UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

WILLIAM WAKIM

**Estudo do fosqueamento de tintas em pó,
sistema poliéster/TGIC**

Versão corrigida da Dissertação
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
26/05/2017

WILLIAM WAKIM

**Estudo do fosqueamento de tintas em pó,
sistema poliéster/TGIC**

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo
2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP

W146e Wakim, William
Estudo do fosqueamento de tintas em pó, sistema
poliéster/TGIC / William Wakim. - São Paulo, 2017.
132 p.

Mestrado Profissional - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.

Orientador: Matos, Jivaldo do Rosario

1. Resinas. 2. Poliéster. 3. Tintas. 4. Análise
Térmica. I. T. II. Matos, Jivaldo do Rosario,
orientador.

A toda manifestação de
vida pelo cosmos.

AGRADECIMENTOS

À minha família, por ter me educado e permitido que eu chegasse a esta etapa da minha vida. Em especial ao meu pai e à minha mãe, por toda dedicação, orientação e amizade que tiveram comigo; ao meu irmão, por ter me dado bons conselhos e sempre ter sido meu amigo; à minha avó Celina, que muito me ensinou, além de me prestar assistência para que eu concluísse o bacharelado; aos meus avós maternos, tios e primos, por toda amizade e incentivo; e à minha namorada, Juliana, por sua compreensão e carinho, que muito me ajudaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao querido Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos (meu orientador), por ter me aceito para orientação, me dado atenção e me ensinado. Sempre muito gentil, solícito e dedicado. Sem a sabedoria e o empenho dele em transmitir-me seus conhecimentos, este trabalho não teria sido possível. Tenho-o como um amigo, e também, como um exemplo de pesquisador científico e profissional do ensino.

À empresa Reichhold do Brasil, que financiou este trabalho e me deu todo o apoio para que eu o desenvolvesse.

Ao Paulo de Tarso, por ter sido o primeiro dentro da empresa a aprovar e possibilitar este mestrado.

Ao Dr. Samir A. P. Quintiliano, que também me ajudou a tornar esta graduação possível; por dividir comigo sua experiência acadêmica e conselhos, além de ter feito o possível para que este trabalho fluísse.

À Vivien T. Rinaldi, por ter concedido todos os avais burocráticos e apoiado a realização deste estudo.

À Dra. Mary Helen P. Vettori, por ter me auxiliado com diversos conselhos que tornaram a execução deste trabalho muito menos penosa.

Ao Gerson C. Ferreira, por ter sido condescendente quando precisei de tempo para desenvolver diversas etapas do estudo e coleta de dados.

Ao Marcos Teixeira, por ter me fornecido tamanha ajuda na coleta dos dados experimentais.

Ao Marcos Evangelista, pela amizade e conselhos.

À equipe americana de química analítica da Reichhold: Pamela Hayes, Eric Thompson, Martin Best e Dr. Ping Zhang; por terem me auxiliado com o fornecimento de diversas análises a este trabalho.

Ao Dr. Bruno A. Sousa, pelos conselhos e materiais técnicos que compartilhou.

À doutoranda Roxana L.R. Flores, por ter me ensinado a mexer nos equipamentos de análise térmica e por todos os conselhos.

Ao doutorando Andre L.M. Daneluti e à Dra. Simone G. de Ávila, por terem me auxiliado na rotina do LATIG e pelos conselhos.

Ao Samuel Nunes, por ter feito diversas aplicações de tinta em pó, as quais precisei para este trabalho.

Aos meus amigos: Ricardo Fazzio, Filipe Condino Almeida, Marcos Vinícius Dias, Felipe Amorim, Junior Anduca, Luiz Locci, Vitor Furtado, Vitor Guerra, Bruno Cunha, Paulo Eiji, Jean de Andrade, Kim Rishis, Junior Campos, Alexandre Freitas, Leonardo Gaio, Rafael Teixeira e Vitor Arruda.

Aos meus amigos do Zen: César Maximiano San (Monge Rikidô San), Orlando Hannickel San, e Marcio Soller San.

Obrigado!

**“Of all fragrances - sandal, tagara, blue
lotus and jasmine - the fragrance
of virtue is the sweetest”**

The Buddha

RESUMO

Wakim, W. **Estudo do fosqueamento de tintas em pó, sistema poliéster/TGIC**. 2017. 131p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho propôs-se a estudar o fenômeno de fosqueamento em filmes de tinta em pó feitos a partir de resinas poliésteres sólidas pelo sistema conhecido como Triglicidilissocianato (TGIC). Este fenômeno é indesejado e ocorre na ocasião de mistura de lotes de tintas produzidos independentemente com resinas poliésteres sólidas que compartilham as mesmas fórmulas, especificações e processo industrial. Amostras de uma tríade de resinas poliéster, que apresenta uma particular relação de fosqueamento, foram estudadas por termogravimetria/ termogravimetria derivada (TG/DTG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de Hidrogênio (^1H -RMN), cromatografia de permeação em gel (GPC), análise térmica diferencial (DTA) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). A partir da análise minuciosa dos resultados obtidos em cada técnica escolhida, não se notou diferenças significativas que pudessem vir a justificar o fosqueamento indesejado para os lotes estudados. Estas avaliações nos permitiram concluir que o fenômeno não ocorre por contaminação industrial dos materiais e que alguma relação latente de fosqueamento por blenda seca deve ainda ser revelada por estudo subsequente.

Palavras-chave: resina, poliéster, tinta em pó, TGIC, cura em estufa, fosqueamento, análise térmica

ABSTRACT

Wakim, W. **Matting Study for powder coatings, polyester/TGIC system.** 2017. 131p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The present work endeavored to study the matting phenomenon of powder coatings films made of solid polyester resins through a system known as Triglycidyl isocyanurate (TGIC). This phenomenon is an undesired result and occurs when at the time of blending paint batches produced independently with polyester resins that share the same formula, specifications e industrial process. Samples of a polyester resin triad, that shared a particular matting relation, were studied by thermogravimetry/thermogravimetry derivative (TG/DTG), differential scanning calorimetry (DSC), proton nuclear magnetic resonance (^1H -NMR), gel permeation chromatography (GPC), differential thermal analysis (DTA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Through in-depth analyses of all results obtained from each chosen method, no accountable differences, that could justify the undesired matting phenomenon, were noticed. These evaluations paved us the way to conclude that the studied phenomenon was not occurring due to industrial contamination, and that some latent dry blend matting relation is still to be revealed by an ensuing study.

Keywords: resin, polyester, powder coating, TGIC, oven cure, matting, thermal analysis

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Produção mundial de tinta em pó termorrígida em função do tipo de resina base para o ano de 2009 [Adaptado de (BRUN, 2009)].	30
Figura 1.2. Esquema da reação de esterificação na síntese de resina poliéster hidroxifuncional (a) e carboxifuncional (b) (CAMARGO, 2002).	40
Figura 1.3. Estrutura química do triglicidilisocianurato (TGIC).	42
Figura 1.4. Beta-TGIC em seu par enantiomérico: RRR (esquerda) e SSS (direita) [Adaptado de (VARGHA, 2007)].	42
Figura 1.5. Alfa-TGIC em seu par enantiomérico: RRS (esquerda) e SSR (direita) [Adaptado de (VARGHA, 2007)].	43
Figura 1.6. Reação de reticulação que ocorre no processo de cura em estufa na formação do filme (MADBOULY, SERAG ELDIN e MANSOUR, 2007).	44
Figura 1.7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para superfície mais rugosa (a) frente a uma superfície menos rugosa (b), o aumento da rugosidade se deu pela entrada de aditivos incompatíveis frente à resina base (GUNDE, KUNAVAR e EKADA, 2006).	46
Figura 1.8. Microfotografias ópticas de misturas de diferentes resinas em diferentes proporções e como isso impacta a superfície final (LEE <i>et al.</i> , 2003).	47
Figura 1.9. Microfotografias ópticas de filmes curados para o mesmo sistema de tinta em pó, apenas variando-se a natureza do agente de cura (LEE <i>et al.</i> , 2003).	48
Figura 1.10. Comportamento de formação do filme durante o processo de cura [Adaptado de (LI <i>et al.</i> , 2016)].	49
Figura 1.11. Filmes de elevado brilho com distintos graus de nivelamento final, há maior efeito casca de laranja para o revestimento da direita (LI <i>et al.</i> , 2016).	50
Figura 1.12. Esquemática do processo de formação do filme durante a cura [Adaptado de (LEE <i>et al.</i> , 1999)].	51
Figura 1.13. Rugosidade superficial do filme em relação ao avanço da reação de cura, adaptado de (LEE <i>et al.</i> , 1999).	52
Figura 1.14. Curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica em uma única etapa (MACHADO e MATOS, 2004).	55
Figura 1.15. Curvas TG (linha tracejada) e DTG (linha cheia) da curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa (MACHADO e MATOS, 2004).	56
Figura 1.16. Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) da curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre em três etapas (Fonte: Autor).	57

Figura 1.17. Esquemas de células DTA: a) antiga e b) moderna (ARAÚJO, MATOS e MERCURI, 2009).....	58
Figura 1.18. Variação de temperatura durante a fusão: (a) curvas de aquecimento de uma amostra hipotética e de um material de referência; (b) Curva DTA gerada a partir de curvas obtidas em (a) (ARAÚJO, MATOS e MERCURI, 2009).	59
Figura 1.19. Esquema de célula DSC do tipo fluxo de calor (Fonte: Autor).	61
Figura 1.20. Curva DSC hipotética (MACHADO e MATOS, 2004).	62
Figura 1.21. Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) (MACHADO e MATOS, 2004).	63
Figura 1.22. Curvas DSC com influência do tratamento térmico prévio sobre a T_g de PET [Adaptado de (METTLER TOLEDO, 2008)].	64
Figura 1.23. Curvas DSC com comportamento térmico de misturas poliméricas (MACHADO e MATOS, 2004).	65
Figura 1.24. Identificação de componentes de mistura polimérica por MT-DSC (MACHADO e MATOS, 2004).	66
Figura 1.25. Curvas DSC ilustrando a T_g de misturas de resinas acrílica e melamínica parcialmente curadas a diferentes temperaturas (MACHADO e MATOS, 2004).	67
Figura 1.26. Curvas DSC para determinação da C_p de PET, antes e após a transição vítrea (MACHADO e MATOS, 2004).	68
Figura 1.27. Efeito da taxa de aquecimento sobre o desvio da linha base e sobre a T_g (MACHADO e MATOS, 2004).	69
Figura 1.28. Efeito da massa de referência no desvio da linha base. [Adaptado de (THOMAS, 2010)].	70
Figura 1.29. Variação de capacidade calorífica durante a cura de resina termorrígida – linha base senoidal para cálculo da área do pico (MACHADO e MATOS, 2004). ...	71
Figura 1.30. Fusão e cristalização com indicação das temperaturas extrapoladas de início e final do pico (MACHADO e MATOS, 2004).	73
Figura 1.31. Curva DSC de uma amostra de PET: a) 1ª corrida: aquecimento da amostra como recebida e resfriamento lento; b) 2ª corrida com aquecimento controlado e resfriamento brusco; c) 3ª corrida: amostra após resfriamento brusco, com cristalização a partir da amostra fria, fusão e cristalização durante o resfriamento (MACHADO e MATOS, 2004).	74
Figura 1.32. Curva DSC de fusão de Nylon 6 com pico de recristalização pré-fusão (MACHADO e MATOS, 2004).	75
Figura 1.33. Curva DSC de material reciclado contendo mistura de HDPE e PP (METTLER TOLEDO, 2008).	76

Figura 1.34. Curvas DSC de PTFE com redução da cristalinidade em função do tratamento térmico (MACHADO e MATOS, 2004).....	77
Figura 1.35. Efeito do plastificante sobre a temperatura de fusão do Nylon 11 (MACHADO e MATOS, 2004).	78
Figura 1.36. Curvas DSC de cura térmica residual de amostras de resina PUR-acrilada parcialmente curadas com diferentes doses de radiação UV – Determinação do grau de cura (MACHADO e MATOS, 2004).....	80
Figura 1.37. Curvas de foto-DSC com cura residual de vernizes parcialmente curados com diferentes doses de radiação UV - Estimativa do grau de cura (MACHADO e MATOS, 2004).	81
Figura 1.38. Decomposição térmica de PMMA e PC - Efeito da atmosfera inerte e oxidante (MACHADO e MATOS, 2004).....	82
Figura 1.39. Quantização da componente z do momento angular de spin nuclear para $I = \frac{1}{2}$ (PALOMINO, 2015).....	85
Figura 1.40. Separação nuclear de Zeeman para um núcleo de $I = \frac{1}{2}$ e a dependência da intensidade do campo magnético aplicado (PALOMINO, 2015).	86
Figura 1.41. Movimento de precessão de spin quando ocorre o fenômeno de ressonância ($\nu = \nu_0$) (PALOMINO, 2015).....	87
Figura 1.42. (a) Diferença de população gera uma magnetização resultante ao longo do eixo z; (b) precessão da magnetização e representação da bobina ao longo do eixo x (PALOMINO, 2015).	89
Figura 1.43. Representação do processo de separação para a cromatografia de permeação de gel (GLEN e BRUCE, 2016).	91
Figura 2.1. Fluxograma de trabalho para o estudo realizado.	96
Figura 4.1. Relação de fosqueamento entre os lotes M89 e M90 (linha vermelha), enquanto para as demais relações possíveis, não se observa fosqueamento.....	101
Figura 4.2. Relação de fosqueamento entre os lotes M89 e M90 à esquerda, em contraste a uma mistura qualquer sem que o fenômeno se manifeste.	102
Figura 4.3. Curvas TG obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) para amostras dos lotes M88, M89 e M90.	103
Figura 4.4. Curvas DTG obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) para amostras dos lotes M88, M89 e M90.....	104
Figura 4.5. Curvas DTA obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) para amostras M88, M89 e M90 de resinas poliésteres sólidas.	105
Figura 4.6. Curvas DTA e suas respectivas derivadas primeiras, obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), para amostras M88, M89 e M90 de resinas	

poliésteres sólidas. Nos eventos endotérmicos respectivos, temos T_g de 69 °C para os três polímeros.	106
Figura 4.7. Curvas DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min), para as tintas individuais preparadas respectivamente com os lotes de resina: M88, M89 e M90.	107
Figura 4.8. Curvas DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min), para mistura de tintas, as quais foram feitas individualmente com os lotes M88 e M89.	108
Figura 4.9. Curvas DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min), para mistura de tintas, as quais foram feitas individualmente com os lotes M89 e M90.	109
Figura 4.10. Curvas DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min), para mistura de tintas, as quais foram feitas individualmente com os lotes M88 e M90.	109
Figura 4.11. Evolução da T_g para a cura do filme em estufa na mistura dos lotes M88 e M89, filme final brilhante. Curvas DSC, obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min).	111
Figura 4.12. Evolução da T_g para a cura do filme em estufa na mistura dos lotes M88 e M90, filme final brilhante. Curvas DSC, obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min).	112
Figura 4.13. Evolução da T_g para a cura do filme em estufa na mistura dos lotes M89 e M90, filme final fosco. Curvas DSC, obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N ₂ (50 mL/min).	113
Figura 4.14. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de resina em estudo.	115
Figura 4.15. Espectros de absorção na região do infravermelho para as tintas sintetizadas com as resinas de estudo.	116
Figura 4.16. Espectro de absorção na região do infravermelho para o TGIC.	117
Figura 4.17. Espectros de FTIR comparativos para os filmes curados nas diferentes misturas possíveis à tríade de tintas de estudo.	118
Figura 4.18. Perfil de eluição por GPC da amostra de resina M88 e massa molecular do pico de maior intensidade.	120
Figura 4.19. Perfil de eluição por GPC da amostra de resina M89 e massa molecular do pico de maior intensidade.	120
Figura 4.20. Perfil de eluição por GPC da amostra de resina M90 e massa molecular do pico de maior intensidade.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Propriedades das tintas em pó em função dos tipos de resinas (CAMARGO, 2002).....	31
Tabela 1.2. Estrutura química dos ácidos usados na síntese de resinas poliésteres (CAMARGO, 2002).....	36
Tabela 1.3. Estrutura química de álcoois usados na síntese de resinas poliésteres (CAMARGO, 2002).....	38
Tabela 1.4. Características de alguns polímeros semicristalinos (MACHADO e MATOS, 2004).	77
Tabela 1.5. Propriedades de alguns núclídeos de interesse para RMN (ALIG, PASCH e AFRICA, 2003, p. 3).....	89
Tabela 4.1. Principais números de onda de absorção observados nos espectros FTIR das resinas poliésteres de estudo [Adaptado de (PAVIA <i>et al.</i> , 2015)].	114
Tabela 4.2. Composição monomérica molar dos polímeros de estudo por interpretação de ¹ H-RMN.....	119
Tabela 4.3. Principais parâmetros numéricos obtidos das análises de GPC.....	121
Tabela 4.4. Índice de acidez e viscosidade dos lotes de estudo.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
EG	Etilenoglicol
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de permeação de gel
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
MTDSC	DSC com temperatura modulada
PC	Polycarbonato
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
TG	Termogravimetria
TGIC	Triglicidilisocianurato

LISTA DE SÍMBOLOS

^1H	Isótopo do hidrogênio de massa atômica 1
k	Constante de Boltzmann
B_0	Intensidade do campo magnético estático
B_1	Intensidade do campo magnético oscilante
C_p	Capacidade calorífica à pressão constante
c	Calor específico
I	Spin nuclear
L	Momento angular de spin nuclear
$\hbar$	Constante de Planck dividida por 2π
ω_0	Frequência angular de Larmor
h	Constante de Plack
m_I	Número quântico de spin nuclear
γ	Razão magnetogírica
ΔH	Variação de entalpia
T	Temperatura
V_p	Volume de poro
β	Razão de aquecimento ($^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$)
λ	Comprimento de onda
μ	Momento magnético nuclear

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1. Revestimentos orgânicos	20
1.2. Panorama histórico da tinta em pó	23
1.3. A tinta em pó	26
1.4. Resinas para tecnologia termorrígida em tinta em pó	29
1.5. Composição de tintas em pó termorrígidas	31
1.5.1. Resinas	31
1.5.2. Agentes de cura	32
1.5.3 Pigmentos e cargas	32
1.5.4 Aditivos e agentes nivelantes	33
1.6 Tinta em pó e reprodutibilidade dos resultados	34
1.7. O sistema TGIC	35
1.8. Monômeros	35
1.8.1. Ácidos	36
1.8.2. Álcoois	37
1.8.3. Monômeros e propriedades finais do poliéster	38
1.8.4. O agente reticulante: TGIC	41
1.9. Fosqueamento em tintas	45
1.9.1 Técnicas de fosqueamento	45
1.9.1.1 Partículas insolúveis	45
1.9.1.2 Blenda seca	46
1.9.1.3 Agentes fosqueantes	48
1.9.2 Cura, nivelamento e rugosidade superficial	48
1.10. Técnicas de caracterização	53
1.10.1. Estudo termoanalítico das resinas e tintas	53

1.10.1.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)	54
1.10.1.2. Análise térmica diferencial (DTA)	58
1.10.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	61
1.10.2 Algumas transições dos polímeros que modificam as curvas DSC	63
1.10.2.1 Transição vítrea (T_g).....	63
1.10.2.2 Capacidade calorífica de materiais	67
1.10.2.3 Fusão e Cristalização	71
1.10.2.3.1 Fusão	71
1.10.2.3.2 Cristalização	72
1.10.2.4 Alguma aplicações	75
1.10.2.4.1 Identificação de misturas	75
1.10.2.4.2 Grau de cristalinidade	76
1.10.2.4.3 Detecção da presença de aditivos	78
1.10.2.4.4 Reações químicas.....	79
1.10.2.4.4.1 Polimerização	79
1.10.2.4.4.2 Reticulação	79
1.10.2.4.4.3 Decomposição térmica	81
1.10.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	82
1.10.4. Ressonância magnética nuclear (RMN)	83
1.10.5. Cromatografia de permeação em gel (GPC)	90
2 OBJETIVO	94
2.1. Justificativa	94
2.2. Objetivos	94
3 MATERIAL E MÉTODOS	97
3.1. Material.....	97
3.1.1. Resina Poliéster.....	97
3.1.2. Tinta em pó.....	97

3.2. Métodos.....	97
3.2.1. Análise Térmica	97
3.2.1.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)	97
3.2.1.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	98
3.2.1.3. Análise térmica diferencial (DTA)	98
3.2.2. Espectroscopia absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	99
3.2.3. Cromatografia de permeação de gel (GPC)	99
3.2.4. Ressonância magnética nuclear de prótons (¹ H-RMN)	100
3.2.5. Índice de acidez.....	100
3.2.6. Viscosidade cone e plate (C&P)	100
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	101
4.1. Estudo termoanalítico das resinas poliésteres	101
4.2. Estudo espectroscópico de absorção no infravermelho	114
4.3. ¹ H-RMN das resinas poliésteres	118
4.4. Cromatografia de permeação de gel	120
4.5. Índice de acidez e viscosidade	122
5 CONCLUSÃO	124
6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	125
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126
SÚMULA CURRICULAR	131

1 INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta uma revisão da literatura sobre macromoléculas e sua aplicação para tinta em pó.

