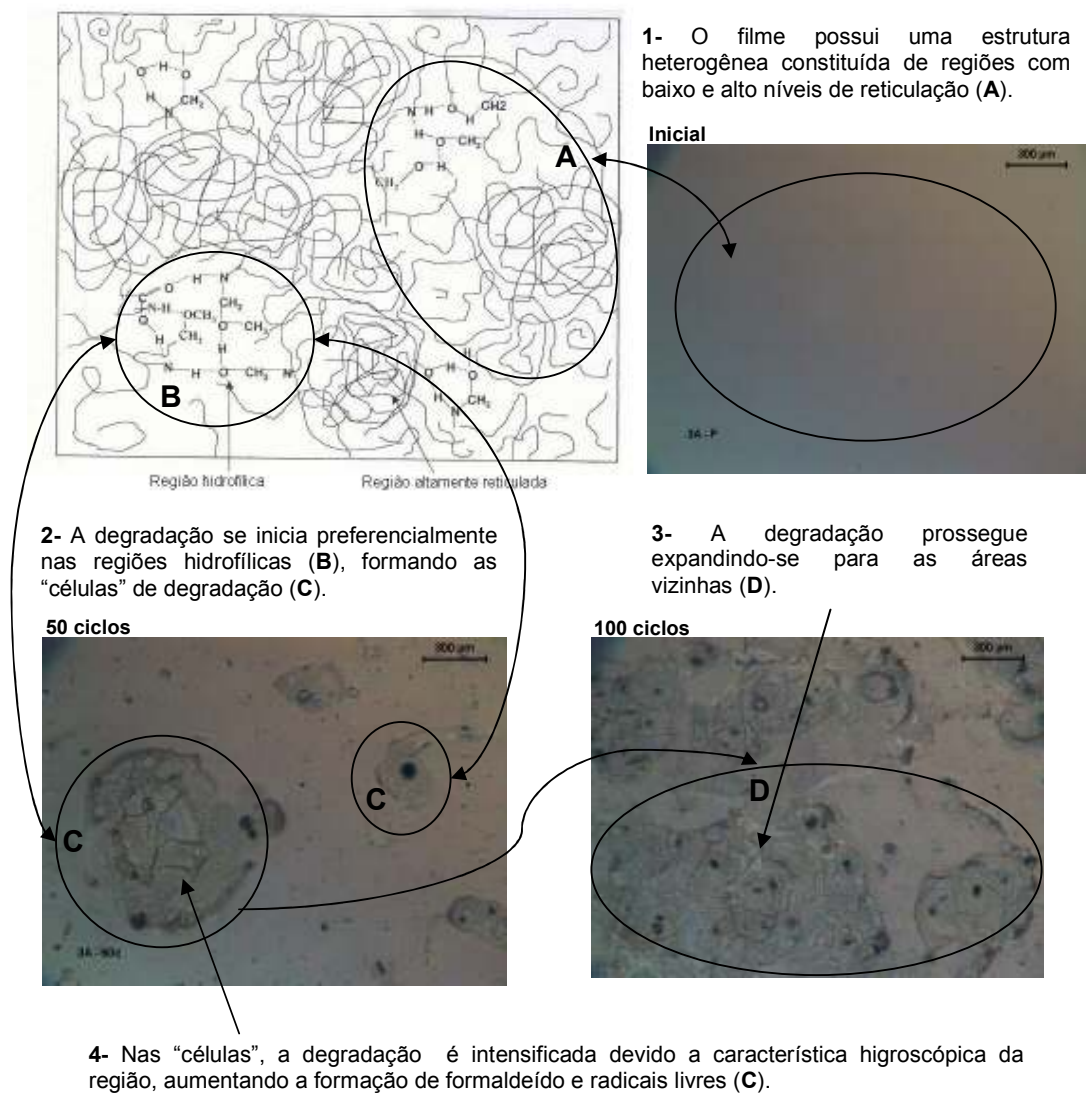


Figura 35 – Representação esquemática da estrutura proposta por Nguyen^{38,40} e as micrografias dos filmes 3A

Durante a exposição sobre condições de umidade, a água penetra no filme preferencialmente nas regiões hidrofílicas, iniciando o processo de degradação. A degradação prossegue expandindo-se para as áreas vizinhas, formando as “células” de degradação. Na presença de radiação UV, o formaldeído produzido na degradação é dissociado em radicais livres, intensificando as reações de foto-oxidação. Durante a exposição na ausência de radiação UV, a reação de hidrólise é favorecida nas regiões já degradadas, devido à característica higroscópica dos produtos formados. O formaldeído gerado pela hidrólise é prontamente oxidado para ácido fórmico que torna a reação irreversível e acelera a reação de hidrólise do revestimento.

5.4.4 – Variação de dureza dos filmes

As medidas de dureza nos filmes, foram realizadas conforme descrito em 4.2.4.2. A tabela 26 apresenta os valores de dureza (Nº de oscilações) obtidos nos revestimentos em função do ciclo de degradação, inicial, 50, 100 e 150 ciclos.

Tabela 25 – Valores de dureza dos filmes em função dos ciclos de degradação

Valores de dureza – Nº de oscilações								
Ciclos de degradação								
Filmes	Inicial		50		100		150	
	Valor	Dp*	Valor	Dp*	Valor	Dp*	Valor	Dp*
1A	158	5,3	77	2,0	73	6,7	81	5,6
1A1	153	4,1	77	1,9	68	7,1	83	2,4
1A2	149	3,4	75	2,7	70	3,6	78	2,9
1B	174	1,0	96	2,2	93	4,0	104	4,6
1C	179	1,1	104	2,9	96	5,6	106	3,9
2A	102	4,0	61	1,7	65	3,2	74	5,3
2B	42	2,0	27	1,3	28	2,3	20	0,5
2C	167	2,3	87	2,3	88	2,4	98	3,9
2D	127	,7	63	1,0	74	7,0	88	3,0
3A	167	2,3	91	5,4	83	0,8	87	2,6

* - Dp : Desvio padrão

De acordo com a tabela 25, os valores de dureza inicial obtidos a partir das resinas R2B e R1C são respectivamente 42 e 179 oscilações. Avaliando os valores de Tg das referidas resinas (R2B = -13°C e R1C = 18°C), verifica-se a existência de uma relação entre a Tg e a dureza inicial do filme. A tabela 26 apresenta os valores de Tg dos polímeros e a dureza inicial dos filmes, apresentados em ordem crescente do valor de Tg.