Por fim, será apresentada uma descrição sucinta das principais técnicas empregadas neste trabalho para a caracterização das macromoléculas de estudo no intuito de se entender o fenômeno de fosqueamento, que ocorre como resultado da mistura de lotes de tinta que apresentam essa natureza, apresentando, após cura da mistura, brilho reduzido, perceptível ao olho nu.

1.1. Revestimentos orgânicos

Revestimentos orgânicos aplicados a superfícies diversas, de forma usual chamados de tintas e vernizes, protegem e decoram superfícies dos mais diversos tipos, podendo-se mencionar: substratos orgânicos, como madeira e plásticos; substratos inorgânicos, como alvenaria, vidros e metais; e, materiais compósitos, como pás eólicas e estruturas de barcos.

A diversidade de resinas poliméricas utilizadas com esta finalidade (tintas e vernizes) é bastante ampla, podendo-se citar: alquídicas, poliésteres, epóxis, acrílicas, poliuretânicas, vinil acrílicas (PVC), etc. As tintas líquidas se caracterizam por utilizarem, em geral, quatro grupos de matérias-primas: solventes, resinas, pigmentos e aditivos. O solvente é um componente volátil que tem a função de diminuir a viscosidade da formulação, viabilizando sua aplicação na forma de um filme líquido homogêneo. Este componente é volatilizado durante a secagem do filme de maneira a não se tornar parte do revestimento final, seco. Em algumas formulações especiais, os solventes são substituídos por diluentes reativos, que participam das reações de

reticulação ou cura, tomando parte na estrutura final do filme aplicado e sem a liberação de compostos orgânicos voláteis para a atmosfera (CAMARGO, 2002).

Avaliando-se esse mercado, atualmente, no Brasil, vê-se que um dos segmentos mais importantes às tintas líquidas se refere aos revestimentos voltados à linha arquitetônica, também conhecida como imobiliária, tintas ao consumo doméstico e à construção civil (ABRAFATI, 2017; CAMARGO, 2002).

No ano de 2016, foram fabricados 1,276 bilhão de litros de tinta para produtos imobiliários, volume este que corresponde a aproximadamente 85 % do volume total da produção nacional de tintas (ABRAFATI, 2017).

Também se encontram neste mercado de tintas, de maneiras mais orientada e voltada ao industrial e de bens de consumo, revestimentos orgânicos produzidos e aplicados em forma sólida, as tintas em pó, as quais vem ganhando popularidade e grande aceitação devido, principalmente, às suas excepcionais propriedades finais, facilidade de aplicação e por serem livres de solventes de qualquer natureza. A pressão global para o uso de tecnologias mais ambientalmente corretas tem impulsionado parte do mercado de tintas líquidas a migrar para essas tecnologias, e o crescimento das tintas em pó é, em parte, consequência disso (HARRIS, 2012).

As tintas em pó caracterizam-se por serem revestimentos baseados em macromoléculas termoplásticas ou termorrígidas, pigmentos, cargas e aditivos (MCKEEN, 2016). As principais resinas termorrígidas mais utilizadas no mercado mundial são do tipo: epóxi, poliéster, poliuretânica e acrílica. As características do filme obtido dependerão principalmente do tipo de resina e agente de cura escolhidos. Além da escolha deles, à luz do que se almeja em desempenho, há também outros critérios importantes a serem considerados na formulação de um revestimento em pó,

como: capacidade de pulverização, reatividade, cor, brilho, durabilidade em exteriores, entre outros (COATINGS, 1980).

Tecnologias para pintura em pó apresentam diversas vantagens em relação a às líquidas, sendo expressiva sua taxa de crescimento devido aos seguintes fatores (BELDER, RUTTEN e PERERA, 2001; HARRIS, 2012):

- não liberam solventes durante e/ou após a aplicação; assim, o desprendimento de compostos orgânicos voláteis (VOC) é quase nulo, o que torna o produto viável para diversas legislações com limites restritivos de VOC;
- por não utilizar solventes inflamáveis, o risco de incêndio é bastante reduzido;
- o desperdício em processo baixíssimo, já que o material não aderido ao substrato pode ser reaproveitado, sem ônus ao revestimento que formará;
- o filme formado apresenta característica desejáveis e buscadas pelo mercado, como a elevada resistência mecânica, resultante de camadas espessas, possíveis de serem obtidas neste tipo de aplicação;
- facilidade de aplicação (pistola eletrostática), utilização e armazenamento;
- relação custo/benefício vantajosa.

As tintas em pó termorrígidas podem substituir praticamente todos os tipos de tintas líquidas termorrígidas. A maioria das limitações que existiam há alguns anos com relação ao uso das tintas em pó foram eliminadas ou estão sendo solucionadas com novos avanços nessa área, como exemplo (EARL, 1997; PVCS e VARIANTS, 2003):

- já que o processo de preparo da tinta se dá por extrusão, há dificuldade na padronização de algumas cores, devido à dificultosa dispersão dos pigmentos de escolha na matriz polimérica (resina);

- tecnologias líquidas apresentam maior facilidade na limpeza dos equipamentos de preparo e aplicação (uso de solventes e sistemas líquidos de lavagem); para tecnologias em pó, a troca de tintas com colorações diferentes, durante processos de aplicação, é mais trabalhosa;
- impossibilidade ou aumento substancial da dificuldade para pintar o interior de peças e bens de consumo, necessidade contornada por imersão em tecnologias líquidas, ou mesmo por pintura manual;
- dificuldade para pintura de substratos não metálicos (madeira, plástico, etc.), já que um campo elétrico é necessário à deposição adequada das partículas de tinta.

Muitos mercados têm as tintas em pó como produtos de excelência para revestir peças e bens de consumo (EUA e Europa), isto por conseguirem conferir requisitos importantes à proteção de superfícies, além de algumas vantagens intrínsecas de seu processo de aplicação, como: proteção anticorrosiva, durabilidade, menor impacto ambiental, menor desperdício e redução de custos, etc. (BUSATO, 2002a; PVCS e VARIANTS, 2003).

A maior utilização de tintas em pó no Brasil e por consequência o crescimento deste mercado, além de depender de uma legislação mais rigorosa a respeito de máximos de emissão de VOC (como as vigentes para EUA e Europa), também depende do desenvolvimento de tintas capazes de prover melhor ou igual resultado que as tecnologias líquidas utilizadas atualmente, com um custo atrativo e apresentando o mínimo possível de inconveniente aos processos estabelecidos.

1.2. Panorama histórico da tinta em pó

As tecnologias em pó para revestimentos, por não se utilizarem de solventes de qualquer tipo, não agredem o meio ambiente e a saúde humana por liberação de

VOC, além de oferecerem vantagens em aplicação, como o reaproveitamento do pó não aderido ao substrato, o que contribui para uma economia do processo de pintura. O que compõe essas tintas em pó é muito similar ao que compõe uma tinta líquida, com exceção do solvente, que confere a liquidez, obviamente; no entanto, apesar desta semelhança, a formação do filme e a aplicação industrial se baseiam em concepções distintas (EARL, 1997).

Pode-se definir tinta em pó como: partículas finamente divididas de polímero orgânico, termoplástico ou termorrígido, que geralmente contém pigmentos (em sua ausência sendo denominado de verniz), cargas e aditivos, os quais permanecem finamente divididos durante a armazenagem sob condições adequadas (MCKEEN, 2016).

O uso de tecnologias em pó iniciou-se na década de 50, para uso como acabamento de manufaturados industriais. A única resina sólida disponível para esta finalidade era epóxi, que em mistura seca com pigmentos e endurecedores constituía a tinta em pó utilizada.

Os esforços, na tentativa de viabilização econômica/comercial desta tecnologia, foram quase que abandonados na década de 60, quando então a empresa Shell resolveu dispendar recursos no desenvolvimento de novas resinas epóxi e novos métodos de fabricação (CAMARGO, 2002).

Na Europa, ainda na década de 60, lançou-se no mercado a primeira pistola para aplicação de tinta em pó, baseada no conhecido princípio de eletrostática. Com este lançamento, tornou-se então possível o controle da espessura de camada aplicada, reduzindo-se assim os custos de aplicação, e desta forma, contribuindo à aceitação da tinta em pó, em particular pela indústria de eletrodomésticos. O fomento para industrialização imediata das tintas em pó deu-se graças aos esforços

combinados dos fabricantes de matérias-primas, de tintas e de equipamentos para aplicação das mesmas. A aceitação do mercado foi muito expressiva, com o desenvolvimento e utilização de produtos altamente competitivos e de grande aceitação, comparados às clássicas tecnologias líquidas para revestimento de bens de consumo.

Os sistemas à base de resina epóxi eram utilizados em mais de 90 % do total de tintas em pó, até meados da década de 70. Desta época para frente, outros sistemas começaram a se desenvolver, como o tipo híbrido (epóxi – poliéster), poliéster, acrílico, poliuretano, etc. Na década de 70, foi desenvolvida a tinta em pó do tipo “poliéster puro”, que se constituía, em sua essência, de resina poliéster com um agente de cura ou reticulação (*crosslink*) adequado. Como benefício, este novo produto apresentava degradação à luz UV e amarelecimento baixíssimos, assim, evidente vantajoso, quando comparado às tecnologias de resinas epóxi ou combinação poliéster-epóxi (híbridas) disponíveis à época. O uso de resinas poliésteres carboxifuncionais com o agente de cura triglicidilisocianurato (TGIC) se deu na década de 70, e o fomento ao crescimento de seu uso, fundamentou-se na formulação de revestimentos para aplicação em componentes de uso externo, devido à excelente proteção e resistência ao intemperismo apresentados pelo mesmo (CAMARGO, 2002).

A aplicação da tinta em pó também sofreu evolução, com a pistola manual dando lugar à pistola automática, assim tendo-se como vantagem o reaproveitamento do pó não aderido à peça, melhorando a relação custo/benefício do processo. Uma das últimas inovações neste meio foi a aplicação de tinta por processo “triboeletrico”, no qual as partículas da tinta são eletrizadas por processo de fricção (BAILEY, 1998).

Nas décadas de 70 e 80, as tintas em pó ganharam parte do mercado antes pertencente às tintas líquidas, de forma significativa. Em meados da década 90, as tintas em pó representavam 5 a 6 % do total das tintas industriais em pintura original no mercado norte americano. A partir de 1990, observou-se um crescimento a taxas de 12 a 17 % em média a cada ano; e para 2011, o crescimento se manteve entre 6 e 7 % ao ano (ALMEIDA, 2011; CAMARGO, 2002).

Regionalmente, o consumo de tintas em pó possui suas particularidades, geralmente, bastante voltadas à disponibilidade dos insumos necessários ao feitiço da tecnologia de escolha. No mercado europeu, houve destaque dos sistemas poliéster puro e poliéster/epóxi (híbrido). Nos Estados Unidos, os sistemas mais utilizados foram os híbridos, poliuretânicos e, em pequena porcentagem, as tecnologias acrílicas de maior custo. No Japão, houve destaque aos sistemas híbridos, poliuretânicos e acrílicos. Finalmente, no Brasil, as tintas em pó mais utilizadas são do tipo híbrido (interior) e poliéster/TGIC (exterior). O mercado para as tecnologias em pó vem crescendo, pois além do apelo ecológico, os consumidores encontram benefícios econômicos em seu uso (ALMEIDA, 2011; BUSATO, 2002b; CAMARGO, 2002; MISEV e LINDE, VAN DER, 1998).

1.3. A tinta em pó

Como para os sistemas líquidos, o tipo de polímero a constituir o filme final do revestimento é de suma importância às propriedades finais do mesmo. Deve-se também levar em conta, se o polímero, neste filme formado, permanece como um termoplástico na superfície, ou se ganha massa molecular, tornando-se um termofixo, por consequência das reações de reticulação sofridas no processo de cura.

Desta forma, segundo o tipo da resina utilizada, as tintas podem ser classificadas como: termoplásticas ou termorrígidas. As resinas utilizadas, para ambas as classes, são igualmente encontradas em tintas líquidas.

As tintas em pó termoplásticas, que não sofrerem transformação química durante a formação do filme, caracterizam-se como materiais de alto grau de cristalinidade e alta massa molecular. Por possuírem desvantagens conhecidas a muitas aplicações, como baixa resistência a solventes, alta temperatura de fusão e pequena aceitação de pigmentos, têm sido substituídas por tintas em pó termorrígidas, que conseguem contornar muitas dessas deficiências pela escolha de polímero, agente reticulante, aditivos e processo de reticulação adequados. As tintas em pó termoplásticas apresentam vantagens em relação às termorrígidas em certas aplicações onde suas características intrínsecas e funcionalidades são requeridas e tidas como vantagens (EARL, 1997).

Por prover características finais ao filme, tidas como superiores em muitas aplicações, as tintas em pó termorrígidas são muito utilizadas, caracterizando-se pela ocorrência de reações químicas irreversíveis durante sua cura, onde as macromoléculas, ao formarem novas ligações covalentes na matriz polimérica, passam de uma estrutura mais linear para uma estrutura tridimensional, infusível, com alta resistência a solventes e impactos mecânicos, excelente aderência, etc. São inicialmente termoplásticas (se não fossem, extrusão e formação do filme seriam impossíveis), de baixa massa molar, passando a uma estrutura complexa de alta massa molar durante a cura, devido à ocorrência de reações de reticulação (*crosslink*). Por serem constituídas de resinas de baixa massa molar a princípio, as tintas termorrígidas apresentam melhores propriedades de fluidez e molhabilidade do substrato. Consequentemente, ancoram melhor na superfície, provendo uma melhor

aderência do filme curado. Enquanto as tintas líquidas formam um filme líquido e volumetricamente fechado após a aplicação inicial, as tintas em pó formam uma camada de pó sobre o substrato. Essa camada, por ser composta de partículas sólidas pulverizadas, pode apresentar inclusões de ar na formação do filme durante o aquecimento a temperaturas acima do ponto de amolecimento da resina, sem o uso de desaerantes ou mesmo de um tempo adequado de cura para saída desse ar, imperfeições podem comprometer o aspecto final do filme (BAILEY, 1998; COATINGS, 1980).

A resina e o agente reticulante de escolha são os critérios preponderantes à definição das características finais do filme de tinta curada. Há também critérios secundários, que devem ser levados em conta, tais como: reatividade da resina, reologia do produto fundido, cor, brilho, durabilidade em exteriores, etc. (CAMARGO, 2002; LI *et al.*, 2016; MAFI *et al.*, 2008; OKADAA, YAMAGUCHI e TAKEDA, 1997).

Não só o tipo de tecnologia em pó moldará o desempenho do filme, mas também o tipo de aplicação a ser utilizada. Podem-se mencionar os métodos: (BAILEY, 1998): i) deposição eletrostática (*electrospraying*); ii) deposição por leito eletrostático, onde um campo eletrostático é gerado entre o objeto a ser pintado e as partículas do pó, orientando a deposição; e iii) deposição por leito fluidizado, que se dá com objeto pré-aquecido a temperaturas acima da temperatura de amolecimento da resina escolhida. As técnicas de deposição eletrostática são utilizadas para tecnologias termorrígidas, apresentam a vantagem de fornecer o controle da espessura da camada de tinta; já as de leito fluidizado normalmente são utilizadas para tecnologias termoplásticas. Os principais produtos pintados com tintas em pó têm sido móveis de aço tubular, perfis de alumínio, componentes exteriores de edifícios,

acessórios e componentes de automóveis, e a chamada “linha branca”, que se constitui nos eletrodomésticos em geral.

1.4. Resinas para tecnologia termorrígida em tinta em pó

No mercado de revestimentos, existe uma variedade ampla de polímeros e de agentes reticulantes, sendo, para muitos casos, possível se conseguir uma determinada propriedade visada e, ao mesmo tempo, atender à forma de aplicação e ao tipo de cura necessária à escolha feita.

Assim sendo, por ser o constituinte principal da tinta, sem o qual não seria possível formar o filme, as tintas em pó termorrígidas, geralmente, são nomeadas de acordo com a resina utilizada e pelas características que podem ser esperadas, que se resumem como segue (BRUN, 2009; CAMARGO, 2002):

- TINTAS RESINA EPÓXI: Pelo alto grau de reticulação que conferem ao filme curado, apresentam excelentes propriedades químicas e mecânicas. São sensíveis a degradação pela luz solar, sofrendo degradação e amarelecimento. Sua maior utilização se dá em componentes internos que demandam alta resistência térmica e industrialmente em peças precisem de barreira a ataques químicos ou à permeação de solventes.

- TINTAS SISTEMA HÍBRIDO POLIÉSTER/EPÓXI: Por terem os dois tipos de resinas em sua composição, proporcionam as vantagens de ambas e equilibram as respectivas desvantagens. Como exemplo, pode-se citar a resistência à degradação UV superior ao sistema epóxi. No entanto, não são indicadas para uso em substratos expostos ao intemperismo, embora sejam as mais utilizadas no mercado em geral.

- TINTAS RESINA POLIÉSTER (POLIÉSTER/TGIC): Por serem praticamente compostas de poliéster puro como polímero, beneficiam-se de sua elevada resistência ao intemperismo natural, pois não se degradam facilmente quando expostas aos raios solares. Aplicações típicas para tintas em pó sistema poliéster/TGIC incluem armação de janelas, móveis de jardim, eletrodomésticos, peças de automóveis, grades exteriores e componentes metálicos.
- TINTAS RESINA POLIURETANO: Propriedades muito semelhantes às tintas poliésteres. Como diferença principal, permitem a formação de acabamentos menos rugosos e de menor espessura quando comparadas às tintas poliésteres.
- TINTAS RESINA ACRÍLICA: Destinam-se à formação de acabamentos de desempenho superior, mas também trazem consigo um maior custo. Por este motivo, seu uso na indústria automobilística tem sido bastante investigado, pois permitem acabamentos de altíssimo brilho e grande durabilidade.

A Figura 1.1. ilustra a produção mundial de tinta em pó, para o ano de 2006, em função do tipo de resina base na sua composição.

Figura 1.1. Produção mundial de tinta em pó termorrígida em função do tipo de resina base para o ano de 2009 [Adaptado de (BRUN, 2009)].

1.5. Composição de tintas em pó termorrígidas

De modo geral, as tintas em pó para tecnologia termorrígida são misturas heterogêneas (como toda mistura de sólidos), estáveis à temperatura ambiente, e constituídas de: uma resina, um agente de cura, um catalisador (opcional), pigmentos (opcional, vernizes não usam) e aditivos. As composições mais usuais de tinta em pó constituem-se tipicamente de 50 a 65% de veículo (resina + agente de cura), 33 a 46% de pigmentos e cargas, e, finalmente, de 2 a 4 % de agentes nivelantes e outros aditivos (COATINGS, 1980).

1.5.1. Resinas

Para que a tinta em pó não compacte durante o armazenamento e mantenha suas características ideais de aplicação até seu uso, ela deve conter resinas que apresentem uma temperatura de transição vítrea (T_g) muito acima da temperatura ambiente, além de funcionalidade para reagir com o agente de cura. A Tabela 1.1 mostra comparativamente as propriedades das resinas mais comuns, servindo como guia à escolha da mais adequada para a aplicação final do revestimento. As tintas em pó, geralmente, têm a denominação comercial da resina utilizada.

Tabela 1.1. Propriedades das tintas em pó em função dos tipos de resinas (CAMARGO, 2002).

	EPÓXI	EPÓXI POLIÉSTER	POLIÉSTER TGIC	POLIURETANO	ACRÍLICO
DUREZA	E	MB	MB	B	B
FLEXIBILIDADE	E	E	E	E	R
DURABILIDADE EXTERIOR	R	R	E	E	E
RESISTÊNCIA À CORROSÃO	E	MB	MB	B	MB
RESISTÊNCIA QUÍMICA	E / MB	E / MB	MB	B	B

E - Excelente MB - Muito bom B - Bom R - Ruim

1.5.2. Agentes de cura

O agente de cura é quem regulará a densidade de ligações cruzadas e o tipo de estrutura polimérica final, com base na funcionalidade da resina utilizada. Em muitos casos, o brilho, a resistência mecânica, o alastramento, a resistência ao amarelecimento e a estabilidade do produto armazenado são fortemente influenciados pelo agente de cura (DRYLAC, 2001).

Dependendo-se da tecnologia termofixa de escolha, certos agentes de cura são mais utilizados no mercado, por proverem um desempenho adequado à aplicação visada. Resinas acrílicas com função hidroxila comumente são reticuladas com isocianatos bloqueados (ex. TDI), e as funcionalizadas com epóxi, com ácidos dibásicos sólidos (ácido adípico, ácido decanodióico, etc.). Para as resinas epóxi, os *crosslinkers* de escolha são: aminas, resinas fenólicas sólidas, anidridos e poliésteres carboxílicos; para resinas poliésteres hidroxifuncionais: isocianatos bloqueados; e para as carboxifuncionais: poliepóxidos sólidos como TGIC e as β -hidroxialquilaminas (HAA).

1.5.3 Pigmentos e cargas

Os pigmentos, quando presentes, determinam a cor da tinta e seu poder de cobertura. Na ausência de agentes pigmentantes, o revestimento não terá poder de cobertura, sendo denominado verniz. As cargas, ou aditivos minerais, são incorporadas com a intenção de se alterar características do filme seco, tais como: aspecto, brilho, flexibilidade, aderência, porosidade, estabilidade, custo final, etc. (CAMARGO, 2002).

Dos pigmentos inorgânicos utilizados no mercado, pode-se destacar: óxido de ferro, dióxido de titânio e negro de fumo; e entre os pigmentos orgânicos mais utilizados: ftalocianina, benzidina e benzimidazolona.

Os aditivos minerais mais utilizados em tinta em pó são: barita, calcita, dolomita, mica, talco, silicato de alumínio, etc.

1.5.4 Aditivos e agentes nivelantes

Algumas características das tintas em pó podem ser modificadas com a adição de quantidades diminutas de aditivos. Normalmente, visa-se modificar o aspecto final do filme curado (brilho, casca de laranja, etc.); mas, em alguns casos, pode-se proceder à adição dos mesmos para alterar características físico/químicas da tinta (temperatura de transição vítrea, tensão superficial, etc.). Categorizados como aditivos, há também os catalisadores de cura. Exemplos de aditivos para o processo de cura do sistema poliéster/epóxi são os catalisadores do tipo haleto de alquil/aryl amônio e agentes de eliminação de gases, como a benzoína (CAMARGO, 2002; EARL, 1997; JACOBS *et al.*, 1996)

Os agentes nivelantes, geralmente, são agentes de superfície do tipo poliméricos (de baixa miscibilidade na matriz polimérica principal), que quando em estufa, na fase fluída, migram para a superfície do filme em formação, promovendo a fluidez da tinta em pó ao alterar a tensão superficial desta fase. Proporcionam, assim, um melhor nivelamento final da superfície do filme, minimizando resultados indesejados, como o efeito “casca de laranja”.

1.6 Tinta em pó e reprodutibilidade dos resultados

Uma fórmula de qualidade assegurada de tinta em pó deve ser capaz de atender às exigências e especificações de determinada aplicação do mercado, de maneira segura, confiável e reprodutível. A padronização de métodos de ensaio e procedimentos de controle são mandatórios para que haja um rígido controle da qualidade final da tinta em pó fornecida ao mercado.

A exemplo disto, o alastramento adequado da tinta em durante a cura é dependente do comportamento reológico da tinta, para o qual são fatores: viscosidade, reatividade, funcionalidade, tensão superficial, concentração volumétrica dos pigmentos e velocidade de aquecimento durante a reação de reticulação (DULLAERT, STEEMAN e BOLKS, 2011).

De forma geral, é importante conhecer e correlacionar a composição de uma tinta com os parâmetros que afetam a qualidade da mesma. Assim, os parâmetros de processo controlados na indústria de tinta em pó, podem ser enquadrados da seguinte maneira (CAMARGO, 2002):

- a) Controle de qualidade na tinta: procedimentos analíticos, ensaios termodinâmicos e reológicos os quais tomam parâmetros que estabelecem correlação entre as características físicas e químicas da tinta em pó e as propriedades mecânicas do filme curado. Pode-se citar: reatividade, tempo de gel, estabilidade química e física, viscosidade, etc. Há também controle sobre o processo de feitura da tinta em pó, em sua extrusão, peneiramento e também, por fim, na avaliação instrumental e visual do filme curado, como amostra representante do desempenho final do lote produzido.
- b) Controle de qualidade na matéria-prima de fabricação da tinta em pó, como exemplo, alguns parâmetros importantes à resina de escolha: T_g , índice de

acidez, índice de hidroxila, distribuição de massa molar, viscosidade e cor da resina.

1.7. O sistema TGIC

O sistema TGIC, na verdade, é uma maneira de configurar um elevado percentual de poliéster ao sistema formador de filme. O TGIC possui alta funcionalidade, e com uma reduzida massa do mesmo, se consegue quantidade suficiente para um avanço ótimo da reação com o poliéster carboxilado e, assim, propriedades finais de aplicação satisfatórias. Desta forma, é possível se ter as vantagens de um filme de alto teor de poliéster (resistência ao intemperismo, nivelamento adequado, etc.) com excelentes propriedades mecânicas, necessárias a muitas aplicações. Deve-se também levar em conta que a composição, funcionalidade e massa molecular do poliéster são determinantes nas propriedades finais do filme curado, bem como proporção de TGIC utilizado (PVCS e VARIANTS, 2003).

1.8. Monômeros

A extensa gama de álcoois e ácidos disponíveis no mercado para a síntese de poliésteres carboxifuncionais – com potencial a agentes formadores de filme – permite se trabalhar com proporções e fórmulas de maneira a se obter as características visadas ao revestimento final.

Para a tecnologia TGIC, no Brasil, os monômeros devem ser escolhidos de maneira ao poliéster final apresentar T_g entre 50 e 80 °C (de preferência de 60 °C a 80 °C). Se a T_g for inferior a 50 °C, a resina poliéster pode vir a compactar quando em transporte ou estocagem, prejudicando a aplicação final da tinta. Para temperaturas

de T_g acima dos 80 °C, a resina poliéster perde poder de alastramento, além de dificultar a apropriada mistura dos demais componentes da tinta quando em extrusão (CAMARGO, 2002; GHERLONE, ROSSINI e STULA, 1998).

1.8.1. Ácidos

Há diversos ácidos utilizados para a síntese de poliésteres pela indústria. A Tabela 1.2 apresenta a estrutura química de alguns ácidos comumente utilizados nessas sínteses.

Tabela 1.2. Estrutura química dos ácidos usados na síntese de resinas poliésteres (CAMARGO, 2002).

ÁCIDO	ESTRUTURA QUÍMICA
* Ácido Isoftálico	
* Ácido Tereftálico	
* Ácido Adípico (ácido 1,6-hexanodióico)	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$
* Anidrido Maleico	
* Anidrido Trimelítico	

* nomenclatura comum reconhecida pela IUPAC

Os isômeros, ácido tereftálico (TPA) e ácido isoftálico (IPA), são utilizados por serem ácidos que dificultam a quebra das ligações ésteres por hidrólise (protegendo a longevidade do poliéster sintetizado), isto quando comparados ao ácido ortoftálico,

que também é isômero dos mesmos, mas tende a formar o anidrido correspondente. Tanto o TPA quanto o IPA necessitam de altas temperaturas para reagir, com a diferença de o TPA ser menos reativo e ter maior temperatura de fusão, apesar de conferir uma ligeira flexibilidade ao polímero frente ao IPA.

Ácidos de estrutura linear, ao serem incorporados às macromoléculas de poliéster, formam, obviamente, trechos lineares; o efeito destes trechos sobre as propriedades finais é percebido no aumento na flexibilidade do poliéster sintetizado. O ácido adípico bem como outros ácidos difuncionais de cadeia longa e linear (ácido octanodióico, ácido decanodióico, etc.) são bastante utilizados para este fim.

O anidrido maleico, por ser capaz de promover a polimerização por adição de Diels-Alder bem como por condensação nos grupamentos carboxílicos, se faz extremamente reativo no processo de polimerização; assim, por muitas vezes, é utilizado justamente por esta característica, conferindo reatividade ao processo de polimerização, ajudando a crescer a massa molecular do polímero com celeridade.

Finalmente, o anidrido trimelítico, por ter três grupamentos carboxílicos (molécula trifuncional) disponíveis à formação de um éster, confere mais ramificação ao polímero sintetizado, e, desta forma, acaba por prover ao mesmo, uma melhor resistência à umidade, estabilidade à luz e ao calor (CAMARGO, 2002).

1.8.2. Álcoois

A Tabela 1.3 sumariza a estrutura química de alguns álcoois usados na síntese de resinas poliésteres. Os álcoois mais comumente utilizados são o etilenoglicol (EG) e o neopentilglicol (NPG). Da mesma forma que com os ácidos, os álcoois influenciam as propriedades finais do poliéster formulado, podendo alterar características como flexibilidade, rigidez e dureza do filme formado, etc. (CAMARGO, 2002). A exemplo

disto, pode-se citar o NPG, como álcool que contribui para a longevidade do poliéster, por ter seu grupamento hidroxila impedido estericamente, atua, de certa forma, protegendo o éster ali formado de interações químicas que possam levar à hidrólise do mesmo.

Tabela 1.3. Estrutura química de álcoois usados na síntese de resinas poliésteres (CAMARGO, 2002).

ÁLCOOL	ESTRUTURA QUÍMICA
Neopentilglicol (2,2-dimetil-1,3-propanodiol)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$
Etilenoglicol (1,2-etanodiol)	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Hexanodiol (1,6-hexanodiol)	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$
Dietilenoglicol (β,β'-dihidroxi-dietil-éter)	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Ciclohexanodimetanol (1,4-(dietanol)ciclohexano)	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$
Metil propanodiol (2-metil-1,3-propanodiol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$
Propilenoglicol (1,2-propanodiol)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Trimetilolpropano (2,2-(dimetanol)butanol)	$\text{HO}-\text{CH}_2-\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\underset{\text{CH}_2-\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{OH}$

1.8.3. Monômeros e propriedades finais do poliéster

A tecnologia de tinta em pó termorrígida TGIC parte, na constituição da tinta, de poliésteres termoplásticos, sólidos e funcionalizados caboxilicamente ao término

de suas cadeias macromoleculares – esses poliésteres podem ser formulados com ácidos e bases ilustrados nas Tabelas 1.2 e 1.3, entre outros.

Os ácidos aromáticos, quando componentes desses poliésteres, tendem a aumentar a viscosidade e a T_g dos mesmos, acentuando suas características vítreas, tornando-os mais frágeis ao impacto e quebradiços. Já os ácidos alifáticos tendem a flexibilizar as macromoléculas que constituem, plastificando-as e reduzindo suas T_g e viscosidades (CHALMERS e MEIER, 2008).

Também se faz necessário, em muitos casos, aumentar a funcionalidade carboxílica da resina poliéster; visando-se ao filme curado uma estrutura mais densa em ligações covalentes, o que pode conferir melhor resistência a ataques químicos e um filme mais rígido (de maior massa molar) para determinadas aplicações. Para este aumento de funcionalidade, ácidos com mais de dois grupamentos carboxílicos por molécula, como ácidos trifuncionais; e poliálcoois com mais de dois grupamentos hidroxílicos, como trióis, podem ser usados à síntese do poliéster de uso. Quantidades diminutas de outros polióis e/ou poliácidos podem ser utilizadas para influenciar as características finais do filme curado de maneira a atender as especificações desejadas (CHALMERS e MEIER, 2008).

A terminação funcional do poliéster é determinada pela razão molar entre os grupamentos hidroxílicos dos álcoois contra a dos grupamentos carboxílicos dos ácidos usados na polimerização. Desta forma, poliésteres carboxifuncionais são sintetizados com excesso molar de grupamentos ácidos, enquanto os hidroxifuncionais são sintetizados com excesso molar de grupamentos hidroxílicos, conforme ilustrado pela Figura 1.2.

Figura 1.2. Esquema da reação de esterificação na síntese de resina poliéster hidroxifuncional (a) e carboxifuncional (b) (CAMARGO, 2002).

Como produto da reação de condensação, que serve ao crescimento molecular da resina poliéster, têm-se a água, que é removida continuamente do sistema de maneira a descolar o equilíbrio da reação à formação de produtos. Água residual não é desejável, por levar o produto final à hidrólise, e, conseqüentemente à fragmentação das cadeias construídas no processo de esterificação. A reação de esterificação não precisa se dar até o limite do possível teoricamente; massa molecular é construída até o ponto que se atinjam as propriedades desejadas do polímero. Para os poliésteres carboxifuncionais utilizados em tinta de tecnologia TGIC, uma quantidade de cadeias terminadas em grupamentos hidroxílicos se faz presente, o que é normal em teor reduzido, não afetando as características finais da tinta.

A maneira como o poliéster está funcionalizado determina que tipo de química deve ser utilizada como agente reticulante, em vista das propriedades finais, cinéticas de reação para as condições de cura, etc. Normalmente, para poliésteres carboxifuncionais, usam-se agentes reticulantes como: resinas epóxi crescidas com bisfenol-A, configurando o sistema chamado de híbrido; e epóxi alifático, a exemplo do triglicidilisocianurato, configurando o sistema TGIC. Resinas poliésteres funcionalizadas por terminações hidroxílicas, geralmente, são utilizadas com agentes reticulantes funcionalizados com grupamentos isocianatos, ou com grupamentos amínicos (LEHMANN, 1998).

Para tinta em pó, os poliésteres de uso como agentes formadores de filme em tecnologias termorrígidas não devem apresentar funcionalidade maior do que 2, pois estes resultam num filme curado com pobres propriedades como revestimento, em vista do diminuto grau de reticulação desenvolvido na cura. Para funcionalidades maiores que 3, a síntese do poliéster torna-se mais difícil em seu processo, além também de trazer reveses ao filme final curado. A alta funcionalidade, frequentemente, aumentará a resistência química e a dureza final do filme curado; enquanto poliésteres menos funcionalizados – dependendo da extensão de suas funcionalidades – podem oferecer uma flexibilidade ao sistema, mantendo ainda, uma resistência química que atenda ao que se necessita do substrato revestido (JACOBS *et al.*, 1996; MAETENS, 2007).

1.8.4. O agente reticulante: TGIC

O triglicidilisocianurato (TGIC), cuja estrutura está apresentada na Figura 1.3, é um agente de cura trifuncional muito importante às tintas em pó, por permitir elevada reticulação do sistema carboxifuncional com altos percentuais de poliéster. A alta estabilidade do anel heterocíclico do TGIC torna o produto final altamente resistente ao intemperismo – que soma as ações de radiação ultravioleta e umidade –, acrescendo à resistência natural da resina poliéster ao mesmo (MISEV e LINDE, VAN DER, 1998).

Figura 1.3. Estrutura química do triglicidilisocianurato (TGIC).

O TGIC apresenta isomeria espacial por possuir três centros quirais, se mostra, nos produtos adquiridos comercialmente, na mistura de seus diastereoisômeros (alfa e beta) racêmicos na proporção de 75:25 (partes em massa ou molar de alfa e beta), essas estruturas se ilustram nas Figuras 1.4 e 1.5. A forma alfa tem ponto de fusão de 94 a 102 °C, e a forma beta de 149 a 153 °C (VARGHA, 2007).

Figura 1.4. Beta-TGIC em seu par enantiomérico: RRR (esquerda) e SSS (direita) [Adaptado de (VARGHA, 2007)].

Figura 1.5. Alfa-TGIC em seu par enantiomérico: RRS (esquerda) e SSR (direita) [Adaptado de (VARGHA, 2007)].

Embora a forma beta tenha maior reatividade com grupos carboxílicos do que a fórmula alfa, na tinta em pó, esta reatividade é inversa, com maior velocidade de reação da forma alfa; isto porque a solubilidade desta última no poliéster é maior, para a temperatura que se passa a reação de cura. Alguns problemas de brilho e transparência de revestimentos podem ser atribuídos a variações nas proporções das duas formas no TGIC de utilização, já que as solubilidades e velocidades de reação diferem; no entanto, para o fosqueamento estudado neste trabalho, esta hipótese foi desconsiderada, haja visto o uso do mesmo lote de TGIC e a reprodutibilidade dos resultados observados (CAMARGO, 2002).

Durante o processo de cura e ganho de massa molecular que se passa numa tecnologia TGIC em estufa, a reação principal a causar ganho de massa molecular é a descrita pela Figura 1.6 (DRYLAC, 2001; OKADAA, YAMAGUCHI e TAKEDA, 1997).

Figura 1.6. Reação de reticulação que ocorre no processo de cura em estufa na formação do filme (MADBOULY, SERAG ELDIN e MANSOUR, 2007).

A tecnologia TGIC não necessita de catalisadores à apropriada formação do filme nas condições utilizadas pelo mercado à sua cura em estufa, algo já necessários em sistemas híbridos, devido à menor reatividade do epóxi aromático de cadeia longa. O sistema TGIC, quando comparado ao sistema híbrido, apresenta superior desempenho frente ao amarelamento e ao intemperismo em condições usuais de aplicação; no entanto, apresenta-se inferior em termos de resistência química. A tecnologia TGIC traz um ótimo nivelamento do filme curado aliado a propriedades mecânicas bastantes satisfatórias ao que se propõe seu uso, normalmente (OKADAA, YAMAGUCHI e TAKEDA, 1997; PVCS e VARIANTS, 2003).

1.9. Fosqueamento em tintas

Como o presente estudo propõe-se a avaliar o acidental fosqueamento em misturas de tintas produzidas com lotes diferentes de resinas, os quais compartilham o mesmo processo e a mesma fórmula; é interessante entender o que há atualmente em termos de fosqueamento para tecnologias em pó, e como isso se conecta à formação da camada superior do filme, às etapas de sua cura e às propriedades da resina que o compõe. Parte-se do conceito que o fosqueamento, percebido a olho nu ou por avaliação instrumental, se dá pelo espalhamento da luz em microestruturas superficiais, apesar do aspecto nivelado dos filmes aplicados (LEE *et al.*, 2003).