Tabela 26 – Relação entre a Tg das resinas e a dureza inicial dos filmes.

Poliéster	R2B	R2A	R1A1	R2D	R1A	R1B	R1A2	R2C	R3A	R1C
Tg (°C)	-13	-5	-3	-3	-2	-2	-1	2	2	18
Dureza inicial	42,0	102,6	154,3	127,0	158,0	174,3	152,0	167,5	166,3	178,8

Analisando-se os valores de Tg e de dureza inicial das extremidades da tabela, verifica-se nitidamente a correlação entre a Tg da resina e a dureza inicial dos filmes. A correlação apresentada para os valores extremos de Tg, como -13, -5, 2 e 18°C, não foram observados para os valores de -3 a -1°C. A falta de correlação entre a Tg de -3 a -1°C e a dureza dos filmes, pode estar relacionado com a característica dos diferentes polímeros obtidos nas sínteses, sendo que a Tg dos poliésteres dependerá da composição de monômeros, do tipo de cadeia e da massa molar. Já a dureza do filme, será dependente da Tg do poliéster e do grau de reticulação das resinas poliéster/melamina.

Para as resinas do Grupo A (R1A, R1A1 e R1A2), foi verificado que a mesma composição de monômeros utilizados na obtenção de diferentes resinas, com alterações no processo de síntese, não apresentaram diferenças significativas na dureza, com os valores variando de 152 a 158 oscilações. O efeito mais significativo foi para a resina R1B, onde o aumento de TMP na composição resultou em uma estrutura polimérica mais reticulada, obtendo assim um elevado valor de dureza do filme, independente da Tg da resina (-2°C). Este resultado foi equivalente ao da resina R1C, que apresentou valor da Tg de 18°C. Com isto, verifica-se que para os sistemas termofixos a dureza

do filme obtido será influenciada pela Tg do polímero e pelo nível de ligações cruzadas das resinas.

A figura 36 apresenta a variação da dureza (%), em função dos ciclos de degradação, para todos os filmes preparados neste estudo. Os resultados foram obtidos, dividindo-se os valores de dureza encontrados em cada ciclo de degradação, pelo valor de dureza inicial de cada filme.

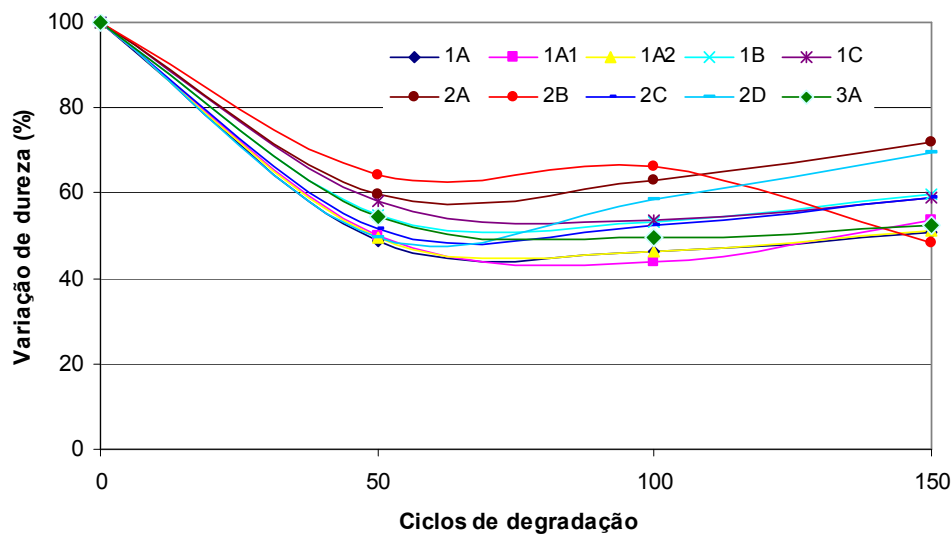


Figura 36 – Variação de dureza dos filmes, em função dos ciclos de degradação

Analisando-se as curvas da figura 36, verifica-se de um modo geral uma diminuição acentuada na dureza de todos os filmes nos primeiros 50 ciclos, seguida de uma pequena variação para 100 ciclos e uma tendência ao aumento de dureza até 150 ciclos. A perda significativa de dureza com 50 ciclos, se deve a cisão das cadeias poliméricas, ocasionada pela degradação foto-oxidativa e hidrólise do revestimento^{41-43,49,56}.

O comportamento referente a 100 e 150 ciclos, isto é, a tendência de aumento da dureza com o tempo de exposição, também foi observado em outros trabalhos e foi atribuído à cisão das cadeias poliméricas, onde geravam moléculas menores com formação de grupos polares e maior mobilidade, que podiam interagir por forças intermoleculares, ocorrendo assim um novo processo de cristalização e aumentando a dureza do material^{55,73}. Outra

justificativa seria que durante a degradação, a quebra homolítica das ligações favorecia a formação de radicais livres, desencadeando um processo de reticulação, que resulta em polímeros tridimensionais de alta massa molar, tornando a estrutura do revestimento mais rígida.

Com isto, verifica-se que a tendência do aumento da dureza nos filmes, pode ser atribuída às reações de reticulação e/ou processos de cristalização ocorridos durante a fotodegradação. A exceção para este comportamento foi o filme 2B, que após 100 ciclos apresentou uma elevada queda na dureza, sendo justificado pelo elevado número de fissuras formadas no filme⁵⁵, como observado na micrografia do filme com 150 ciclos de degradação (figura 33 – item 5.4.3).