1.9.1 Técnicas de fosqueamento

Diversas técnicas são conhecidas por produzirem revestimentos de baixo brilho, essas técnicas podem ser divididas em três grandes categorias (GUNDE, KUNAVAR e EKADA, 2006; LEE *et al.*, 2003):

1.9.1.1 Partículas insolúveis

Esta técnica é bastante usada em tecnologias líquidas e caracteriza-se pelo fosqueamento final devido à presença de partículas insolúveis no sistema. Durante o processo de secagem, a perda de solventes e o processo de condensação resultam em um enrugamento considerável do filme revestidor. Consequentemente, uma camada microtexturizada difusora de luz é formada. Esta técnica é menos eficaz em revestimentos que sofrem pouco enrugamento na formação do filme, tais como: revestimentos em pó e alguns tipos de sistemas UV onde a produção de superfícies de baixo brilho e foscas não é direta.

Uma variação desta tática se dá pela adição de um agente ceroso que demonstra diferente ou limitada compatibilidade/solubilidade com a resina base, o que acaba por prover uma superfície final menos nivelada a partir da migração irregular do mesmo à superfície. Estes dois tipos de partículas insolúveis podem ser adicionados em conjunto ao sistema para reduzir ainda mais o nivelamento do filme final. Um exemplo de aumento de rugosidade pode ser visto pela Figura 1.7, onde a rugosidade superficial foi impactada pela presença de uma cera em conjunto a um material particulado na matriz polimérica da tinta.

Figura 1.7. Imagem de microscopia eletrônica de varredura para superfície mais rugosa (a) frente a uma superfície menos rugosa (b), o aumento da rugosidade se deu pela entrada de aditivos incompatíveis frente à resina base (GUNDE, KUNAVÉR e EKADA, 2006).

1.9.1.2 Blenda seca

A mistura de duas tintas em pó com diferentes solubilidades entre si, ou que apresentem diferentes reatividades no sistema de cura a ser submetido à reação em estufa, sabidamente contribui à redução da homogeneidade superficial do filme curado e, assim, à redução do brilho. Este método assume que a heterogeneidade do sistema leva à formação de microestruturas na superfície do mesmo, isso se dá por uma construção morfológica que se comporta como duas fases distintas na formação da estrutura final do revestimento; a Figura 1.8 ilustra alguns casos onde resinas em

mistura se comportam de maneiras diferenciadas, a depender da natureza das partes e das proporções.

Figura 1.8. Microfotografias ópticas de misturas de diferentes resinas em diferentes proporções e como isso impacta a superfície final (LEE *et al.*, 2003).

A desvantagem do método de blenda seca é que é necessária a extrusão e separação das tintas em sistemas singulares para que então se possa misturá-los na aplicação final. Esta abordagem torna o processo ineficiente e de difícil controle do brilho final da peça.

1.9.1.3 Agentes fosqueantes

A adição de agentes fosqueantes, que tem a capacidade de interferir com o mecanismo de cura do sistema, leva a uma evolução morfológica diferenciada do perfil da tinta em muitos casos, essa evolução diferenciada (dependendo da intervenção) muitas vezes se reflete na evolução morfológica de um perfil mais rugoso, que configura uma superfície menos brilhante. A Figura 1.9 ilustra por microfotografia óptica um mesmo sistema utilizando-se de diferentes agentes de cura, e o impacto disto no nivelamento final do filme.

Figura 1.9. Microfotografias ópticas de filmes curados para o mesmo sistema de tinta em pó, apenas variando-se a natureza do agente de cura (LEE *et al.*, 2003).

1.9.2 Cura, nivelamento e rugosidade superficial

O comportamento de formação do filme durante o processo de cura, como ilustrado pela Figura 1.10, pode ser dividido em três estágios: primeiramente, a viscosidade do revestimento aumenta com o início do comportamento fluido da mesma (seja pela T_g ou pela fusão); em seguida, a tinta começa a fluir e a viscosidade decresce; finalmente, a partir de certo avanço na reação de cura, a viscosidade da tinta

começa a aumentar de maneira exponencial refletindo o aumento da massa molecular pela reação de *crosslink*.

Figura 1.10. Comportamento de formação do filme durante o processo de cura [Adaptado de (LI *et al.*, 2016)].

A propriedade de nivelamento/alastramento de um filme revestidor se diferencia da rugosidade do mesmo. O nivelamento (ou alastramento) é uma medida de quanto o filme formado apresenta o fenômeno conhecido como “casca de laranja”, e é determinado pelo comportamento reológico da tinta no segundo e no terceiro estágios de cura em estufa (COATINGS, 1980; LI *et al.*, 2016). O grau de nivelamento se dará pela competição entre o alastramento do filme e a formação da rede de reticulação, o que acaba por ocorrer concomitantemente num período do processo de formação do filme (GUBBELS *et al.*, 2014). A Figura 1.11 mostra dois filmes com elevado brilho; no entanto, com diferentes graus de nivelamento.

Figura 1.11. Filmes de elevado brilho com distintos graus de nivelamento final, há maior efeito casca de laranja para o revestimento da direita (LI *et al.*, 2016).

O efeito casca de laranja é resultante do histórico de formação do filme, e para entendê-lo, se faz necessário compreender por quais etapas a tinta em pó passa durante o processo de formação do revestimento por sua cura em estufa. Primeiramente, com o aumento da temperatura da tinta há a liquefação e coalescência das partículas, com isto o filme é formado e segue se nivelando; finalmente, com certo avanço da reação de cura, há a formação da fina microcamada superficial, que rege a rugosidade do filme, e por sua vez, a propriedade de brilho. A Figura 1.12 ilustra este processo.

É sabido que os fatores que governam a liquefação e a coalescência numa dada temperatura são: a temperatura de fusão da resina, a viscosidade da tinta fluida e o tamanho dos grânulos da tinta em pó – enquanto os fatores influenciando o nivelamento e espalhamento do filme são: a viscosidade de fusão da resina, a tensão superficial do sistema e a espessura do filme. Liquefação, coalescência e nivelamento do filme são os fatores determinantes para o efeito casca de laranja. No entanto, os fatores gerando a microcamada superficial, especialmente para superfícies enrugadas e foscas, não foram ainda investigados em detalhe.

Figura 1.12. Esquemática do processo de formação do filme durante a cura [Adaptado de (LEE *et al.*, 1999)].

(LEE *et al.*, 1999) avaliaram como a microestrutura se forma durante o processo de cura do filme, a topografia da superfície foi determinada por escaneamento a laser utilizando microscópio confocal. Notou-se que antes da fusão e espalhamento da tinta, a superfície estava muito rugosa, como de se esperar. Após estes eventos, a superfície

tornara-se perfeitamente nivelada, e então, subsequentemente, a superfície começa a ganhar rugosidade, conforme o processo de cura avançava. A Figura 1.13 ilustra como a rugosidade se comportou em relação ao avanço da reação de cura.

Figura 1.13. Rugosidade superficial do filme em relação ao avanço da reação de cura, adaptado de (LEE *et al.*, 1999).

Concluiu-se que o processo de formação da microestrutura superficial é dependente das propriedades do sistema (formulação, reação e mecanismo de formação da microestrutura), além de ser independente da temperatura de cura. A partir de um certo grau de conversão da reação de cura, rugosidade começa a evoluir até seu valor máximo, que se dá no ponto de gel do sistema, não aumentando mais

depois deste evento (perda da fluidez). Apesar de o valor da rugosidade não aumentar mais após o ponto de gel, a microestrutura superficial continua a ganhar complexidade após este. Finalmente, fatores gerais como viscosidade mínima da tinta e sua taxa de alastramento parecem pouco afetar a formação da microestrutura, e consequentemente, o valor da rugosidade final do filme e seu brilho.

1.10. Técnicas de caracterização

1.10.1. Estudo termoanalítico das resinas e tintas

A análise térmica abrange um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância e/ou seus produtos de reação é submetida a uma programação controlada de temperatura, sob uma atmosfera especificada (GIOLITO e IONASHIRO, 1988).

Dentre as propriedades físicas investigadas a partir da análise térmica encontram-se: massa, temperatura, fluxo de calor, dimensões, resistência mecânica e propriedades acústicas, ópticas, elétricas, magnéticas etc. Dessa forma, a análise térmica é aplicada nos mais diferentes tipos de materiais e nas mais diversas áreas, para desenvolver vários tipos de estudos. No entanto, o uso de uma única técnica de análise térmica pode não fornecer informações suficientes para a completa caracterização dos materiais em estudo, e frequentemente exige a associação de duas ou mais técnicas de análise térmica ou ainda a utilização de outras técnicas físico-químicas e analíticas para auxiliar na interpretação dos resultados. Esta associação de técnicas é denominada estudo termoanalítico.

No presente trabalho, para estudo do fenômeno de fosqueamento das tintas TGIC, foram empregadas a **Termogravimetria (TG)**, a **Análise Térmica Diferencial (DTA)** e a **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**. Os resultados obtidos por TG e DSC foram associados também aos de **Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**, de **Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)** e a **Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**.

1.10.1.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)

A Termogravimetria (TG) é definida como a medida da variação da massa da amostra (perda ou ganho) enquanto a mesma é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO e IONASHIRO, 1988). Desta forma, a técnica permite verificar a ocorrência de transformações físicas e químicas que ocorrem, de acordo com a programação de temperatura, envolvendo variações de massa. Estas transformações incluem: reações químicas que envolvem a eliminação de gases, reação da amostra com atmosfera (redução, oxidação, carbonatação), desidratação, sublimação, vaporização e adsorção/dessorção.

As medidas são realizadas numa termobalança, que consiste na associação de uma balança analítica de alta precisão a um forno, permitindo mudanças nas condições de aquecimento, atmosfera e massa de amostra.

A partir do registro da massa em função da temperatura ou tempo, obtém-se a curva termogravimétrica (curva TG). A Figura 1.14 ilustra uma curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica, que ocorre em uma única etapa. Observa-se entre **a** e **b** um patamar em que a massa mantém-se constante, indicando que a substância é termicamente estável neste intervalo de temperatura. No ponto **b**, em que a temperatura é igual a T_i , ocorre o início da liberação do volátil Z, com

consequente perda de massa. No ponto **c** (T_f) este processo é finalizado e o composto Y é completamente formado. Como as temperaturas T_i e T_f são mais difíceis de serem determinadas, na prática, utilizam-se as temperaturas T_{onset} e T_{endset} , que representam o início e fim extrapolado do evento, respectivamente. A variação de massa entre o patamar inicial e final (Δm) indica o percentual estequiométrico de perda de massa ocorrido pela conversão de X em Y. Porém, deve-se considerar que na T_{onset} a perda de massa já se iniciou e na T_{endset} a perda de massa ainda não se completou.

Figura 1.14. Curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica em uma única etapa (MACHADO e MATOS, 2004).

Para uma avaliação mais apurada, deve-se avaliar a curva DTG. A curva DTG (ilustrada na Figura 1.15) consiste na obtenção da derivada primeira da curva TG, ela permite uma melhor visualização dos resultados obtidos. Na curva DTG, o degrau **bc** da Figura 1.14 é substituído pelo pico **bcd**, onde **b** corresponde à T_i e **d** à T_f . A área do pico é proporcional a Δm . Quando a massa não varia (patamar de massa constante na curva TG) a derivada dm/dT é nula, como observado nos trechos **ab** e **de** da Figura 1.15. O ponto mínimo da curva DTG (ponto de inflexão da mesma) ocorre na T_{pico} e indica a temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente. Fica mais fácil

de se entender que a perda de massa se inicia quando dm/dT deixou de ser zero (ponto **b**), e finaliza quando dm/dT volta a ser zero (ponto **d**).

Figura 1.15. Curvas TG (linha tracejada) e DTG (linha cheia) da curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre em uma única etapa (MACHADO e MATOS, 2004).

A Figura 1.16 apresenta as curvas TG/DTG obtidas para uma amostra de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, que usualmente é empregada como padrão de verificação intermediária da termobalança para medidas termogravimétricas. São verificadas três etapas de perda de massa bem definidas, que correspondem, respectivamente, à eliminação de H_2O , CO e CO_2 . Os percentuais de perda de massa obtidos experimentalmente são comparados aos valores percentuais calculados estequiometricamente a partir da espécie em questão ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$).

EQUAÇÕES DAS REAÇÕES

Figura 1.16. Curvas TG (linha cheia) e DTG (linha tracejada) da curva TG de uma reação de decomposição térmica que ocorre em três etapas (Fonte: Autor).

Além de fornecerem o perfil de variação de massa em relação à temperatura, as curvas TG também podem ser utilizadas para o estudo cinético da degradação térmica de materiais, por meio de métodos isotérmicos (temperatura constante) ou dinâmicos [curvas obtidas em diferentes razões de aquecimento (β)]. Os parâmetros cinéticos fornecem informações a respeito da estabilidade térmica das substâncias analisadas, permitindo, em alguns casos, a previsão dos tempos de reação.

1.10.1.2. Análise térmica diferencial (DTA)

A DTA é a técnica pela qual a diferença de temperatura (ΔT) entre a substância e o material de referência (termicamente estável) é medida em função da temperatura da referência (forno), enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura (TURI, 1981). A Figura 1.17 ilustra o esquema de células DTAs clássica (a) e moderna (b). Em (a) os sensores de temperatura estão em contato direto com a amostra e material de referência, apesar da maior exatidão na medida leva a desvantagem da possibilidade de interação com a amostra. Em (b) os porta amostra repousam diretamente sobre os sensores e minimizam a possibilidade de interação entre o sensor e a amostra.

Figura 1.17. Esquemas de células DTA: a) antiga e b) moderna (ARAÚJO, MATOS e MERCURI, 2009).

A Figura 1.18 (a) e (b) ilustram as variações de temperatura de uma amostra hipotética e de um material de referência numa célula DTA. O resultado é devido às

transições entálpicas ou reações que envolvem absorção ou liberação de calor, respectivamente, conhecidas como endotérmicas ou exotérmicas.

A Figura 1.18 (a) ilustra a variação de temperatura em função do tempo, onde a linha estritamente reta representa o resultado do aquecimento do material de referência que é termicamente estável e, de maneira geral, corresponde à elevação de temperatura da fonte de aquecimento, T_R (temperatura da referência) ou T_F (temperatura do forno). A outra linha, tracejada, corresponde ao processo de aquecimento da amostra expressa por T_A (temperatura da amostra) em função do tempo. O desnível de T_A em relação a T_R indica, nesse caso hipotético, a fusão da amostra. Durante o processo de fusão a T_A é mantida constante e ao final do processo T_A volta a se elevar e num determinado tempo apresentará a mesma razão de aquecimento (β) do material de referência ou da fonte de aquecimento. O desnível de T_A e seu retorno à β do material de referência gera uma área que é diretamente proporcional ao ΔH de fusão da amostra.

Figura 1.18. Variação de temperatura durante a fusão: (a) curvas de aquecimento de uma amostra hipotética e de um material de referência; (b) Curva DTA gerada a partir de curvas obtidas em (a) (ARAÚJO, MATOS e MERCURI, 2009).

A Figura 1.18 (b) ilustra a curva DTA, que expressa ΔT ($T_A - T_R$) em função da T_R . A linha pontilhada representa o zero diferencial (linha base), enquanto a linha cheia corresponde à curva de aquecimento da amostra em relação ao material de referência. O desnível observado na linha de T_A em (a) é devido ao evento endotérmico, processo de fusão, nesse caso hipotético. Já na curva DTA em (b) esse desnível corresponde ao pico descendente e a área desse pico é diretamente proporcional ao ΔH de fusão da amostra. Como já mencionado no item anterior, a curva DTA representa os registros de ΔT em função da temperatura (T) ou do tempo (t), de modo que os eventos são apresentados na forma de picos. Os picos ascendentes caracterizam os eventos exotérmicos, enquanto os descendentes, os endotérmicos.

A análise térmica diferencial é uma técnica simples e juntamente com a TG/DTG e a DSC, é a mais largamente utilizada entre as técnicas de análise térmica. As áreas sob os picos (endo ou exotérmicos) estão relacionadas com as energias (mudanças entálpicas) envolvidas nas reações químicas ocorridas durante o ensaio térmico. As alterações de temperatura da amostra são decorrentes de transformações de fase, reações no estado sólido, decomposições, reações de superfície com certos gases e transições de segunda ordem. O material de referência deve ter as seguintes características: ser inerte e não sofrer eventos endo ou exotérmicos na faixa de temperatura empregada; não deve reagir com a amostra, suporte de amostra ou com o termopar; a condutividade térmica e a capacidade de aquecimento devem ser similar a da amostra.

1.10.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é definida como a técnica na qual a diferença de energia entre a amostra e um material referência é medida em função da temperatura, enquanto ambos são submetidos a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO e IONASHIRO, 1988).

A Figura 1.19 apresenta um esquema de uma célula DSC do tipo fluxo de calor. Neste tipo de DSC, amostra e referência são inseridas em cápsulas idênticas e posicionadas sobre um sensor, dentro do forno.

Figura 1.19. Esquema de célula DSC do tipo fluxo de calor (Fonte: Autor).

A programação de temperatura estabelecida provoca a ocorrência de transformações físicas e químicas na amostra. Estas transformações podem ser de natureza endotérmica, como por exemplo, fusão, vaporização, sublimação, desidratação etc., ou exotérmicas, como cristalização, condensação e combustão. Como o material de referência é termicamente inerte ou estável termicamente, durante a ocorrência de tais transformações a diferença $T_{\text{amostra}} - T_{\text{referência}}$ será positiva ($\Delta T >$

0) para eventos exotérmicos e negativa ($\Delta T < 0$) para eventos endotérmicos. A diferença de temperatura provoca um fluxo de calor da amostra para o disco no primeiro caso, e do disco para a amostra no segundo caso.

Na curva DSC os eventos que ocorrem com variação de entalpia (transições de primeira ordem) são representados por picos ascendentes ou descendentes. A representação é convencionada para o sentido endo/exotérmico, conforme ilustrado na Figura 1.20.

Também são observadas as chamadas transições de segunda ordem, caracterizadas pela variação da capacidade calorífica (C_p). Um exemplo característico da ocorrência deste tipo de evento é a transição vítrea (T_g), na qual os segmentos de uma cadeia polimérica passam de um estado vítreo mais ordenado, para um estado menos ordenado e flexível. As transições de segunda ordem são verificadas na curva DSC por uma alteração na linha base (Figura 1.20), no sentido endotérmico (CHALMERS e MEIER, 2008; MACHADO e MATOS, 2004).

Figura 1.20. Curva DSC hipotética (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2 Algumas transições dos polímeros que modificam as curvas DSC

1.10.2.1 Transição vítrea (T_g)

O início do movimento nos segmentos de cadeia polimérica marca a temperatura de transição vítrea. Passa-se de um estado mais ordenado (vítreo) para um estado de "borracha" (mais flexível e menos ordenado). Este processo, por ser acompanhado de uma mudança na capacidade calorífica do material, caracteriza-se como uma mudança de segunda ordem. Através das normas ASTM E 1356 e ASTM D 3418 pode-se determinar corretamente, por DSC, a T_g de um polímero. A Figura 1.21 ilustra a forma correta de se interpretar a curva. Os pontos "a" e "e" correspondem, respectivamente, ao início e fim do evento de variação de calor específico da amostra. No entanto, a transição vítrea é caracterizada pela faixa de temperatura entre os pontos "b" (T_{onset}) e "d" (T_{endset}). Quando apenas uma temperatura é citada como T_g , normalmente se refere ao ponto mediano "c" ($\frac{1}{2} \Delta C_p$) (MACHADO e MATOS, 2004; SAMPLE *et al.*, [S.d.]).

Figura 1.21. Determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) (MACHADO e MATOS, 2004).

O ganho de fluidez – como uma “aparente fusão” –, que se associa à transição vítrea, é resultante da relação molecular, aparecendo, geralmente, como uma transição endotérmica ao final desta transição. A T_g deve ser determinada no segundo aquecimento para uma amostra, e não no primeiro, isto porque a história entálpica do material (tensões acumuladas por processamento, etc.) tende a afetar o evento em um primeiro aquecimento, o que não se observa para um segundo aquecimento. A Figura 1.22 mostra curvas DSC de amostras de PET antes e após tratamento térmico a 65 °C por períodos de tempo de 0 a 24 horas. Quanto maior o tempo de permanência na temperatura, maior é o pico de relaxação. O fenômeno é irreversível e o pico desaparece na curva DSC do segundo aquecimento da mesma amostra (MACHADO e MATOS, 2004).

Figura 1.22. Curvas DSC com influência do tratamento térmico prévio sobre a T_g de PET [Adaptado de (METTLER TOLEDO, 2008)].

A temperatura de transição vítrea é uma característica muito vinculada à natureza do material de estudo e pode ser uma importante ferramenta à identificação de matérias poliméricas. Assim, é possível, por exemplo, identificar-se amostras

desconhecidas de polímeros a partir da comparação da T_g com um banco de dados. É possível, também, estimar-se o comportamento de blends poliméricos e a miscibilidade dos polímeros nela contidos, conforme ilustra a Figura 1.23. Nela, as curvas representam diversos tipos de interações possíveis numa blenda de dois polímeros A e B. A temperatura de transição vítrea de uma mistura perfeitamente miscível entre eles é intermediária às respectivas T_g individuais dos mesmos. No entanto, diferentes relações de miscibilidade proverão diferentes curvas DSC, uma mistura imiscível apresentará duas transições vítreas nas mesmas temperaturas que os componentes isolados, já as parcialmente miscíveis apresentarão duas transições em temperaturas intermediárias (MACHADO e MATOS, 2004)

Figura 1.23. Curvas DSC com comportamento térmico de misturas poliméricas (MACHADO e MATOS, 2004).

A técnica de análise térmica por calorimetria exploratória diferencial com temperatura modulada (MTDSC) pode ser muito útil em alguns casos, como no que ilustra a Figura 1.24 para uma mistura polimérica de ABS/PET na região da transição vítrea. Os dois polímeros, não sendo completamente miscíveis, deveriam prover duas transições vítreas para uma curva DSC padrão. Entretanto, para a curva DSC padrão

(fluxo total de calor), a T_g do ABS é ofuscada pela evento de cristalização a partir de amostra fria do PET. Para se separar os eventos respectivos, o ideal é fazer uso da técnica MTDSC, que é capaz de revelar os eventos sobrepostos ao separar o fluxo total de calor em componentes reversíveis (T_g) e não-reversíveis (cristalização a partir de uma amostra fria) (LAYE *et al.*, 2002; MACHADO e MATOS, 2004).

Figura 1.24. Identificação de componentes de mistura polimérica por MT-DSC (MACHADO e MATOS, 2004).

Um polímero termoplástico, ao ganhar reagir covalentemente de maneira a se tornar um termorrígido, tem sua T_g alterada à luz do grau de conversão de sua reticulação. O aumento da densidade de ligações (*crosslinking*) reduz a mobilidade das cadeias e, por consequência, aumenta a temperatura observada para o evento de transição vítrea. Na curva DSC, também se observa redução na intensidade do

sinal desta transição, conforme ilustra a Figura 1.25 (MACHADO e MATOS, 2004; METTLER TOLEDO, 2008, p. 19).

Figura 1.25. Curvas DSC ilustrando a T_g de misturas de resinas acrílica e melamínica parcialmente curadas a diferentes temperaturas (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2.2 Capacidade calorífica de materiais

Por definição, o calor específico, c , é o valor que quantifica a energia térmica necessária para elevar de um grau Kelvin (ou °C) a temperatura de um grama do material (cal/°C g). Sendo uma característica intensiva do material, pode ser expresso para um mol da substância (J/mol K). A capacidade calorífica à pressão constante, C_p , é uma propriedade termodinâmica extensiva do material, que expressa a relação entre a quantidade de calor recebida por um corpo e a respectiva variação de temperatura. Basicamente, é o produto do calor específico pela massa da amostra ($C_p = c m$), expresso em J/K (ou cal/°C). A norma ASTM E 1269-01 permite determinar C_p ao comparar níveis de potência obtidos de diversas curvas com cápsula vazia, cápsula

com amostra e cápsula com material padrão (índio metálico, safira, α -alumina, etc.), sempre empregando cápsula vazia como referência das curvas obtidas por DSC. O deslocamento vertical (eixo Y) entre as curvas, em uma mesma temperatura, é proporcional à capacidade calorífica à pressão constante (C_p). Na Figura 1.26, mediu-se o calor específico da amostra (PET) e do padrão (α -alumina) a 60, 70, 90 e 100 °C. Pode-se observar que a C_p apresentou aumento da ordem de 0,1 cal/°C g após a transição vítrea; indo de 0,332 cal/°C g quando a 60 °C para 0,432 cal/°C g quando a 90 °C (MACHADO e MATOS, 2004; METTLER TOLEDO, 2008).

Figura 1.26. Curvas DSC para determinação da C_p de PET, antes e após a transição vítrea (MACHADO e MATOS, 2004).

O grande desvio na linha base, entre a amostra e a referência – no início das curvas DSC –, é oriundo da diferença de C_p entre ambas. Os fatores que influenciam esta variação são: a razão de aquecimento e a massa do material empregado como amostra de referência. Além de influir no desvio da linha base, a razão de aquecimento

interfere, também, de maneira proporcional, na sensibilidade de detecção da T_g , como pode ser visto na Figura 1.27. Assim sendo, quanto mais alta a taxa de aquecimento, maior é o sinal associado à transição vítrea. O delta de massa entre a amostra e a referência, influencia na posição da linha base, apenas; não interferindo no sinal da T_g , como ilustra a Figura 1.28. A variação inicial de C_p pode ser reduzida pelo aumento da massa da cápsula de referência, por exemplo, colocando-se duas tampas ou outra substância termicamente inerte na referência (MACHADO e MATOS, 2004; THOMAS, 2001).

Figura 1.27. Efeito da taxa de aquecimento sobre o desvio da linha base e sobre a T_g (MACHADO e MATOS, 2004).

Figura 1.28. Efeito da massa de referência no desvio da linha base. [Adaptado de (THOMAS, 2010)].

Não só as transições de segunda ordem podem apresentar variação de C_p , mas também as transições de primeira ordem também o podem. Na Figura 1.29 é ilustrado a curva DSC de um oligômero uretano acrilado, e a respectiva influência da capacidade calorífica no desvio da linha base, fenômeno que pode vir a dificultar o cálculo da área de pico correspondente (MACHADO e MATOS, 2004; TURI, 1981).

Figura 1.29. Variação de capacidade calorífica durante a cura de resina termorrígida – linha base senoidal para cálculo da área do pico (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2.3 Fusão e Cristalização

1.10.2.3.1 Fusão

A fusão é uma característica dos polímeros semicristalinos, sendo uma transição de primeira ordem. Ocorre sempre em uma mesma faixa de temperatura, pois é reflexo da distribuição e magnitude das regiões cristalinas presentes na massa polimérica. No ponto em que toda cristalinidade desaparece por completo é configurada a temperatura de fusão do polímero, e é correspondente (de maneira aproximada) ao máximo do pico de fusão na curva DSC. Através da integral da área do pico e da massa de ensaio, pode-se determinar o calor de fusão do material. A maneira como os polímeros se comportam mediante à fusão, é de grande importância para os destinos finais aos quais são submetidos (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2.3.2 Cristalização

De grande importância é o fenômeno de cristalização, pois além de permitir o estudo teórico da morfologia do polímero, é fator fundamental à fabricação de plásticos, tais como à extrusão e fiação de polímeros fundidos. Posto isto, a cristalização afeta a densidade, a cristalinidade e, conseqüente, as propriedades mecânicas, térmicas e ópticas do polímero. Termicamente, a cristalização polimérica é acompanhada da liberação de calor latente, gerando um pico exotérmico bem definido na curva DSC. A cristalização a partir do fundido é influenciada por alguns fatores importantes, passíveis de estudo por DSC, como: massa molar do polímero e taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Normalmente, a taxa de cristalização do polímero é inversamente proporcional à massa molar do polímero. O grau de super-resfriamento (*supercooling*), exprimido pela diferença de 1 a 50 $^{\circ}\text{C}$ entre as temperaturas *onset* de fusão e cristalização, é diretamente proporcional à taxa de resfriamento.

Através das normas ASTM D 3417 e D 3418 pode-se determinar o calor de fusão e cristalização em polímeros, a Figura 1.30 ilustra estes eventos em curvas de DSC. Sendo eventos correlatos, a fusão e a cristalização devem prover áreas cujas integrais calculadas resultem no mesmo valor, mas a diferença entre os mesmos, pode chegar a 20 %, dependendo do grau de *supercooling*.

O rápido resfriamento de um polímero pode vir a impedir o fenômeno de cristalização devido à celeridade do mesmo. Se assim ocorrer, haverá um número grande de núcleos cristalinos na amostra, porém, a evolução destes núcleos terá sido desprezível; isto será ainda mais acentuado se o resfriamento tiver ocorrido abaixo da temperatura de transição vítrea, onde cessa-se a mobilidade macromolecular. No aquecimento posterior desta amostra, os núcleos cristalinos sofrem crescimento

acelerado, resultando em uma abrupto processo de recristalização, o qual ocorre em temperatura inferior à de fusão (MACHADO e MATOS, 2004).

Figura 1.30. Fusão e cristalização com indicação das temperaturas extrapoladas de início e final do pico (MACHADO e MATOS, 2004).

A Figura 1.31 ilustra três curvas obtidas com a mesma amostra de PET, submetida ao aquecimento sucedido de diferentes condições de resfriamento controlado. No primeiro aquecimento, por ser um polímero de alto grau de cristalinidade, a amostra não apresenta T_g e sobre fusão; o resfriamento se sucedeu a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e pode-se observar a cristalização da amostra. No segundo aquecimento sucessivo, o comportamento térmico da amostra durante o evento foi semelhante ao do experimento anterior, porém o resfriamento foi muito abrupto (*quenching* com N_2 líquido) e não se observa pico exotérmico de cristalização da amostra. Finalmente, na

curva do terceiro experimento sucessivo, observa-se uma T_g bem definida (característica de material amorfo) e a cristalização durante o aquecimento, antes de atingir a temperatura de fusão do polímero. O resfriamento controlado mostra cristalização (MACHADO e MATOS, 2004; METTLER TOLEDO, 2008; PETAN, 1995).

Figura 1.31. Curva DSC de uma amostra de PET: a) 1ª corrida: aquecimento da amostra como recebida e resfriamento lento; b) 2ª corrida com aquecimento controlado e resfriamento brusco; c) 3ª corrida: amostra após resfriamento brusco, com cristalização a partir da amostra fria, fusão e cristalização durante o resfriamento (MACHADO e MATOS, 2004).

O mesmo efeito pode ser observado na Figura 1.32, para amostra de nylon 6.

O evento é irreversível e pode ser anulado pelo aquecimento, não sendo observado na curva DSC do segundo aquecimento da mesma amostra.

Figura 1.32. Curva DSC de fusão de Nylon 6 com pico de recristalização pré-fusão (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2.4 Algumas aplicações

1.10.2.4.1 Identificação de misturas

A curva DSC ilustrada na Figura 1.33 foi obtida em experimento com uma mistura de polietileno de alta densidade ($T_{\text{pico fusão}} = 135^{\circ}\text{C}$) e polipropileno ($T_{\text{pico fusão}} = 163^{\circ}\text{C}$). O calor de fusão de PP, determinado pela área do pico, foi de 14,3 J/g. Considerando-se que o calor de fusão do PP puro é 60 J/g, foi possível calcular o conteúdo deste polímero na mistura: $\text{PP} = \Delta H_{\text{pico}}/\Delta H_{\text{PP}} = 0,238$, ou seja, 23,8 %.

Figura 1.33. Curva DSC de material reciclado contendo mistura de HDPE e PP (METTLER TOLEDO, 2008).

1.10.2.4.2 Grau de cristalinidade

Normalmente, observa-se cristalinidade em polímeros variando na ordem de 20 a 70 %, e através de DSC é possível determiná-la através da relação:

$$X = [\Delta H_f] / [\Delta H_f^\circ] 100 \quad (1)$$

onde: $[\Delta H_f]$ é calor de fusão da amostra, $[\Delta H_f^\circ]$ é calor de fusão de um polímero hipoteticamente 100% cristalino. A Tabela 1.4 apresenta dados de fusão e cristalinidade de alguns polímeros semicristalinos (CHALMERS e MEIER, 2008; MACHADO e MATOS, 2004; METTLER TOLEDO, 2008).

Tabela 1.4. Características de alguns polímeros semicristalinos (MACHADO e MATOS, 2004).

Polímero	Abreviatura	Temperatura de fusão (°C)	ΔH_f° (J/g)	Cristalinidade (%)
Poli(etileno de baixa densidade)	PE-BD	83...105	140	40...68
		105...120	140	45...75
Poli(etileno de alta densidade)	PE-AD	130...141	(218...310) 293*	75...95
Polipropileno	PP	165...209	207...209*	60...70
Poli(estireno)	PS	225...250	86	
Poli(amida 6)	PA 6	220...260	190	20...45
Poli(amida 11)	PA 11	180...200	224	20...45
Poli(amida 66)	PA 66	250...280	195	35...60
Poli(tereftalato de etila) semicristal.	PET	250...285	(173-145) 140*	...40
Poli(tetraflúor etileno)	PTFE	190...355	82*...115	55...70
Poli(cloreto de vinila) cristalino	PVC	212...310	(44...202) 176*	

(*) Valor mais freqüentemente mencionado na literatura.

Na Figura 1.34, são apresentadas curvas de poli(tetraflúor-etileno) obtidas com a amostra tal como recebida e após seu aquecimento seguido de resfriamento rápido. Tomando-se o valor de 82 J/g para o calor de fusão do mesmo polímero (hipotético) 100 % cristalino, conclui-se que o grau de cristalinidade da amostra foi bastante impactado, passando de 52,6 %, inicialmente, para 31,6 % após o tratamento térmico (MACHADO e MATOS, 2004)

Figura 1.34. Curvas DSC de PTFE com redução da cristalinidade em função do tratamento térmico (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2.4.3 Detecção da presença de aditivos

Além de modificar a T_g nos polímeros, a presença de plastificantes atua interferindo no processo de fusão dos mesmos. A Figura 1.35 mostra duas curvas DSC de amostras de nylon 11, sendo uma aditivada com plastificante e outra não. Este plastificante é responsável por aumentar a resistência do polímero a altas temperaturas, aumentando a abrangência de aplicações do mesmo; no entanto, a presença do mesmo impactou também no abaixamento do ponto de fusão da amostra, como ilustrado pela Figura 1.35 (MACHADO e MATOS, 2004; THERMOGRAVIMETRIC e FAMILY, [S.d.]).

Figura 1.35. Efeito do plastificante sobre a temperatura de fusão do Nylon 11 (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2.4.4 Reações químicas

1.10.2.4.4.1 Polimerização

Reações de polimerização, tanto por adição quanto por condensação, são exotérmicas, assim, podem facilmente ser acompanhadas por meio de variações de entalpia. Na polimerização por condensação, há a geração de moléculas de baixa massa molecular, que tendem a sofrer volatilização em meio ao próprio processo que as origina. Sendo a volatilização um evento endotérmico, deve-se tomar cuidado para não interpretar de forma errônea o calor de reação obtido pela curva DSC. Neste caso, o emprego de cápsulas herméticas ou células DSC de alta pressão podem inibir a volatilização dos produtos (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2.4.4.2 Reticulação

Da mesma forma que a polimerização, as reações de reticulação (cura, *crosslinking* ou vulcanização), podem ser de adição ou de condensação. As de adição comumente ocorrem entre polímeros insaturados e monômeros contendo grupos multifuncionais; já as de condensação, entre oligômeros contendo grupos reativos e monômeros multifuncionais, com a consequente formação de moléculas pequenas como subproduto do crescimento molecular do polímero pelo processo de cura. As reações de reticulação podem ser também intramoleculares, através da recombinação de radicais livres. O grau de avanço de reticulação pode ser examinado por DSC. Para isto, determina-se a entalpia de cura total (100 %) de uma amostra não curada, e, também, a entalpia de cura residual da amostra parcialmente curada, conforme a relação:

$$\text{Grau de cura (\%)} = [1 - (\Delta H \text{ cura residual} / \Delta H \text{ cura total})] \times 100 \quad (2)$$

A entalpia de cura total, obtida experimentalmente, deve condizer com o valor teórico a se obter a partir da entalpia de ligação dos produtos a serem formados (valores tabelados), multiplicada pela quantidade de grupamentos reativos presentes na amostra. Industrialmente, é muitas vezes impossível se determinar teoricamente a quantidade de grupamentos reativos presentes na amostra; desta forma, toma-se apenas o valor experimental para o cálculo teórico do grau de conversão.

Este emprego da técnica DSC pode ser observado ao que ilustra a Figura 1.36, onde a técnica foi utilizada para se determinar o grau de conversão da cura de vernizes à base de resina PUR-acrilada, após serem submetidos à cura parcial. Como a formulação em estudo é aditivada com fotoiniciador, a reação de cura residual também pode ser acompanhada por foto-DSC, conforme ilustrado pela Figura 1.37. As duas técnicas convergem aos mesmos resultados de cura parcial quando avaliando amostras idênticas; no entanto, as condições de cura prévia para as duas figuras não foram as mesmas (MACHADO e MATOS, 2004; ZHANG, YANG e SINGH, 2014).

Figura 1.36. Curvas DSC de cura térmica residual de amostras de resina PUR-acrilada parcialmente curadas com diferentes doses de radiação UV – Determinação do grau de cura (MACHADO e MATOS, 2004).

Figura 1.37. Curvas de foto-DSC com cura residual de vernizes parcialmente curados com diferentes doses de radiação UV - Estimativa do grau de cura (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.2.4.4.3 Decomposição térmica

A decomposição térmica de um polímero é bastante complexa, envolvendo reações que podem ser tanto endotérmicas quanto exotérmicas. Rupturas de ligações, despolimerização e volatilização são responsáveis pelos eventos endotérmicos neste processo; enquanto os eventos exotérmicos são oriundos de reações de oxidação.

A decomposição térmica de amostras de policarbonato e poli(metacrilato de metila) é ilustrada pela Figura 1.38. Em atmosfera de N_2 , ambos os polímeros apresentam pico endotérmico referente à degradação, e nota-se decomposição completa do PMMA, enquanto o PC apresenta resíduo de 20 % (determinado por TG). Ao repetir-se o experimento em atmosfera de O_2 , o PMMA sofre despolimerização (pico endotérmico) seguida de discreta oxidação dos flagelos poliméricos; enquanto o

PC sofre decomposição térmica oxidativa vigorosa, não deixando resíduo da amostra, neste caso (CALVERT, 1986; MACHADO e MATOS, 2004).

Figura 1.38. Decomposição térmica de PMMA e PC - Efeito da atmosfera inerte e oxidante (MACHADO e MATOS, 2004).