5.5 – O efeito dos aditivos foto-estabilizantes.

Para a avaliação dos aditivos de preservação Sanduvor 3058 e Sanduvor TB-02, foram selecionadas as resinas R2C, que apresentou o menor Índice de Foto-oxidação e a R2D, que apresentou o maior Índice de Foto-oxidação. A tabela 27 apresenta os resultados de variação de brilho dos filmes aditivados, em função dos ciclos de degradação.

Tabela 27 – Variação de brilho dos filmes aditivados em função dos ciclos de degradação

Filme	Brilho - UB							
	ciclos de degradação							
	Inicial	Dp*	50	Dp*	100	Dp*	150	Dp*
2C.a1.1	138,3	0,9	134,4	2,0	124,0	4,0	110,0	5,9
2C.a1.3	137,6	3,5	130,3	4,4	121,3	6,5	103,6	8,3
2C.a2.1	138,4	1,8	134,1	2,5	124,5	3,5	113,4	6,9
2C.a2.3	137,2	0,6	132,7	3,4	127,7	3,8	114,7	3,3
2D.a1.1	139,2	0,4	102,8	12,6	67,0	13,9	29,2	5,8
2D.a1.3	137,8	2,0	103,2	7,0	63,7	8,2	41,5	9,0
2D.a2.1	138,0	1,2	107,8	4,7	68,6	7,5	41,7	6,8
2D.a2.3	138,7	0,6	107,9	6,1	69,3	3,7	32,9	5,0

Legenda: a1- Aditivo Sanduvor 3058
Dp* - Desvio Padrão a2- Aditivo Sanduvor TB-02
2C – Resina poliéster R2C 1- Concentração de 1,5% de aditivo
2D- Resina poliéster R2D 3- Concentração de 3,0% de aditivo

A figura 37 apresenta a variação de brilho (%) dos filmes aditivados, em função dos ciclos de degradação. Os resultados foram obtidos, dividindo-se os valores de brilho encontrados em cada ciclo de degradação (tabela 27) pelo valor de brilho inicial de cada filme.

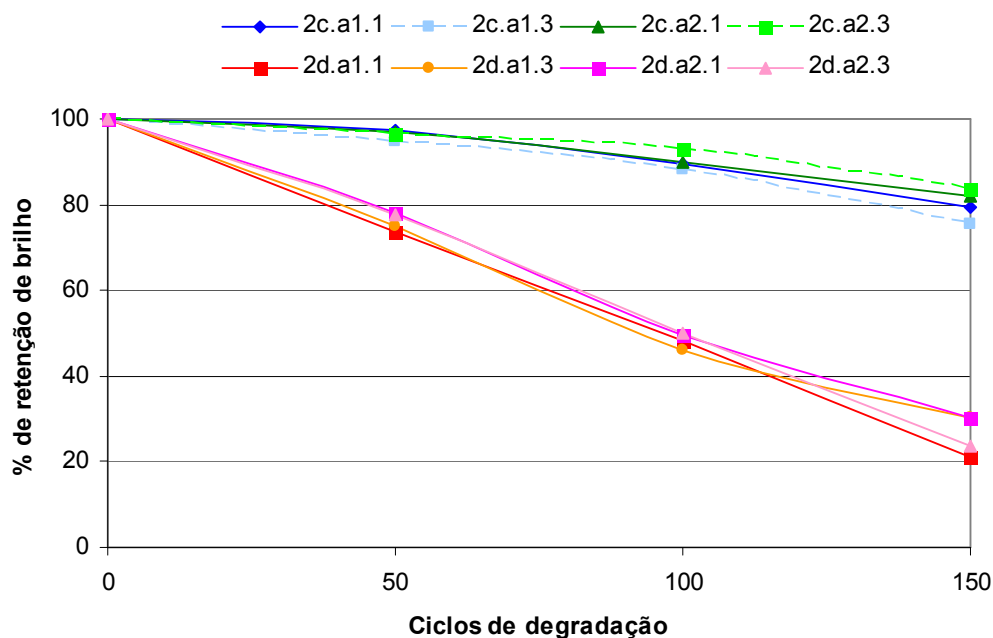


Figura 37 – Efeito dos aditivos foto-estabilizantes na retenção de brilho dos filmes

Os resultados mostram que para os filmes preparados com a resina R2C, os valores de retenção de brilho para 150 ciclos variam entre 75 e 84%, independente do tipo de aditivo e da concentração utilizada. Já, para os filmes preparados com a resina R2D, os valores de retenção de brilho foram inferiores, variando de 21 a 30%. Este mesmo comportamento foi observado quando os filmes referentes as resinas R2C e R2D foram avaliados sem o uso de aditivos, onde a resina R2D apresentou o maior valor de IFO. Os resultados de brilho, não mostraram uma diferença significativa na eficiência dos aditivos utilizados com relação ao tipo (Sanduvor 3058 e Sanduvor TB-02) e a concentração usada (1 e 3%).

Para evidenciar o efeito dos aditivos na preservação dos filmes, foram comparados os valores de variação de brilho (%) dos filmes preparados com as resinas R2C e R2D, sem aditivo e com 1% de aditivação, usando o Sanduvor 3058 e o Sanduvor TB-02. Os resultados obtidos estão apresentados na figura 38.