1.10.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A região do espectro eletromagnético que corresponde à radiação no infravermelho compreende comprimentos de onda (λ) entre 740 e 1.000.000 nm. As moléculas absorvem a radiação no infravermelho e são excitadas a um estado de energia mais elevado. Cada molécula absorve a radiação em frequências específicas, que correspondem às frequências vibracionais das ligações, na maioria dos compostos covalentes. Apenas as ligações com variação no momento de dipolo, durante a vibração, são capazes de absorver energia na região do infravermelho. Esta variação deve ser ressonante, isto é, deve ter mesma frequência da energia incidida, para que seja absorvida pela molécula (PAVIA *et al.*, 2015).

A frequência da radiação absorvida depende da natureza da vibração, da massa relativa dos átomos e da força de ligação. As vibrações moleculares podem ser do tipo estiramento ou deformação angular. Os estiramentos ocorrem quando os átomos movimentam-se ao longo do eixo de ligação, alterando a distância interatômica, podendo ser simétricos ou assimétricos. As deformações angulares são movimentações que alteram a posição dos átomos em relação ao eixo de simetria original, podendo ocorrer no plano (*scissoring* e *rocking*) ou fora do plano (*wagging* e *twisting*).

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é um método interferométrico, em que a radiação é incidida sobre a amostra em todos os comprimentos de onda da faixa utilizada (geralmente $1/\lambda$ de 4000 a 400 cm^{-1}). A transformada de Fourier é aplicada ao sinal obtido, resultando no espectro infravermelho. Este espectro é geralmente expresso graficamente em porcentagem de transmitância (T) versus número de onda ($1/\lambda$, cm^{-1}). A presença de bandas em determinados números de onda indicam a presença de grupos funcionais específicos (PAVIA *et al.*, 2015; SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, 2005).

Para substâncias puras, o espectro IR pode ser considerado uma “impressão digital” do composto.

1.10.4. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A técnica de RMN tem como analito moléculas, as quais, por natureza, são agregados de átomos formados por elétrons e núcleos. Cada núcleo atômico possui quatro propriedades físicas importantes: massa, carga elétrica, magnetismo e spin. As duas últimas são fundamentais para o estudo do fenômeno de ressonância magnética e proporcionam uma ferramenta para investigar microscopicamente diferentes

amostras químicas. O magnetismo de um núcleo implica em sua interação com campos magnéticos, como pequenas barras magnéticas (PALOMINO, 2015; PAVIA *et al.*, 2015).

A Mecânica Quântica atribui aos núcleos atômicos um valor particular de número quântico de spin nuclear, comumente denominado spin nuclear (I), que pode ser zero, inteiro ou semi-inteiro. Apenas núcleos com números pares de prótons e/ou números pares de nêutrons possuem spin nuclear diferente de zero e irão comportar-se como pequenas barras magnéticas. Por outro lado, núcleos com spin nuclear igual a zero não podem ser detectados por RMN (BRANDOLINI e HILLS, 2000; PALOMINO, 2015).

O spin também provê o momento angular, uma propriedade intrínseca da partícula, e não é produzido pela sua rotação. O momento angular associado ao spin nuclear é quantizado, ou seja, a sua magnitude é quantizada (I apenas assume valores restritos) e a orientação associada a ele também é quantizada. Sendo assim, o módulo do momento angular de spin nuclear ($L^{\rightarrow}$) pode ser expresso por:

$$L=[I(I+1)]^{1/2}\hbar \quad (3)$$

onde $\hbar$ ($\cong 1,054 \times 10^{-34}$ J.s) é a constante de Planck dividida por 2π . Para um eixo arbitrário Z , somente determinadas componentes L_z são permitidas:

$$L_z=m_I\hbar \quad (4)$$

onde m_I é o número quântico associado à componente z do momento angular que assume valores entre $-I$ e $+I$, em etapas inteiras com unidades de $\hbar$. Por isso diz-se que é o número quântico I quem determina o momento angular nuclear e comumente identifica-se de maneira genérica o próprio número I como spin nuclear (BRANDOLINI e HILLS, 2000; PALOMINO, 2015; PAVIA *et al.*, 2015). Cada valor de m_I corresponde a um estado de spin nuclear e o número total de possibilidades de estados é igual a

$2I+1$. Tomando como exemplo o ^1H com I igual a $\frac{1}{2}$ e m_I igual a $-\frac{1}{2}$ e $+\frac{1}{2}$, tem-se apenas dois níveis de energia com a seguinte representação vetorial ilustrada na Figura 1.39:

Figura 1.39. Quantização da componente z do momento angular de spin nuclear para $I = \frac{1}{2}$ (PALOMINO, 2015).

O magnetismo intrínseco dos núcleos é responsável pelo aparecimento do momento magnético nuclear (μ), sendo este proporcional ao momento angular de spin:

$$\mu = \gamma L^{\rightarrow} \quad (5)$$

onde γ é a razão magnetogírica, uma constante para cada nuclídeo, podendo ser positiva para a maior parte deles ou negativa para alguns, como por exemplo ^{15}N e ^{17}O . Como se tratam de vetores paralelos, o momento magnético nuclear e o momento angular de spin possuem mesmo sentido quando $\gamma > 0$ ou sentido oposto quando $\gamma < 0$ (BRANDOLINI e HILLS, 2000; PALOMINO, 2015; PAVIA *et al.*, 2015).

Em meio a um campo magnético, os estados de spin nuclear não são degenerados, porém, um estado é mais estável do que o outro. Matematicamente, a

energia de cada estado de spin é diretamente proporcional ao valor de m_I e da intensidade do campo magnético estático, B_0 (que possui energia quantizada em unidades de $(\gamma\hbar B_0)/2\pi$), segundo a Equação 6 (BERGER e SICKER, 2009):

$$E = -\mu B_0 \text{ ou } E = -m_I \gamma \hbar B_0 \quad (6)$$

Para núcleos com spin nuclear igual a $\frac{1}{2}$, a diferença de energia entre os estados de spin é dada por:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (7)$$

A separação nuclear de Zeeman, que é a separação entre os níveis energéticos, constitui a base da espectroscopia de ressonância magnética nuclear. A Figura 1.40 esboça os níveis nucleares de Zeeman para núcleos com $I = \frac{1}{2}$ em função do campo magnético aplicado.

Figura 1.40. Separação nuclear de Zeeman para um núcleo de $I = \frac{1}{2}$ e a dependência da intensidade do campo magnético aplicado (PALOMINO, 2015).

Na ausência de um campo magnético estático, um conjunto de núcleos atômicos de uma amostra tem distribuição isotrópica dos momentos magnéticos. Porém, quando um campo magnético é aplicado, o vetor do momento magnético inicia um movimento em torno do campo chamado de precessão, o qual mantém um ângulo

constante entre μ e B_0 . Este movimento caracteriza-se pela frequência chamada de Larmor, que é proporcional ao campo magnético estático conforme a Equação 8 (PALOMINO, 2015; PAVIA *et al.*, 2015):

$$\omega_0 = \gamma B_0 (\text{rad.s}^{-1}) \text{ ou } \nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi (\text{Hz}) \quad (8)$$

O fenômeno de ressonância é observado quando o núcleo é irradiado por uma onda de rádio com frequência (ν) igual à frequência de precessão de Larmor (ν_0), o que torna possível as transições de spin nuclear (Figura 1.41).

Figura 1.41. Movimento de precessão de spin quando ocorre o fenômeno de ressonância ($\nu = \nu_0$) (PALOMINO, 2015).

Processos de absorção da radiação e, conseqüentemente, transição de spin nuclear ocorrem na condição de excesso populacional de spins no estado de menor energia. A Equação 9 que relaciona a razão das populações de spins em cada estado é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$n_\beta / n_\alpha = \exp(-\Delta E / kT) \quad (9)$$

onde n é a população de partículas em cada estado (α é de menor energia e β de maior energia), T é a temperatura termodinâmica em Kelvin e k é a constante de Boltzmann (BERGER e SICKER, 2009; PALOMINO, 2015).

A técnica de RMN para o núcleo ^1H , devido à diminuta diferença das populações entre os dois estados de spin nuclear, resulta na baixa sensibilidade da mesma quando comparada a outras espectroscopias como Infravermelho e UV-VIS (PAVIA *et al.*, 2015). Outros fatores como pequena razão magnetogírica ou alta temperatura também contribuem para diminuir a sensibilidade. A Tabela 1.5 apresenta alguns núclídeos com propriedade e características importantes em RMN, tais como abundância natural, razão magnetogírica (γ), spin (I) e sensibilidade relacionada ao ^1H (PALOMINO, 2015).

Estudar núcleos com spin $I = \frac{1}{2}$ em RMN é muito comum e de fácil realização. Pode-se citar como exemplo, o núcleo ^1H , o qual é o mais investigado em RMN devido à sua elevada abundância natural (99,98 %), razão magnetogírica alta (que possibilita maior interação entre o núcleo e o campo magnético estático) e distribuição esférica e uniforme de carga; assim sendo, os campos elétrico e magnético que circundam este tipo de núcleo são esféricos, homogêneos e isotrópicos, facilitando a obtenção dos espectros. Ao passo que, núcleos não-esféricos possuem spin $I > \frac{1}{2}$ e momento de quadrupolo elétrico, tornando os espectros mais difíceis de serem interpretados (BRANDOLINI e HILLS, 2000; PALOMINO, 2015; PAVIA *et al.*, 2015).

Tabela 1.5. Propriedades de alguns núclídeos de interesse para RMN (ALIG, PASCH e AFRICA, 2003, p. 3).

Nuclídeo	Spin I	Abundância Natural (%)	γ ($10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Sensibilidade relacionada à ^1H
^1H	1/2	99,98	26,752	1,000
^2H	1	0,016	4,107	$1,45 \times 10^{-6}$
^3He	1/2	$1,3 \times 10^{-4}$	-20,380	5,75
^7Li	3/2	92,58	10,3975	0,272
^{11}B	3/2	80,42	8,584	$0,133 \times 10^{-7}$
^{13}C	1/2	1,108	6,728	$1,76 \times 10^{-4}$
^{14}N	1	99,63	1,934	$1,00 \times 10^{-3}$
^{17}O	5/2	0,037	-3,628	$1,08 \times 10^{-5}$
^{19}F	1/2	100	25,18	0,834
^{29}Si	1/2	4,70	-5,3188	$3,69 \times 10^{-4}$
^{31}P	1/2	100	10,84	0,065

A diferença de população entre os dois níveis de energia (α e β) gera uma magnetização resultante denominada M_0 , paralela ao campo magnético estático (Figura 1.42 a). A precessão desse vetor magnetização é o que realmente detecta-se em experimentos de RMN. Para isso é necessário que a amostra esteja envolvida por uma bobina com o eixo alinhado ao plano xy (Figura 1.42 b) (KEELER, 2002).

Figura 1.42. (a) Diferença de população gera uma magnetização resultante ao longo do eixo z; (b) precessão da magnetização e representação da bobina ao longo do eixo x (PALOMINO, 2015).

Através de campo magnético oscilante B_1 (ondas de radiofrequência – RF), gerado pela bobina, perpendicular a B_0 e com frequência próxima a de Larmor, M_0 sofre um desvio de θ da direção z. Este desvio, chamado de ângulo de nutação (θ), causa o aparecimento da componente M_{xy} no plano transversal, e é ele que controla a sua magnitude pela relação (PALOMINO, 2015):

$$M_{xy} = M_0 \sin \theta \quad (10)$$

Determina-se, pela intensidade e pelo tempo de duração do pulso (τ_p), o ângulo θ , irradiado por B_1 , segundo a Equação 11. A máxima intensidade de sinal gerado ocorrerá quando θ for igual a 90° .

$$\theta = \gamma B_1 \tau_p \quad (11)$$

O vetor magnetização, através de sua rotação, irá gerar uma fraca tensão oscilante na bobina que circunda a amostra; sendo este o sinal elétrico que irá produzir o sinal observado em RMN. Instantes após o desaparecimento de B_1 , o sistema começa a retornar ao equilíbrio, ou seja, reestabelece-se a distribuição de Boltzmann e os momentos magnéticos voltam a precessionar-se em torno de B_0 . Este retorno ao equilíbrio é chamado de relaxação, e é responsável pela queda exponencialmente do sinal de RMN com o tempo, produzindo o FID (do inglês – *Free Induction Decay*) (PALOMINO, 2015).

1.10.5. Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A técnica cromatografia de permeação em gel (GPC) se baseia, principalmente, nos efeitos de exclusão, que resultam de diferenças na morfologia e/ou tamanho

molecular (Cromatografia de Peneira Molecular) ou na carga iônica (Cromatografia de exclusão iônica) para separar os compostos (CHURMS, 1996; SOUSA, 2007).

Neste tipo de cromatografia, por exclusão de tamanho, (em inglês, *Size Exclusion Chromatography* - SEC), a maneira como os solutos são eluídos da fase estacionária se dá em ordem decrescente de tamanho molecular. Assim, as moléculas são separadas com base nas diferenças de tamanho ou volumes hidrodinâmicos (SOUSA, 2007; YAO e LENHOFF, 2004). As moléculas difundem-se para dentro e para fora dos poros, como pode ser observado na Figura 1.43, com os seguintes resultados: **a)** As moléculas com tamanho igual ou superior ao tamanho dos poros são excluídas totalmente deles sendo as primeiras a serem eluídas da coluna. Originando assim, o volume de exclusão ou volume de vazios da coluna (V_v). **b)** As moléculas menores que o tamanho dos poros, assim podendo penetrar totalmente nos mesmos, eluirão da coluna com um volume maior, chamado de volume de permeação ou volume total (V_T) (CUNICO, 1998; SOUSA, 2007).

Figura 1.43. Representação do processo de separação para a cromatografia de permeação de gel (GLEN e BRUCE, 2016).

Pode-se avaliar a capacidade de separação em colunas cromatográficas por GPC através de uma variável independente denominada de coeficiente de distribuição, K_D , calculada a partir do volume de eluição, também nomeado de volume de retenção, conforme se observa na Equação 11.

$$K_D = \frac{V_R - V_V}{V_P} = \frac{V_R - V_V}{V_T - V_V} \quad (11)$$

Na qual V_R é o volume de eluição ou retenção da molécula, V_V é o volume dos espaços vazios entre as partículas na coluna, V_P é o volume de poro e V_T é o volume de líquido total no leito. Note que o K_D é baseado no volume total da partícula. Assim, $K_D = 0$ para um soluto que for excluído completamente, enquanto que, $K_D = \text{porosidade total da partícula } (\beta)$ para um soluto capaz de acessar todos os poros das partículas (HUNTER e CARTA, 2000; SOUSA, 2007). Através da relação entre o tempo de retenção do pico cromatográfico e a massa molar, é possível caracterizar o polímero em termos da distribuição da massa molecular e da massa molecular média, que são critérios importantes em muitas aplicações industriais dos polímeros (CHURMS, 1996; SOUSA, 2007).

A vantagem desta técnica sobre as demais formas de cromatografia é a de possuir recursos para ser utilizada como um método de fracionamento, como também, a de prover meios à obtenção de informações sobre a distribuição de massa molar em uma fração polimérica (CHURMS, 1996; SOUSA, 2007; YAO e LENHOFF, 2004).

O uso da GPC, até pouco tempo, foi baseado na calibração do sistema com uma série de padrões de massa molar conhecida. Isto limitava a técnica, pois os

padrões necessários, similares em propriedades moleculares ao polímero que está sendo caracterizado, nem sempre estão disponíveis (SOUSA, 2007). Entretanto, a inserção de novos detectores baseados em técnicas, tais como espalhamento de luz com laser de baixo ângulo (em inglês, *Low Angle Laser Light Scattering* - LALLS) e espalhamento de luz com laser de múltiplos ângulos (em inglês, *Multiple Angle Laser Light Scattering* - MALLS), as quais permitem a medida da massa molar, e outras características moleculares das frações poliméricas que emergem da coluna, tem fortalecido a base teórica da técnica de SEC (CHURMS, 1996; SOUSA, 2007).

A cromatografia por exclusão faz uso da técnica mais simples de separação que pode ser considerada, porque, em contraste a outros métodos de separação, a retenção é definida pelos volumes de eluição dos polímeros excluídos e incluídos nos poros das partículas da coluna (CUNICO, 1998; SOUSA, 2007). A seletividade de matrizes utilizadas em permeação em gel é uma propriedade inerente do material de escolha, e o volume de separação da coluna também será limitado pelas características da matriz utilizada, a exemplo do volume total de poros no leito (CESAR e SANTANA, 2004; SOUSA, 2007)

2 OBJETIVO

2.1. Justificativa

Um problema comumente enfrentado na tecnologia em pó é a presença de polímeros que quando presentes em mistura a seco – pelo próprio processo de aplicação numa rotina industrial, usando-se diferentes lotes de tinta –, na peça a ser revestida, fosqueiam o filme final como resultado da blenda. Assim, se lotes de tinta forem misturados a seco numa linha de produção, e a mistura trazer consigo esta natureza, ter-se-á uma elevada redução do brilho das peças curadas, o que, dependendo da aplicação, é algo indesejado, inutilizando a peça curada. Nesta perspectiva, este estudo se propõe a utilizar como principais ferramentas as técnicas termoanalíticas [termogravimetria (TG)/ termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC)]; cromatografia de permeação de gel (GPC), espectroscopia de absorção na região infravermelho e ressonância magnética nuclear de prótons (^1H -RMN) para entender melhor este fenômeno.

Esta dissertação de mestrado teve apoio técnico e financeiro da empresa Reichhold, dentro do Projeto de colaboração desta com o Laboratório de Análise Térmica Prof. Dr. Ivo Giolito (LATIG) do Instituto de Química (IQ) da Universidade de São Paulo e desenvolvida dentro do Programa de Mestrado Profissional em Química e Bioquímica do IQUSP.

2.2. Objetivos

A utilização das técnicas mencionadas visa aos seguintes objetivos:

- Avaliar termoanaliticamente possíveis diferenças entre as resinas/tintas em estudo, e, se possível, relacioná-las a variações no processo de fabricação dos

mesmos, já que as macromoléculas em estudo são de mesma fórmula e mesmo nome comercial.

- Estudar a estabilidade térmica da resina poliéster de interesse, bem como da tinta produzida com essa resina utilizando a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG);
- Avaliar a distribuição de peso molecular (GPC) e os espectros no infravermelho (IR) de diferentes lotes de resina avaliados como compatíveis ou incompatíveis. Caso seja necessário, outras técnicas físico-químicas e analítica serão empregadas;
- Estudar as possíveis interações existentes entre os lotes de resinas poliésteres compatíveis ou incompatíveis, relacionando a incompatibilidade a determinada interação na própria resina poliéster, ou mesmo na tinta;
- Avaliar a viabilidade do desenvolvimento de um método termoanalítico capaz de determinar se dois lotes produzidos de resinas serão ou não compatíveis, sem que haja necessidade de se obter a tinta com cada lote singular, misturá-las a seco e, após aplicação e cura, avaliar brilho da peça por aparelho de reflectância.

Finalmente, o desenvolvimento deste trabalho se deu conforme ilustra a Figura 2.1.

Figura 2.1. Fluxograma de trabalho para o estudo realizado.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

3.1.1. Resina Poliéster

Os lotes de resina poliéster para sistema TGIC estudados neste trabalho foram obtidos por processo de esterificação direta, cedidos pela empresa Reichhold e comercialmente nomeados e distribuídos no mercado como “Fine-Clad M-8930”. Tomou-se ao estudo uma tríade de lotes, que apresentava relações de fosqueamento bastante peculiares; os lotes em questão foram: M88, M89 e M90.

3.1.2. Tinta em pó

As tintas em pó oriundas dos lotes de resinas poliésteres em estudo (M88, M89 e M90) foram cedidas pela empresa Reichhold, sendo estas rotineiramente produzidos em escala de testes, conforme feito de novo lote industrial de resina.