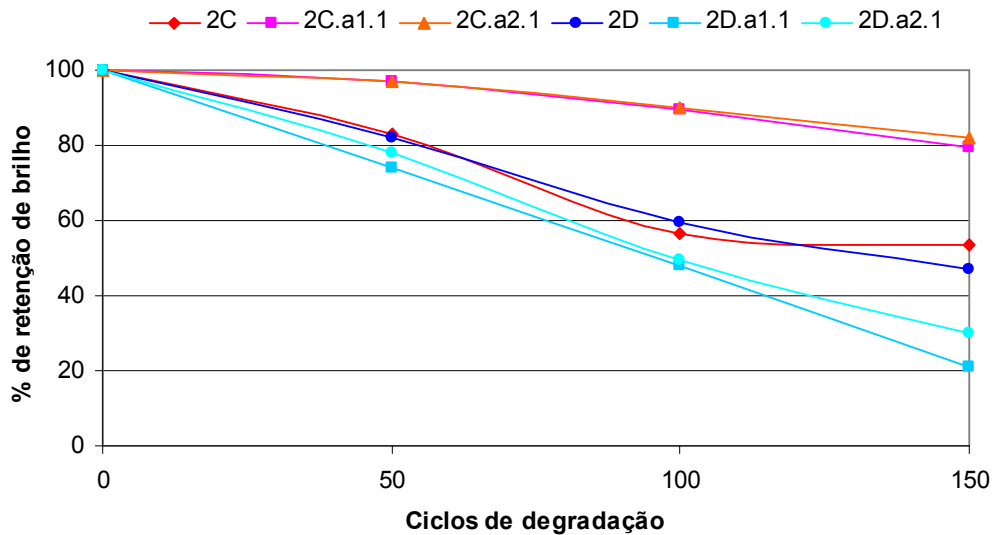
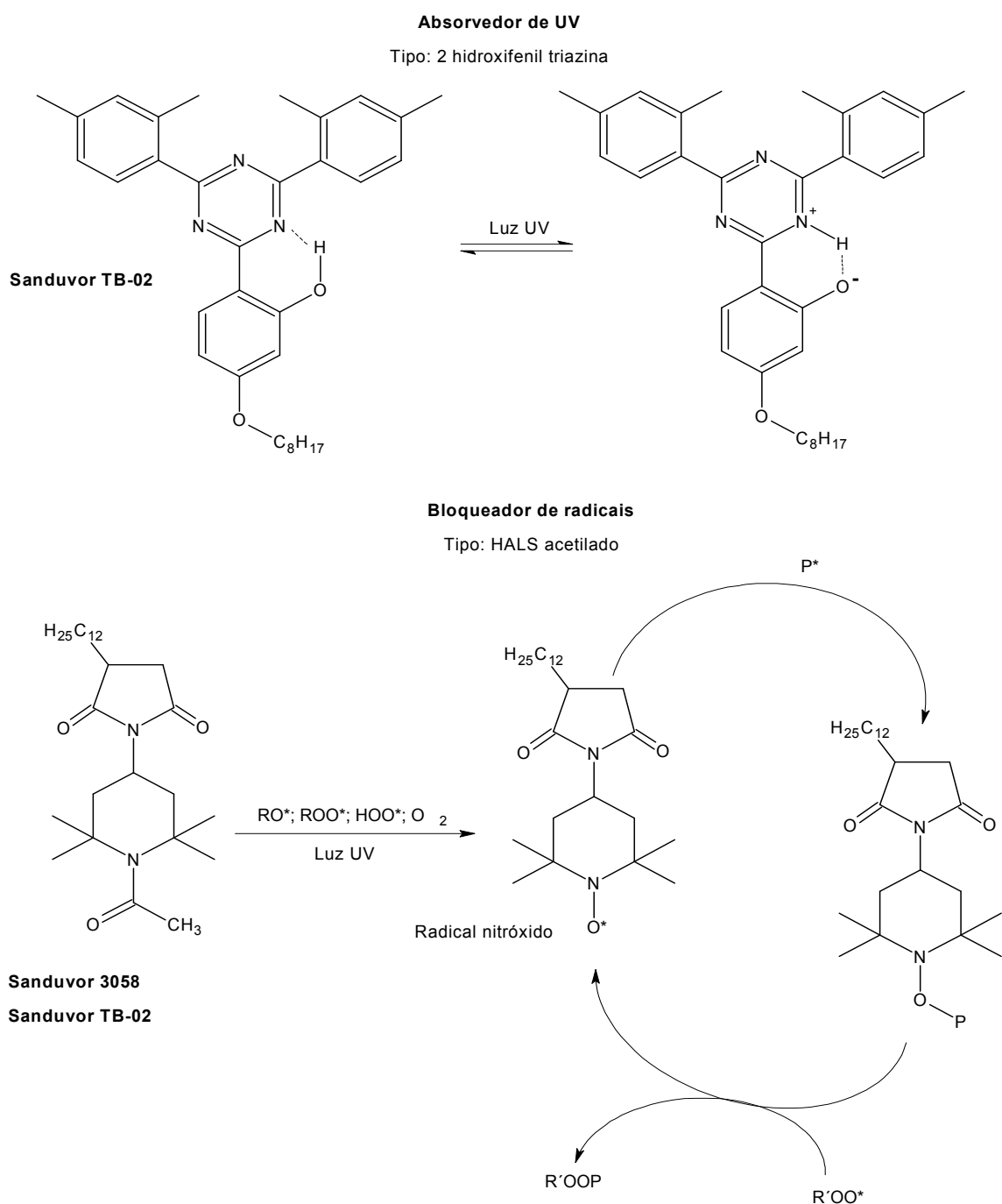


Figura 38 – Comparação da retenção de brilho dos filmes com e sem aditivos foto-estabilizantes

Os resultados apresentados na figura 38, mostraram que os filmes aditivados, preparados com a resina R2C, tiveram um aumento de 50% na retenção de brilho com 150 ciclos de degradação, com o valor aumentando de 54% para 81%, confirmando a eficiência dos aditivos na estabilização dos filmes durante o processo de degradação. A absorção preferencial da radiação UV e o bloqueio dos radicais livres, minimizaram os efeitos da degradação, melhorando a estabilidade ao intemperismo. Nichols e Gerlock³⁶ justificaram que a adição de aditivos foto-estabilizadores, altera o modelo de degradação, resultando em uma menor taxa de cisão de cadeias poliméricas. Bauer *et al.*⁵¹ também observaram uma redução na foto-oxidação de revestimentos acrílico/melamina, nos quais foram empregados estabilizantes do tipo HALS.