3.2. Métodos

3.2.1. Análise Térmica

3.2.1.1. Termogravimetria (TG) / Termogravimetria derivada (DTG)

As curvas TG/DTG dinâmicas foram obtidas na faixa de temperatura de 25°C a 900°C a partir da termobalança modelo TGA-51 (Shimadzu), com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar e de N₂ (50 mL/min), empregando-se cadinho de Pt, contendo massa de 10 ± 0,5 mg de amostra.

Antes do experimento, foi obtida uma curva em branco, na mesma programação de temperatura, para ser utilizada para subtração de linha base. A

verificação das condições da instrumentação foi realizada pela obtenção das curvas TG/DTG de uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que apresenta três perdas de massa características, conforme ilustrado pela Figura 1.16. O aparelho utilizado fazia parte do laboratório LATIG do IQ-USP.

3.2.1.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas na célula calorimétrica modelo Q20 (TA Instruments), em cadinho de Al parcialmente fechado, contendo cerca de 5 mg de amostra, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min) e razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ até 350°C .

O equipamento, que fica no laboratório da empresa Reichhold, foi calibrado com amostras de padrão de índio metálico ($T_{\text{fusão}} = 156,5^\circ\text{C}$ e $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,7 \text{ J/g}$) e de zinco metálico ($T_{\text{fusão}} = 419,5^\circ\text{C}$). Antes dos ensaios, foi obtida uma curva em branco na mesma programação de temperatura para verificar as condições do equipamento. A linha base não apresentou variação maior que $\pm 0,5 \text{ mW}$ no intervalo de temperatura utilizado, indicando que a instrumentação estava adequada para o uso. O aparelho utilizado fazia parte dos equipamentos disponibilizados pela Reichhold Brasil.

3.2.1.3. Análise térmica diferencial (DTA)

As curvas DTA foram obtidas a partir do sistema DTG-50, da marca Shimadzu, empregando-se razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em cadinho de Pt, contendo cerca de 10 mg de amostra, sob atmosfera dinâmica de ar comprimido (50 mL/min) e na faixa de temperatura 25°C a 350°C .

O equipamento foi calibrado com um padrão de índio ($T_{\text{fusão}} = 156,5^\circ\text{C}$ e $\Delta H_{\text{fusão}} = 28,7 \text{ J/g}$) e de zinco ($T_{\text{fusão}} = 419,5^\circ\text{C}$). Antes dos ensaios, foi obtida uma curva em

branco na mesma programação de temperatura para verificar as condições do equipamento. A linha base não apresentou variação maior que $\pm 0,5$ uV/mg no intervalo de temperatura utilizado, indicando que a instrumentação estava adequada para o uso. O aparelho utilizado fazia parte do laboratório LATIG do IQ-USP.

3.2.2. Espectroscopia absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho das amostras foram obtidos no espectrômetro FTIR da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, sistema por reflectância difusa; a faixa de operação utilizada foi de 4000 a 350 cm^{-1} . O aparelho utilizado fazia parte dos equipamentos disponibilizados pela Reichhold Brasil.

3.2.3. Cromatografia de permeação de gel (GPC)

Os cromatogramas das resinas poliésteres foram obtidos por equipamento da marca Waters, modelo e2695; o sistema empregado foi o de exclusão por tamanho. A fase móvel do sistema se constituiu de tetrahidrofurano. O mecanismo de detecção utilizado foi por índice de refração diferencial; onde as colunas, juntamente com os detectores, foram mantidos a 40 °C durante os ensaios.

A calibração do sistema foi possível utilizando-se padrões de poliestireno disperso, com massas moleculares médias variando de 2 milhões a 162 Daltons. O aparelho utilizado fazia parte dos equipamentos disponibilizados pela unidade da Reichhold na cidade de Durham (Carolina do Norte, EUA).

3.2.4. Ressonância magnética nuclear de prótons (^1H -RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear foram obtidos utilizando-se um espectrômetro da marca Bruker, modelo Avance III, com frequência de observação de prótons a 400,13 MHz a partir da dissolução das amostras em clorofórmio deuterado (CDCl_3). O aparelho utilizado fazia parte dos equipamentos disponibilizados pela unidade da Reichhold na cidade de Durham (Carolina do Norte, EUA).

3.2.5. Índice de acidez

Os valores de índice de acidez das resinas poliésteres de estudo são parte das especificações fornecidas ao mercado juntamente com o respectivo lote, portanto, esses valores foram fornecidos pela empresa fabricante do produto (Reichhold) como parte intrínseca das características de controle.

3.2.6. Viscosidade cone e plate (C&P)

Os valores de viscosidade cone e plate das resinas poliésteres de estudo são parte das especificações fornecidas ao mercado juntamente com o respectivo lote, portanto, esses valores foram fornecidos pela empresa fabricante do produto (Reichhold) como parte das características de controle.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo será apresentado o estudo termoanalítico realizado empregando-se TG/DTG, DSC, DTA, bem como os resultados obtidos de técnicas complementares: ^1H -RMN e GPC – visando encontrar diferenças entre os polímeros, que pudessem vir a justificar o efeito de fosqueamento.

4.1. Estudo termoanalítico das resinas poliésteres

A Figura 4.1 ilustra a relação de fosqueamento para a tríade de lotes industriais de resinas poliésteres sólidas escolhidas como objeto de estudo. Para ela, há apenas uma relação de fosqueamento: quando na ocasião da mistura para formação de filme com os lotes M89 e M90.

Figura 4.1. Relação de fosqueamento entre os lotes M89 e M90 (linha vermelha), enquanto para as demais relações possíveis, não se observa fosqueamento.

Quando misturados numa relação mássica de 50% de tinta pronta, sendo posteriormente curados em estufa, a mistura dos lotes M89 e M90 apresentou brilho bastante reduzido, perceptível a olho nu, enquanto as duas misturas compatíveis ilustradas pela Figura 4.1 apresentaram-se brilhantes. A Figura 4.2 ilustra o que foi visto a olho nu.

Figura 4.2. Relação de fosqueamento entre os lotes M89 e M90 à esquerda, em contraste a uma mistura qualquer sem que o fenômeno se manifeste.

Como início do estudo termoanalítico do fenômeno acima, a tríade de resinas (M88, M89 e M90) foi avaliada a partir das respectivas curvas TG (Figura 4.3), as quais evidenciaram um único evento de perda de massa, que ocorreu entre 320 e 500 °C, devido à decomposição térmica da matéria orgânica constituidora dos polímeros de estudo. Não houve resíduo final em presença relevante, já que por serem polímeros sintéticos de elevada pureza, o conteúdo inorgânico, que não se decompõe termicamente, é bastante reduzido.

Figura 4.3. Curvas TG obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) para amostras dos lotes M88, M89 e M90.

Com o auxílio da curva DTG, pode-se observar em mais detalhe a decomposição térmica dos polímeros. Torna-se mais evidente que a perda de massa por decomposição térmica se dá em três etapas distintas no ensaio proposto, como ilustrado na Figura 4.4. Pelos perfis das curvas DTG, um primeiro evento de decomposição térmica se dá entre 300 e 400 °C, um segundo evento se passa entre 400 e 500 °C, e, finalmente, um último evento ocorre acima dos 500 °C.

Figura 4.4. Curvas DTG obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) para amostras dos lotes M88, M89 e M90.

As resinas de estudo são termoplásticas e amorfas, e assim sendo, devem apresentar temperatura de transição vítrea (T_g) antes do início de suas respectivas decomposições térmicas. Sabendo-se deste fato, também avaliaram-se os perfis de DTA, ilustrados pela Figura 4.5.

Figura 4.5. Curvas DTA obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min) para amostras M88, M89 e M90 de resinas poliésteres sólidas.

A partir das respectivas curvas DTA, são observados três eventos entálpicos associados aos três eventos de perda de massa, evidenciados pelas curvas DTG. Os três eventos são exotérmicos devido à natureza oxidativa do processo e apresentam temperaturas de pico próximos a 350, 480 e 550 °C, respectivamente. Finalmente, como característico da natureza de polímeros termoplásticos, tipo este onde se enquadram os poliésteres de estudo – notou-se a T_g (temperatura de transição vítrea) como mudança de linha base no sentido endotérmico nas curvas DTA, na mesma de temperatura em que os materiais são termicamente estáveis, conforme observado nas curvas TG/DTG dos materiais poliméricos. A Figura 4.6 apresenta a ampliação das curvas DTA na faixa de 25 a 160 °C e o respectivo valor de T_g para cada amostra dos três lotes.

Figura 4.6. Curvas DTA e suas respectivas derivadas primeiras, obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de ar (50 mL/min), para amostras M88, M89 e M90 de resinas poliésteres sólidas. Nos eventos endotérmicos respectivos, temos T_g de 69 °C para os três polímeros.

Todos os três lotes de estudo apresentaram valores de T_g muito próximos (68,6 a 70,2 °C), mesmos perfis de perda de massa e um único evento antes da decomposição térmica. Esperava-se algum tipo de evento dispar que pudesse justificar o comportamento de fosqueamento observado para a mistura dos lotes M89 e M90 quando misturados para formação de filme curado em estufa, mas não foi o caso. Observou-se entre eles a maior diferença para os valores de T_g (70,2 e 68,6 °C), mas nada que pudesse fornecer um indicativo relacionado ao fosqueamento.

Passando-se a uma avaliação do perfil de cura das respectivas tintas produzidas com as resinas de estudo, avaliaram-se as curvas DSC das mesmas, a fim de se ter um panorama do processo de cura e verificar possíveis diferenças de

maneira individual para as tintas preparadas. A Figura 4.7 ilustra as curvas DSC obtidas, apresentadas de forma comparativa.

Figura 4.7. Curvas DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), para as tintas individuais preparadas respectivamente com os lotes de resina: M88, M89 e M90.

Como esperado para um processo deste tipo, os primeiros eventos observados nas curvas DSC foram devido às respectivas T_g . Em seguida, com o reestabelecimento da linha base, o processo exotérmico de cura se inicia próximo aos 145 °C, com máximo de temperatura em 194 °C e término de evento próximo aos 262 °C. Alguma variação na temperatura de início e/ou fim da cura entre os perfis poderia justificar uma redução no brilho final do filme curado na ocasião de uma mistura entre as resinas, pois levaria a uma diferença na reatividade da mistura, o que acabaria por

comprometer o brilho final do revestimento aplicado – e, conseqüentemente, sua capacidade de refletir uniformemente a luz incidida (PVCS e VARIANTS, 2003). No entanto, não se observou diferença relevante nos perfis de DSC da Figura 4.7, todos foram bastante similares. Para uma avaliação ainda mais certa da ocasião do evento de cura para lotes misturados na proporção 1:1, realizou-se os ensaios de DSC para as duas misturas brilhantes (M88/M89 e M88/M90) e também para a mistura que fosqueia (M89/M90). As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10 ilustram os resultados.

Figura 4.8. Curvas DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), para mistura de tintas, as quais foram feitas individualmente com os lotes M88 e M89.

Figura 4.10. Curvas DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), para mistura de tintas, as quais foram feitas individualmente com os lotes M89 e M90.

Figura 4.9. Curvas DSC obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL/min), para mistura de tintas, as quais foram feitas individualmente com os lotes M88 e M90.

As curvas DSC para os produtos de mistura dos lotes de tinta não trouxeram diferenças ao já observado individualmente a cada uma delas; mesmo porque, já não existiam diferenças relevantes entre aqueles perfis, sendo, portanto, esperada uma somatória dos efeitos dos mesmos na curva DSC obtida como mistura, a considerar a ausência de um fenômeno característico da blenda seca que justificasse o fosqueamento (HEZMA et al., 2016).

De forma a ampliar a coleta de dados de natureza térmica já obtidos, tendo-se em vista o processo de cura em estudo, procedeu-se à avaliação da T_g à medida que os filmes eram curados. Esta iniciativa deve-se ao conhecimento de que o nível de irregularidade superficial não depende da temperatura de cura – partindo-se do ponto em que todas apresentam um filme uniforme e bem alastrado ante ao início do fenômeno da reticulação (145 °C), fenômeno mais ligado à propriedade reológica da resina e por consequência da tinta liquefeita (LI et al., 2016) –. A maior ou menor temperatura da estufa só se reflete na cinética da reação de reticulação, que traz consigo as irregularidades superficiais, conforme seu avanço até o ponto de gel, onde se define a rugosidade final do sistema (LEE et al., 1999). Assim sendo, pelo método de fosqueamento por blenda seca, os lote que fosqueiam seriam tidos (até certa extensão) como heterogêneos entre si, ou possuidores de diferentes reatividades, que ao curarem, trariam à tona (por um desses motivos) microestruturas superficiais, sendo estas as responsáveis pelo aumento de rugosidade (LEE et al., 2003). Apesar dos polímeros de estudo possuírem a mesma fórmula, mesmas faixas de especificação final e o mesmo processo de feitura, o que por si só já tenderia a desconfigurar heterogeneidade entre os lotes. Desconhecia-se a maneira como o perfil temporal de aumento da T_g – reflexo do avanço da cura – se dá nas misturas que fosqueiam frente às que permanecem brilhantes até o ponto de gel. Se os

polímeros que levam ao fosqueamento estão reticulando de forma independente, ou mesmo com certo nível de heterogeneidade que perdura pela cura do material, se esperaria algum indício no perfil de evolução da T_g desse polímero (conforme a cura), o que poderia configurar o problema como fosqueamento por blenda seca.

A fim de se responder esta pergunta, aplicou-se a tinta em pó (utilizando-se pistola eletrostática) preparada com cada resina e misturada a 50% em massa dos lotes de teste na chapa metálica, em seguida, uma amostra da tinta aplicada foi tomada no tempo inicial (0 minutos: antes da estufa), e em intervalos de 5 minutos após inserção no ambiente de cura do filme (estufa, temperatura = 204 °C).

A Figura 4.11. ilustra a evolução da T_g da mistura das tintas formuladas com os lotes M89 e M88 de resina (de forma individual), mistura esta que não resulta num filme fosco após cura.

Figura 4.11. Evolução da T_g para a cura do filme em estufa na mistura dos lotes M88 e M89, filme final brilhante. Curvas DSC, obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min).

Nota-se que no momento inicial, a T_g se iguala ao valor obtido individualmente para as resinas, como ilustrado pela Figura 4.6, já que a única mudança aqui se deveu ao estresse sofrido pelas mesmas ao serem extrusadas, micronizadas e aplicadas à superfície metálica por meio da pistola – esse estresse não é o suficiente para promover a cura do material e assim alterar a T_g de partida das resinas. Os valores seguintes de T_g , obtidos após tempos de cura em estufa a 204 °C, passaram a se apresentar maiores, devido ao processo de cura, que em sua totalidade, acaba por tornar o polímero um termofixo (MADBOULY, SERAG ELDIN e MANSOUR, 2007).

O mesmo foi feito para a mistura dos lotes M90 e M88, que produz um filme brilhante; e também para a mistura do M89 com M90, que traz consigo o fenômeno do fosqueamento. As Figuras 4.12 e 4.13 ilustram os testes.

Figura 4.12. Evolução da T_g para a cura do filme em estufa na mistura dos lotes M88 e M90, filme final brilhante. Curvas DSC, obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min).

Figura 4.13. Evolução da T_g para a cura do filme em estufa na mistura dos lotes M89 e M90, filme final fosco. Curvas DSC, obtidas a 10 °C/min, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL/min).

Ao se observar comparativamente o que é ilustrado pelas Figuras 4.11 e 4.12, que mostram como as T_g das misturas brilhantes se comportam; em contraste ao que se observa para a mistura que fosqueia após cura em estufa (Figura 4.13), não se notaram grandes diferenças, pois em todos os testes houve tintas com T_g inicial de 69 °C, se seguindo valores de 78 ou 79 °C (5 minutos de cura em estufa) e, finalmente, valores entre 82 a 84 °C para tempos de cura em estufa de 10 a 20 minutos.

Diferenças relevantes na maneira como a T_g do material evoluiria em mistura fosca versus mistura brilhante poderiam vir a explicar o mecanismo de fosqueamento, já que apesar da tinta ser em pó (sólido vítreo), seu alastramento e nivelamento de superfície se dão quando em temperaturas onde possa se comportar elastomericamente, até que o polímero totalize a formação do filme (cura) e sua capacidade de alastrar-se cesse, resultando num comportamento vítreo permanente para a temperatura de cura da estufa (MADBOULY, SERAG ELDIN e MANSOUR,

2007). Uma mistura com diferente reatividade das partes misturadas, de maneira a caracterizar um avanço em duas frentes da T_g , poderia prover um aspecto de mais rugoso à microestrutura superficial, ou mesmo estar refletindo essa formação da mesma em duas frentes; no entanto, não é o que se observou.

4.2. Estudo espectroscópico de absorção no infravermelho

Com o objetivo de se atribuir diferenças entre misturas de lotes que fosqueiam e misturas que resultam em elevado brilho, procederam-se à avaliação dos espectros de absorção no infravermelho das resinas e suas tintas, bem como destes últimos após o evento de cura observado por DSC.

O poliéster de estudo é de natureza aromática e possui complexa estrutura, sendo funcionalizado terminalmente em carboxilas; e, também apresentando ramificações em sua matriz polimérica. A Tabela 4.1 mostra os principais números de onda esperados para este tipo de polímero.

Tabela 4.1. Principais números de onda de absorção observados nos espectros FTIR das resinas poliésteres de estudo [Adaptado de (PAVIA *et al.*, 2015)].

Número de onda /cm ⁻¹	Grupo funcional	Tipo de vibração
2400 - 3400	O-H	Estiramento
2850; 2920	C-H	Estiramento
1715 - 1750	C=O	Estiramento
1650; 1450	C=C (aromático)	Estiramento
1000 a 1300	C-O	Estiramento

A Figura 4.14 ilustra comparativamente as bandas de absorção no infravermelho das amostras de estudo.

Figura 4.14. Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras de resina em estudo.

Como se pôde observar pela Figura 4.14, os espectros no IR para os lotes M88, M89 e M90 muito se assemelham. Todos apresentam a banda de estiramento de C-H: dupla absorção em 2850 a 2980 cm^{-1} , sendo seguida por uma banda larga em 1715 cm^{-1} , referente ao característico estiramento da ligação carbonílica – e, finalmente, há um trio de absorções referentes ao estiramento C-O entre 1000 a 1300 cm^{-1} .

Não havendo diferenças relevantes entre os espectros das resinas, sucedeu-se a avaliação dos espectros no infravermelho das respectivas amostras de tintas, conforme ilustrado na Figura 4.15.

Figura 4.15. Espectros de absorção na região do infravermelho para as tintas sintetizadas com as resinas de estudo.

O feitio das tintas, o qual extrusa as resinas de forma heterogênea com cargas mineirais, agente reticulate (TGIC) e aditivo, não alterou de forma significativa o já vistos perfis dos espectros no infravermelho das respectivas resinas. Nota-se alargamento de algumas bandas, como: banda de estiramento carbonílica (1715 cm^{-1}), banda de estiramento C-O (1097 cm^{-1}), C-H (2887 cm^{-1}) e C-H (2969 cm^{-1}). A alta complexidade desta mistura, onde se encontram, além da resina, TGIC e aditivos orgânicos, que adiciona a complexidade necessária a estes alargamentos de banda. Neste âmbito, pode-se citar a maior largura de estiramento do grupo carbonila para amidas (TGIC): $1700\text{ a }1640\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA *et al.*, 2015), conforme se ilustra na Figura 4.16. Uma segunda diferença relevante nos espectros de absorção no infravermelho das resinas frente aos das tintas prontas é que a intensidade das bandas diminuiu nestes últimos. Isto ocorre porque a quantidade relativa de matéria orgânica presente diminuiu à medida que o teor de carga mineral foi adicionado às respectivas resinas.

Figura 4.16. Espectro de absorção na região do infravermelho para o TGIC.