O esquema 15 apresenta os mecanismos de atuação dos aditivos utilizados para a estabilização dos filmes. O Sanduvor TB-02 é composto de uma mistura de absorvedor de UV (UVA) e um bloqueador de radicais livres (HALS), e o Sanduvor 3058 é um bloqueador de radicais livres (item 4.1.3).



Esquema 15 – Mecanismo de atuação dos aditivos Sanduvor TB-2 e Sanduvor 3058

Nos filmes preparados com a resina R2D, os aditivos não apresentaram efeito significativo para melhoria da estabilidade do revestimento, onde os valores de brilho dos filmes aditivados foram menores do que os filmes sem aditivos (figura 38). Este comportamento é explicado pelo fato da resina R2D já ter apresentado um elevado nível de foto-oxidação, caracterizando uma estrutura com baixa estabilidade ao intemperismo. Com isto, os aditivos utilizados começaram a se decompor e aumentaram a taxa de foto-oxidação do polímero, devido os seus produtos de decomposição serem grupos cromóforos reativos³², o que resultou em menores valores de brilho. Este comportamento também foi apresentado por Merck *et al.*⁷² na avaliação de estabilizadores de UV, Tinuvin® 900 e Tinuvin® 144, ambos da Ciba-Geigy. Os aditivos mostraram pouco efeito em sistemas de resinas poliésteres convencionais, como o Crylcoat 430 da UCB, não demonstrando melhora na retenção de brilho quando comparado aos sistemas sem aditivos.

Com os resultados apresentados na figura 38, foi possível verificar que o uso dos aditivos foto-estabilizadores em um sistema polimérico com baixo nível de foto-oxidação (R2C), melhora de maneira significativa a estabilidade do material, minimizando o processo de degradação. Já em revestimento com características de baixa estabilidade (R2D) o uso de aditivos poderá comprometer ainda mais a estabilidade do revestimento, devido os produtos de decomposição dos aditivos serem grupos cromóforos reativos.

6- CONCLUSÕES

- ▶ Dentre os diferentes tipos de resinas sintetizadas, com variações de estruturas e composição de monômeros, o fator mais significativo para o aumento de viscosidade foi o elevado número de ligações cruzadas obtidas na resina R1B, que resultou numa estrutura polimérica com maior dificuldade de fluxo. Para as resinas com o mesmo nível de reticulação, a maior concentração de poliácido de estrutura aromática na composição da resina foi determinante para o aumento da viscosidade, devido ao maior nível de interações das cadeias poliméricas.
- ▶ Nos poliésteres, o valor de Tg foi mais influenciada pela diferença na composição química do polímero do que as diferentes estruturas obtidas para uma mesma composição de monômeros, ou seja, a diferença no grau de reticulação para as resinas com a mesma composição de monômeros, não apresentou diferenças significativas na Tg dos polímeros obtidos. Outros fatores que contribuíram para o aumento da Tg do polímero, foram a concentração de monômeros aromáticos e a substituição de monômeros alifáticos por alicíclicos, na composição das resinas.
- ▶ A estrutura reticulada poliéster/melamina é por natureza uma matriz absorvedora de radiação UV, devido à variedade de grupos cromóforos presentes no polímero.
- ▶ Nos primeiros ciclos, a elevada degradação ocorrida na estrutura química do filme, foi devido a elevada incidência de radiação UV, umidade e a maior concentração de oxigênio presente nesta região, o que favorece o processo de foto-oxidação. A foto-oxidação ocorreu em todos os filmes, diferenciando-se na intensidade.

- ▶ Nos estudos de degradação foi observado que o aumento da taxa de degradação esta diretamente relacionada com o número de ciclos de degradação, indicando um efeito de auto-catálise nas reações de foto-oxidação.
- ▶ Fator mais significativo para o elevado nível de degradação, foi a presença de moléculas com um número significativo de átomos de hidrogênio ligados a carbonos terciários e secundários. A presença destas moléculas na cadeia polimérica resultou em uma maior sensibilidade à abstração de átomos de hidrogênio, favorecendo a propagação das reações de foto-oxidação. O monômero que mais contribuiu para o aumento da sensibilidade do polímero foi o anidrido hexahidroftálico (HHPA).
- ▶ A idéia de sintetizar uma estrutura poliéster com elevada concentração de monômeros alifáticos e alicíclicos, com o objetivo de reduzir a quantidade de grupos cromóforos no polímero, comprometeu ainda mais a estabilidade do revestimento. Em função do mecanismo de degradação, as reações de foto-oxidação foram favorecidas, pelo elevado número de átomos de hidrogênio lábil presentes na estrutura, quando comparado aos poliésteres aromáticos.
- ▶ Os resultados obtidos das análises de FTIR utilizados para calcular o Índice de Foto-oxidação (IFO), estão coerentes com os resultados do estudo do número de átomos de hidrogênio lábil presentes na resina e com os resultados obtidos na variação de brilho dos filmes. Os filmes preparados com os poliésteres de elevado número de átomos de hidrogênio lábil, foram os que apresentaram os maiores valores de Índices de Foto-oxidação, avaliados por FTIR, e os menores valores de brilho para 150 ciclos de degradação.
- ▶ Os resultados obtidos na avaliação dos filmes, pela técnica de FTIR e microscopia ótica, mostraram que a redução do brilho esta relacionada com as mudanças na estrutura química e nas alterações de morfologia, ocorridas na superfície do filme.

- ▶ As alterações na morfologia dos filmes em função dos ciclos de degradação, mostraram que o processo de degradação do sistema poliéster/melamina ocorre de maneira heterogênea, iniciando preferencialmente nas regiões hidrofílicas e prossegue expandindo-se para as áreas vizinhas, formando as “células” de degradação.

- ▶ A dureza inicial do filme foi influenciada pela Tg do poliéster e pelo grau de reticulação das resinas poliéster/melamina, com os maiores valores de dureza sendo obtidos com as resinas R1C e R1B, na qual foi utilizada uma maior concentração de agente reticulante na preparação do verniz. Deste modo, verifica-se que para os sistemas termofixos a dureza do filme obtido será influenciada pela Tg do polímero e pelo grau de reticulação das resinas.

- ▶ Durante os ciclos de degradação a diminuição da dureza do filme nos primeiros 50 ciclos foi resultado da cisão das cadeias poliméricas. Já o aumento da dureza observado de 100 a 150 ciclos pode ser justificado por reações de reticulação e/ou processos de cristalização ocorridos durante a fotodegradação.

- ▶ Na avaliação dos aditivos foto-estabilizantes foi verificado um efeito significativo na estabilidade do filme quando utilizados em um sistema com baixo Índice de Foto-oxidação (R2C). Porém, quando utilizados em revestimentos de baixa estabilidade (R2D), estes aditivos comprometeram ainda mais a estabilidade do revestimento. Este resultado inesperado foi explicado pela possível decomposição dos aditivos, formando grupos cromóforos reativos e intensificando a degradação do revestimento.

- ▶ O baixo número de átomos de hidrogênio susceptíveis à abstração e a melhor resistência à hidrólise do ácido isoftálico (IPA), conferiram ao filme preparado com a resina R2C a melhor estabilidade quando submetido à degradação em intemperismo acelerado.

7- SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

- ▶ Realizar um estudo mais detalhado sobre o efeito do ácido isoftálico nas propriedades finais dos poliésteres (massa molar e Tg), e seu desempenho em novas formulações de vernizes de poliéster/melamina.
- ▶ Estudar o comportamento de diferentes catalisadores para o sistema poliéster/melamina, com a finalidade de minimizar o processo de hidrólise no revestimento, devido à presença de resíduos de catalisadores como o ácido p-tolueno sulfônico.
- ▶ Avaliar diferentes tipos de resinas de melamina e outros agentes reticulantes, como derivados de isocianatos (poliuretanos), na formulação de novos vernizes.
- ▶ Fazer um estudo do desempenho dos poliésteres sintetizados neste trabalho em formulações de tintas.

8- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1 FERREIRA, D., em anais do 7º Congresso Internacional de Tintas, São Paulo, 2001, Vol. I.
 - 2 FAIRBANKS, M. *Tintas - Linha Industrial Aposta na Venda de Especialidades*. Química e Derivados, ed.405, 2002.
 - 3 FAZENDA, J. M. R. *Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia*, 2ª ed., Ed. Abrafati, São Paulo, 1995.
 - 4 VALET, A. *Light Stabilizers of Paint*, Ed. Vincentz, Hannover, 1997.
 - 5 SANDERS, D., *Waterborne & Solvent Based Saturated Polyesters and their End User Applications*, Ed. John Wiley & Sons Ltd, London, 1999
 - 6 BILLMEYER, F. W. *Ciência de Los Polímeros*, Ed. Editorial Reverté S. A., Barcelona, 1975.
 - 7 AMOCO CHEMICAL COMPANY. *How to Process Better Coatings Resins with Amoco® PIA and TMA*, Chicago, 1992. Bulletin IP-65c.
 - 8 JONES, T. E.; MC CARTHY, J. M. *Statical Study of Hydrolytic Stability in Amine-Neutralized Waterborne Poliéster Resins as a Function of Monomer Composition*. Journal of Coatings Technology, v.67, n. 844, p. 57-65, 1995.
 - 9 JOHNSON, L. K.; SADE, W. T. *New Monomers for Polyester Powder Coatings Resins*. Journal of Coatings Technology, v.65, n. 826, p. 19-26, Nov. 1993.
 - 10 OLDRING, P.; HAYWARD, G. *Resins for Surface Coatings*. ED. SITA Technology, Londo, 1987. v.3, 303 p.
 - 11 WALKER, F. H. *Educational Series – Polymerization Processes: 1*. Journal of Coatings Technology, v.72, n. 901, p. 61-67, 2000.
 - 12 HILL, L. W.; LEE, S. *Effect of Melamine-Formaldehyde Structure on Cure Response of Thermoset Coatings*. Journal of Coatings Technology, v.71, n. 897, p. 127-133, 1999.
 - 13 CHU, G.; JONES, F. N. *Low-Temperature Curing Higher-Solids Polyester Coatings with Melamine-Formaldehyde Resin Crosslinkers*. Journal of Coatings Technology, v.65, n. 819, p. 43-48, 1993.

-
- 14 BECHARA, E. J. H.; STEVANI, C. V., em anais do 7º Congresso Internacional de Tintas, São Paulo, 2001, Vol. I.
 - 15 AMERICAN CYANAMID COMPANY. KIRSCH, A. J. *50 Year of Amino Coatings Resins*,. Philadelphia, 1985 - Library of Congress Catalog Card n° 86-72839.
 - 16 WILSON, R. C.; PFOHI, W. F. *Study of Crosslinking Reactions of Melamine-Formaldehyde Resins with Hydroxyl Functional Polyester by Generalized 2-D Infrared Epectroscopy*. *Vibrational Spectroscopy*, v. 23, p. 13-22, 2000.
 - 17 HIRAYAMA, T.; URBAN, M. W. *Distribution of Melamine in Melamine/Polyester Coatings; FT-IR Spectroscopic Studies*. *Progress in Organic Coatings*, v.20, p. 81-96, 1992.
 - 18 SCHMITTHENNER, M., em anais do 6º Congresso Internacional de Tintas, São Paulo, 1999, Vol. 2.
 - 19 POURREAU, D. B.; HARRIS, S. H.; PATEL, S.; JUNKER, L. J.; SOON, C. T.; SULLIVAN, C. J., *New Polyester Resins for Durable Coatings Allow Formulators to Obtain High Performance Without Breaking the Bank*. *Modern Paint Coatings*, p. 29-39, 1999.
 - 20 LAMBOURNE, R. *Paint and Surface Coatings - Theory and Practice*, ED. Ellis Horwood Limited, Ney York, 1987
 - 21 WICKS, Z, W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. *Educational Series - Exterior Durability*. *Journal of Coatings Technology*, v.71, n. 891, p. 31-36, 1999.
 - 22 BIGGS, S.; LUKEY, C. A.; SPINKS, G. M.; YAU, S., *An Atomic Force Microscopy Study of Wheathering of Polyester/Melamine Paint Surfaces*. *Progress in Organic Coatings*, v. 42, p. 49-58, 2001.
 - 23 ROSÁRIO, F. A. *Influência de Novos Estabilizantes à Luz Tipo HALS na Degradação de Filmes de PEBD para Aplicação na Plasticultura*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2000
 - 24 ROSA, D. S. *Correlação Entre Envelhecimento Acelerado e Natural do Polipropileno Isotático*. Tese de Doutorado. 1996
 - 25 CIBA-GEIGY CORP. *Additives for Coatings*. USA: 1993. n. A-288C7.5M23. Informativo Técnico.
 - 26 <http://www.atlas-mts.com/products/laboratory-weathering-testing/carbon-arc-instruments/> - pesquisa realizada em 16/07/2003

-
- 27 GERLOCK, J. L.; PETERS, C. A.; KUCHEROV, A. V.; MISOVSKI, T.; SEUBERT, C. M.; CARTER, R. O.; NICHOLS, M. E. *Testing Accelerated Weathering Tests for Appropriate Weathering Chemistry: Ozone Filtered Xenon Arc*. Journal of Coatings Technology, v.75, n. 936, p. 35-45, 2003.
- 28 MARIAS, P. M. *Química y Física de Los Altos Polímeros y Materiais Plásticas*. ED. Alambra, Madrid, 1972.
- 29 RANBY, B.; RABICK, J. *Photodegradation and photostabilization of polymers*. ED. John & Sons Ltd, New York, 1975
- 30 WICKS, Z. W.; JONES, F. N.; PAPPAS, S. P. *Educational Series - Exterior Durability: I*. Journal of Coatings Technology, v.71, n. 889, p. 53-55, 1999.
- 31 MOTTA, L. A. C.; SILKUNAS, N.; JÚNIOR, A. R. *Apostila Durabilidade de Polímeros – Princípios da Ciência dos Materiais Aplicados aos Materiais de Construção Civil*. Universidade de São Paulo – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia de Construção Civil, 2002.
- 32 DE PAOLI, M. A. - *Apostila do Curso Degradação e Estabilização de Polímeros*. São Carlos, Associação Brasileira de Polímeros – ABPOL, 1993.
- 33 BAUER, D. R.; GERLOCK, J. L.; MIELEWSKI, D. F. *Photostabilization and Phododegradation in Organic Coatings Containing a Hindered Amine Light Stabilizer Part VII - HALS Effectiveness in Acrylic Melamine Coatings Having Different Free Radical Formation Rates*. Polymer Degradation and Stability, v.36, p. 9-15, 1992.
- 34 YACHIGO, S. *Studie on Polymer Stabilizers Part IV- Prevention of Oxidative Discoloration*. Polymer Degradation and Stability, v.37, p. 107-113, 1992.
- 35 ÁVAR, L.; BECHTOLD, K. *Studies on the Interaction of Photoreactive L Stabilizers and UV-absorbers*. Progress in Organic Coatings, v.35, p. 11-17, 1999.
- 36 NICHOLS, M. E.; GERLOCK, J. L. *Rates of Photooxidation Induced Crosslinking and Chain Scission in Thermoset Polymer Coatings - II. Effect of Hindered Amine Light Stabilizer and Ultraviolet Light Absorber Additives*. Polymer Degradation and Stability, v.69, p. 197-207, 2000.
- 37 BAUER, D. R.; BRIGGS, L. M. *Characterization of Highly Crosslinked Polymers*. ED. American Chemical Society, Washington, 1983.

-
- 38 NGUYEN, T.; MARTIN, J.; BYRD, E. *Relating Laboratory and Outdoor Exposure of Coatings: IV. Mode and Mechanism for Hydrolytic Degradation of Acrylic-Melamine Coatings Exposed to Water Vapor in the Absence of UV Light*. Journal of Coatings Technology, v.75, n. 941, p. 37-50, 2003.
- 39 WERNSTAHL, K. M. *Service Life Prediction of Automotive Coatings, Correlating Infrared Measurements and Gloss Retention*. Polymer Degradation and Stability, v.54, p. 57-65, 1996.
- 40 NGUYEN, T.; MARTIN, J.; BYRD, E.; EMBREE, N. *Relating Laboratory and Outdoor Exposure of Coatings III. Effect of Relative Humidity on Moisture-Enhanced Photolysis of Acrylic-Melamine Coatings*. Polymer Degradation and Stability, v.77, p. 1-16, 2002.
- 41 EDGE, M.; HAYES, M.; MOHAMMADIAN, M.; ALLEN, N. S.; JEWITT, T. S. *Aspects of Poly(ethylene terephthalate) Degradation for Archival Life and Environmental Degradation*. Polymer Degradation and Stability, v.32, p. 131-153, 1991.
- 42 NAGAI, Y.; OGAWA, T.; ZHEN, L. Y.; NISHIMOTO, Y.; OHISHI, F. *Analysis of Weathering of Thermoplastic Polyester Elastomers – I. Polyether-Polyester Elastomers*. Polymer Degradation and Stability, v.56, p. 115-121, 1997.
- 43 NAGAI, Y.; OGAWA, T.; NISHIMOTO, Y.; OHISHI, F. *Analysis of Weathering of a Thermoplastic Polyester Elastomers – II. Factors Affecting Weathering of a Polyether-Polyester Elastomer*. Polymer Degradation and Stability, v.65, p. 217-224, 1999.
- 44 MIELEWSKI, D. F.; BAUER, D. R.; GERLOCK, J. L. *The Role of Hydroperoxides in the Photo-Oxidation of Crosslinked Polymer Coatings*. Polymer Degradation and Stability, v.33, p. 93-104, 1991.
- 45 BAUER, D. R. *Chemical Criteria for Durable Automotive Topcoats*. Journal of Coatings Technology, v.66, n. 835, p. 57-66, 1994
- 46 BAUER, D. R.; MIELEWSKI, D. F.; GERLOCK, J. L. *Photooxidation Kinetics in Crosslinked Polymer Coatings*. Polymer Degradation and Stability, v.38, p. 57-67, 1992.
- 47 YANG, X. F.; LI, J.; CROLL, S. G.; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P. *Degradation of Low Gloss Polyurethane Aircraft Coatings Under UV and Prohesion Alternating Exposures*. Polymer Degradation and Stability, v.80, p. 51-58, 2003.

-
- 48 NICHOLS, M. E.; GERLOCK, J. L.; SMITH, C. A. *Rates of Photooxidation Induced Crosslinking and Chain Scission in Thermoset Polymer Coatings - I*. Polymer Degradation and Stability, v.56, p. 81-91, 1997.
- 49 FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S.; SOUTO-MAIOR, R. M. *The Effect of Ultraviolet Stabilizers on the Photodegradation of poly(ethylene terephthalate)*. Polymer Degradation and Stability, v.75, p. 153-159, 2002.
- 50 OSTERHOLD, M.; GLÖCKNER, P., em anais do XXV *Fatipecc Congress*, Turin, 2000.
- 51 PERRIN, F. X.; IRIGOYEN, M.; ARAGON, E.; VERNET, J. L. *Evaluation of Accelerated Weathering Test for Three Paint Systems: a Comparative Study of Their Aging Behavior*. Polymer Degradation and Stability, v.72, p. 115-124, 2001.
- 52 YANG, X. F.; VANG, C.; CROLL, S. G.; TALLMAN, D. E.; BIERWAGEN, G. P.; ROHLIK, S. *Weathering degradation of a Polyurethane Coating*. Polymer Degradation and Stability, v.74, p. 341-351, 2001.
- 53 WERNSTAHL, K. M.; CARLSSON, B. *Durability Assessment of Automotive Coatings – Design and Evaluation of Accelerated Tests*. Journal of Coatings Technology, v.69, n. 865, p. 69-75, 1997.
- 54 MAIA, D. R. J.; PAOLI, M. A. D. *Embranquecimento do Polipropileno Isotático Injetado Contendo TiO₂ como Pigmento*. Polímeros, v.10, n. 4, p. 209-217, 2000.
- 55 GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. *Degradation Profile of Polyethylene After Artificial Accelerated Weathering*. Polymer Degradation and Stability, v.79, p. 385-397, 2003.
- 56 EVORA, M. C.; GONÇALEZ, O. L.; DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; SILVA, L. G. A. *Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada*. Polímeros, v.12, n. 1, p. 60-68, 2002
- 57 WEAST, R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca Raton, CRC Press, 62th, 1982.
- 58 CLARIANT. *Sanduvor® TB-02 – For application in Coatings*. Germany: 2001. n. L05GB. Informativo Técnico.

-
- 59 <http://www.bykgardner.com/html/byk/index.html> - pesquisa realizada em 01/10/2004
- 60 SOLUTIA. *Resimene*[®] - *Amino Crosslinker Resins – Properties & Uses for Surface Coatings*. USA: 1998. n. 2026515j. Informativo Técnico.
- 61 NETO, B. B; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2^a ed., Ed. Editora da Unicamp, Campinas, 1995.
- 62 BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. *Análise Inorgânica Quantitativa - Vogel*, 4^a ed., Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.
- 63 STUART, B.; GEORGE, W. O.; McINTYRE, P. S. *Modern Infrared Spectroscopy*. ED. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1996.
- 64 AGNELLI, J. A. M.; CANEVAROLO, S. V. - Apostila do Curso Físico-Química de Polímeros. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR, 2001.
- 65 CANEVAROLO Jr., S. V. *Ciência dos Polímeros – Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*, Artliber Editora, São Paulo, 2002.
- 66 SULLIVAN, C. J.; COOPER, C. F. *Polyester Weatherability: Coupling Frontier Molecular Orbital Calculations of Oxidative Stability With Accelerated Testing*. *Journal of Coatings Technology*, v.67, n. 847, p. 53-62, Aug. 1995.
- 67 GARCIA, D.; SANDLER, S. R.; BRENNAN, J.; BOUSQUET, O. *Evaluation of Alkane Sulfonic Acid Catalysts and Derivates for Curing Activity in a Melamine/Acrylic Polyol Coating Formulation Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. *Journal of Coatings Technology*, v.72, n. 908, p. 89-93, 2000.
- 68 GAMAGE, N. J. W.; HILL, D. J. T.; LUKEY, C. A.; POMERY, P. J. *Factors Affecting the Photolysis of Polyester-melamine Surface Coatings*. *Polymer Degradation and Stability*, v.81, p. 309-326, 2003.
- 69 FEDERATION OF SOCIETIES FOR COATINGS TECHNOLOGY. *An Infrared Spectroscopy Atlas of The Coatings Industry*, Philadelphia, 1980.
- 70 LUKEY, C. A.; HILL, D. J. T.; POMERY, P. J. *UV Photolysis of Melamine Formaldehyde Crosslinkers*. *Polymer Degradation and Stability*, v.78, p. 485-490, 2002.

-
- 71 MERCK, Y.; BAUDOUR, M.; DALLONS, J. L.; MAETENS, D.; MOENS, L. em anais do 4º Congresso Internacional de Tintas, São Paulo, 1995, Vol. II.
- 72 BÉLAN, F.; BELLENGER, V.; MORTAIGNE, B.; VERDU, J. *Relationship Between the Structure and Hydrolysis Rates of Unsaturated Polyester Prepolymers*. Polymer Degradation and Stability, v.56, p. 301-309, 1997.
- 73 KHABBAZ, F.; ALBERTSSON, A.; KARLSSON, S. *Chemical and Morphological Changes of Environmentally Degradable Polyethylene Films Exposed to Thermo-oxidation*. Polymer Degradation and Stability, v.63, p. 127-138, 1999.