À parte isso, os espectros no infravermelho das tintas encontram-se, novamente, muito similares entre si. Não se observa diferença relevante em termos de transmitâncias, larguras de bandas ou mesmo na presença de eventos de absorção desconhecidos, que pudessem acusar contaminantes orgânicos nas formulações.

Dando-se continuidade à avaliação do fenômeno de fosqueamento por FTIR, procedeu-se à cura em estufa dos lotes de estudo nas três possíveis situações de mistura, a Figura 4.17 ilustra de forma comparativa aos espectros de absorção no infravermelho dos filmes de tinta curados.

Figura 4.17. Espectros de FTIR comparativos para os filmes curados nas diferentes misturas possíveis à tríade de tintas de estudo.

O espectro no infravermelho (IR) do filme de blenda fosca não apresentou qualquer tipo de evento díspar quando comparado aos demais espectros de absorção dos filmes resultantes de blendas com elevado brilho.

4.3. ^1H -RMN das resinas poliésteres

Os lotes de estudo foram avaliados a partir dos seus espectros de ressonância magnética nuclear, e a partir da avaliação individual de cada, pode-se abstrair de forma quantitativa a composição monomérica dos mesmos, a Tabela 4.2 ilustra essas composições comparativamente.

Tabela 4.2. Composição monomérica molar dos polímeros de estudo por interpretação de ^1H -RMN.

Lote	Composição Molar dos Monômeros			
	Monômero A	Monômero B	Monômero C	Monômero D
M88	93,4	2,8	89,3	10,7
M89	93,0	2,8	89,2	10,2
M90	94,4	2,9	89,9	10,1

Este tipo de avaliação permitiu pôr-se foco na composição molar final dos polímeros e avaliar a presença de compostos que pudessem ser revelados como contaminantes. As diferenças em termos de percentual de composição molar são bastante diminutas e puderam ser desconsideradas, sendo tratadas como variações normais de processo. Nenhum contaminante que pudesse ser revelado por este tipo de análise se mostrou presente em forma passível de detecção para as condições de ensaio empregadas. Os espectros resultantes e a maneira pela qual se abstraíram aos dados da Tabela 4.2 foram omitidos por motivos de sigilo da fórmula proprietária em estudo.

Variações relevantes de composição ou mesmo a presença de contaminantes poderiam vir a justificar um diferente comportamento de formação da microestrutura de baixa refletância da luz incidente, quando na situação de aplicação por blenda seca – o mesmo poderia ser dito para polímeros de diferentes composições monoméricas, neste caso impactando desde o comportamento reológico respectivo às suas interações com os demais componentes da fórmula de tinta (FLETCHER, 2002; GUNDE, KUNAVAR e EKADA, 2006; LI *et al.*, 2016).

4.4. Cromatografia de permeação de gel

As resinas de estudo foram injetadas no equipamento de GPC para avaliação da distribuição de massa molecular das mesmas, as Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 ilustram os resultados.

Figura 4.18. Perfil de eluição por GPC da amostra de resina M88 e massa molecular do pico de maior intensidade.

Figura 4.19. Perfil de eluição por GPC da amostra de resina M89 e massa molecular do pico de maior intensidade.

Figura 4.20. Perfil de eluição por GPC da amostra de resina M90 e massa molecular do pico de maior intensidade.

O perfil de eluição observado para as resinas de estudo é muito similar, observou-se a partir dos 18 minutos a detecção das moléculas de maior massa molecular, continuando até o fim da detecção, aproximadamente perto de 30 minutos. A Tabela 4.3 apresenta os principais parâmetros obtidos como resultado dos respectivos perfis.

Tabela 4.3. Principais parâmetros numéricos obtidos das análises de GPC.

Parâmetros	M89	M88	M90
D_m	3,6702	3,5836	3,6179
M_w (Daltons)	12084	11689	11810
M_n (Daltons)	3292	3262	3264

D_m = índice de dispersidade de massa molar; M_w = massa molecular média ponderada; M_n = Massa molecular média numérica.

A média da massa molecular para os lotes, tanto por M_w como por M_n , não apresentou diferença significativa, e o mesmo pôde-se dizer dos respectivos índices

de dispersidade de massa molar (D_m). Diferenças relevantes nesses fatores poderiam ser um fator a alterar a natureza de formação da microestrutura superficial do filme; já que o ganho de massa molecular respectivo de cada resina da blenda seca atingiria a faixa exponencial em um diferente momento, assim, aumentaria a rugosidade da camada à medida que o ponto de gel dos dois polímeros fosse atingido em tempos diferentes, de maneira não homogênea na superfície (LEE *et al.*, 2003).

4.5. Índice de acidez e viscosidade

As resinas de estudo possuem características controladas pelo fabricante a fim de garantir o desempenho do produto, essas características foram comparadas conforme a Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Índice de acidez e viscosidade dos lotes de estudo.

	IA (mg KOH/g)	Visc.C&P (Poise)
M88	35,20	61,13
M89	33,86	67,03
M90	35,78	64,43

A reação de cura em estufa se dá pelo ataque dos grupamentos carboxílicos aos anéis glicidílicos do TGIC, a depender do mecanismo desse ataque, menores ou maiores valores de acidez poderiam levar a uma maior rugosidade do material na

microestrutura superficial, como resultado de uma evolução de cura heterogênea. No entanto, nenhuma diferença relevante pode ser notada para os lotes de estudo.

A viscosidade do material é o que vai regular o bom nivelamento do filme quando em temperaturas em que já possa se alastrar, diferenças muito grandes entre esses valores, talvez pudessem vir a influenciar não só o nivelamento, mas também a formação da microestrutura do polímero; entretanto, não foi o que se observou para o fenômeno estudado, uma vez que a viscosidade de todos os lotes é muito similar.

5 CONCLUSÃO

O fenômeno de fosqueamento por blenda seca foi estudado por técnicas físico-químicas e analíticas, no intuito de se encontrar diferenças significativas que pudessem justificar sua causa. No entanto, nenhuma diferença foi encontrada nos perfis térmicos e nem mesmo nas demais avaliações realizadas. As resinas mostraram-se muito similares até dentro do que é garantido pelo fabricante.

Este trabalho pôde contribuir para se entender melhor que fatores não influenciam o fenômeno de fosqueamento por blenda seca, já que dentro das similaridades encontradas, nenhuma justificou o fenômeno observado. Também se pode excluir a presença de contaminantes como uma possível causa do fenômeno aqui estudado.

6 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, a fim de se encontrar a real causa do que está causando o fosqueamento estudado neste trabalho, têm-se como alternativas:

- Uso da técnica de análise térmica: calorimetria exploratória diferencial com modulação de temperatura (MDDSC). Esta técnica pode separar eventos reversíveis de irreversíveis, fornecendo, assim, a chance de revelar algum evento não observado neste trabalho;
- Estudo da cinética de cura do material: a cinética de cura para as misturas que fosqueiam e que não fosqueiam pode revelar algum mecanismo diferente na cura de filmes foscos, frente a cura de filmes brilhantes;
- DSC com cápsula hermética de alta pressão para avaliar a possível liberação de voláteis no processo de cura e, em caso afirmativo da liberação de voláteis, a relação disto com o fenômeno de fosqueamento.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAFATI. **Números do setor.** Disponível em: <<http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>>. Acesso em: 21 maio. 2017.
- ALIG, I. ;; PASCH, H. e AFRICA, S. **Springer Laboratory.** [S.l: s.n.], 2003.
- ALMEIDA, H. **Tintas em pó - Melhor afinidade com substrato favorece crescimento das vendas.** Disponível em: <<http://www.quimica.com.br/tintas-em-po-melhor-afinidade-com-substratos-favorece-crescimento-das-vendas/>>. Acesso em: 22 maio. 2017.
- ARAÚJO, G. L. B. ;; MATOS, J. R. e MERCURI, L. P. Análise Térmica Aplicada a Fármacos e Medicamentos. **Ciências Farmacêuticas: Biofarmacotécnica.** Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 2009. p. 32–65.
- BAILEY, A. G. The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating. **Journal of Electrostatics**, v. 45, n. 2, p. 85–120, doi:10.1016/S0304-3886(98)00049-7, 1998.
- BELDER, E. G. ;; RUTTEN, H. J. J. e PERERA, D. Y. Cure characterization of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 42, n. 3-4, p. 142–149, doi:10.1016/S0300-9440(01)00149-7, 2001.
- BERGER, S. e SICKER, D. **Classics in Spectroscopy: Isolation and Structure Elucidation of Natural Products.** [S.l: s.n.], 2009.
- BRANDOLINI, A. J. e HILLS, D. D. **NMR spectra of polymers and polymer additives.** [S.l: s.n.], 2000.
- BRUN, L. Highly diffuse market 98 %. **European Coatings Journal**, p. 10–11, 2009.
- BUSATO, F. Powder and waterborne coatings 2000–2010 – is past growth sustainable? New technological developments and the impact on future markets a world overview. **Macromolecular Symposia**, v. 187, n. 1, p. 17–22, doi:10.1002/1521-3900(200209)187:1<17::AID-MASY17>3.0.CO;2-4, 2002.
- CALVERT, P. D. Polymer degradation and stabilisation. N. Grassie and G. Scott, Cambridge University Press, Cambridge, 1985. pp. 222. **British Polymer Journal**, v. 18, n. 4, p. 278, doi:10.1002/pi.4980180422, 1986.
- CAMARGO, M. De. Resinas Poliésteres Carboxifuncionais Para Tinta Em Pó: Caracterização E Estudo Cinético Da Reação De Cura. 2002.
- CESAR, P. e SANTANA, C. Faculdade de Engenharia Química Separa < ; ao da Mistura Bimíria Proteica de a -Lactalbumina e ~ -Lactoglobulina por Cromatografia de Exclusão Molecular Utilizando Reciclo Externo Estacionário Eldmar da Silva Nobrega Campinas - SP. 2004.

- CHALMERS, J. M. e MEIER, R. J. Comprehensive Analytical Chemistry. **Molecular Characterization and Analysis of Polymers**. [S.l: s.n.], 2008. .
- CHURMS, S. C. Recent progress in carbohydrate separation by high-performance liquid chromatography based on size exclusion. **Journal of Chromatography A**, v. 720, n. 1-2, p. 151–166, doi:10.1016/0021-9673(95)00305-3, 1996.
- COATINGS, O. The behavior of thermosetting the curing process powder coatings during. v. 8, p. 19–46, 1980.
- CUNICO, M. K. Basic HPLC and CE of Biomolecules. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**, v. 21, n. 20, p. 3223–3224, doi:10.1080/10826079808001270, 1998.
- DRYLAC, T. Curing P o w d e r s - - H o w Low Can You Go? n. April, p. 47–50, 2001.
- DULLAERT, K. ;; STEEMAN, P. e BOLKS, J. A mechanistic study of the effect of pigment loading on the appearance of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 205–212, doi:10.1016/j.porgcoat.2010.07.014, 2011.
- EARL, G. Finishing in the Green. **Metal Finishing**, n. November, 1997.
- FLETCHER, T. E. A simple model to describe relationships between gloss behaviour, matting agent concentration and the rheology of matted paints and coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 44, n. 1, p. 25–36, 2002.
- GHERLONE, L. ;; ROSSINI, T. e STULA, V. Powder coatings and differential scanning calorimetry : the perfect fit. v. 34, n. May, p. 57–63, 1998.
- GIOLITO, I. e IONASHIRO, M. A nomenclatura em análise térmica - Parte II. **Cerâmica**, v. 34, n. 225, p. 163–164, 1988.
- GLEN, L. H. e BRUCE, A. G. **Chromatography and extraction**. Disponível em: <<https://basicmedicalkey.com/chromatography-and-extraction/>>. Acesso em: 15 fev. 2017.
- GUBBELS, E. *et al.* Bio-based semi-aromatic polyesters for coating applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, n. 1, p. 277–284, doi:10.1016/j.porgcoat.2013.09.012, 2014.
- GUNDE, M. K. ;; KUNAVAR, M. e EKADA, M. Surface analysis of matt powder coatings. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 1, p. 202–207, doi:10.1016/j.dyepig.2006.01.049, 2006.
- HARRIS, S. The versatility of powder coatings. **Focus on Powder Coatings**, v. 2012, n. 5, p. 1–2, doi:10.1016/S1364-5439(12)70102-8, 2012.
- HEZMA, A. M. *et al.* Change Spectroscopic, thermal and mechanical studies of PU/PVC blends. **Physica B: Condensed Matter**, v. 495, p. 4–10, doi:10.1016/j.physb.2016.04.043, 2016.
- HUNTER, A. K. e CARTA, G. Protein adsorption on novel acrylamido-based polymeric

- ion-exchangersl. Morphology and equilibrium adsorption. **Journal of Chromatography A**, v. 897, n. 1-2, p. 65–80, doi:10.1016/S0021-9673(00)00864-5, 2000.
- INSTRUMENTS, S. S. Introduction to Thermal Analysis (C163-E001). **Shimadzu Scientific Instruments**, [S.d.].
- JACOBS, W. *et al.* Durable glossy, matte and wrinkle finish powder coatings crosslinked with tetramethoxymethyl glycoluril. **Progress in Organic Coatings**, v. 29, p. 127–138, doi:10.1016/S0300-9440(96)00643-1, 1996.
- KEELER, J. Understanding NMR Spectroscopy. 2002.
- LAYE, P. G. *et al.* **Principles of Thermal Analysis and Calorimetry**. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 2002.
- LEE, S. S. *et al.* Surface structure build-up in thermosetting powder coatings during curing. **Progress in Organic Coatings**, v. 36, n. 1, p. 79–88, doi:10.1016/S0300-9440(99)00029-6, 1999.
- LEE, S. S. *et al.* Gloss reduction in low temperature curable hybrid powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 46, n. 4, p. 266–272, 2003.
- LEHMANN, D. Basic investigations for development of new curing mechanisms for powder coatings. v. 33, p. 177–185, 1998.
- LI, Y. *et al.* Improve surface levelling of powder coating with semi-crystalline polyester resin. **Progress in Organic Coatings**, v. 99, p. 191–196, doi:10.1016/j.porgcoat.2016.05.016, 2016.
- MACHADO, L. D. B. e MATOS, J. R. Análise térmica – Termogravimetria. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 209–228.
- MACHADO, L. D. B. e MATOS, J. R. Análise térmica – Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. (Ed.). **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 229–261.
- MADBOULY, S. a. ;; SERAG ELDIN, A. F. e MANSOUR, A. a. Effect of curing on the broadband dielectric spectroscopy of powder coating. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 6, p. 2462–2470, doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.03.031, 2007.
- MAETENS, D. Weathering degradation mechanism in polyester powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 58, n. 2-3, p. 172–179, doi:10.1016/j.porgcoat.2006.08.024, 2007.
- MAFI, R. *et al.* Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings. **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p. 3280–3286, doi:10.1016/j.corsci.2008.08.037, 2008.

- MCKEEN, L. W. 11 – Powder Coating and Films. **Fluorinated Coatings and Finishes Handbook**. [S.l: s.n.], 2016. p. 185–209.
- METTLER TOLEDO. Thermal Analysis of Polymers Selected Applications. **Mettler Toledo**, p. 1–40, 2008.
- MISEV, T. . e LINDE, R. VAN DER. Powder coatings technology: new developments at the turn of the century. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. 1-4, p. 160–168, doi:10.1016/S0300-9440(98)00029-0, 1998.
- OKADAA, K. ;; YAMAGUCHI, K. e TAKEDA, H. Acrylic/polyester hybrid powder coating system having excellent weather durability. **Progress in Organic Coatings**, v. 34, n. 1-4, p. 169–174, doi:10.1016/S0300-9440(98)00004-6, 1997.
- PALOMINO, D. K. Estudo da Cristalização de Parafinas por Espectroscopia de RMN em Temperaturas Variáveis. 2015.
- PAVIA, D. L. *et al.* **Introduction to Spectroscopy**. [S.l: s.n.], 2015. v. 121
- PETAN, 109. **Re-Crystallization Upon Heating in Nylon 6**. . [S.l: s.n.], 1995.
- PVCS, T. e VARIANTS, C. Powder Powder. **Control**, n. June, p. 1–2, doi:10.1016/S1364-5439(09)70077-2, 2003.
- SAMPLE, I. *et al.* Differential Scanning Calorimetry; First and Second Order Transitions in PETE. p. 1–10, [S.d.].
- SILVERSTEIN M.ROBERT, WEBSTER X. FRANCIS, K. J. D. **Spectrometric Identification of Organic Compounds. Organic Chemistry**. [S.l: s.n.], 2005.
- SOUSA, A. dos S. **Cromatografia de permeação em gel em escala semi-preparativa aplicada à caracterização, purificação e fracionamento do ácido hialurônico produzido por cultivo de microorganismos**. 2007.
- TA, I. **Publication 074**. . [S.l: s.n.], [S.d.].
- THERMOGRAVIMETRIC, T. e FAMILY, I. Effect of Plasticizer on the Melting Point in Extrusion Grade Nylon 11. **110, PETAN**, [S.d.].
- THOMAS, L. C. Use of multiple heating rate DSC and modulated temperature DSC to detect and analyze temperature-time-dependent transitions in materials. n. January, 2001.
- THOMAS, L. C. Interpreting Unexpected Events and Transitions in DSC Results. **Government Information Quarterly**, v. 27, n. 4, p. 423–430, 2010.
- TURI, E. A. **Thermal characterization of polymeric materials**. [S.l.]: Academic Press, 1981.

- VARGHA, V. Binary solid-liquid phase diagram of the two diastereomer racemates of triglycidyl isocyanurate (TGIC). **European Polymer Journal**, v. 43, n. 11, p. 4762–4769, doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.07.043, 2007.
- YAO, Y. e LENHOFF, A. M. Determination of pore size distributions of porous chromatographic adsorbents by inverse size-exclusion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1037, n. 1-2, p. 273–282, doi:10.1016/j.chroma.2004.02.054, 2004.
- ZHANG, S. ;; YANG, H. e SINGH, L. Increased information leakage from text. **CEUR Workshop Proceedings**, v. 1225, n. January, p. 41–42, doi:10.1023/A, 2014.

SÚMULA CURRICULAR

1. DADOS PESSOAIS

Nome: William Wakim.

Local e data de nascimento: São Paulo, 13 de junho de 1986.

2. EDUCAÇÃO

Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo, 2010.
Bacharel em Química.

Universidade Oswaldo Cruz – Engenharia de Superfícies e Tintas, São Paulo, 2015.
Especialização Latu Sensu.

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Cel Lep, Sorocaba, 2002.
Advanced English.

3. OCUPAÇÃO

Estagiário, Instituto de Química (B0 inferior) Lab. de Bioquímica, 2004.
Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

Trabalho no laboratório de Bioquímica da Universidade de São Paulo, onde auxiliei na rotina de pesquisa dos doutorandos; purificação, concentração, análise por espectrometria de massa, extração por fase orgânica, síntese, cromatografia em camada delgada.

Estagiário, Instituto de Química (B8 inferior) – Lab. De Terras Raras, 2005.
Instituto de Química - Universidade de São Paulo.

Trabalho no laboratório de terras raras da Universidade de São Paulo, onde auxiliei doutorando no estudo do decaimento radioativo de materiais cerâmicos, e a relação disso com a estrutura atômico/ molecular dos mesmos.

Estagiário, IPEN – Tecnologia dos Materiais, 2007.
IPEN - Universidade de São Paulo.

Trabalho no laboratório de terras raras da Universidade de São Paulo, onde auxiliei doutorando no estudo da estrutura de novos materiais cerâmicos por difração de raios X.

Iniciação Científica, Instituto de Química – Lab. Celulose e Tensoativos, 2008.
Instituto de Química - Universidade de São Paulo.
Orientador: Prof. Dr. Omar Abou El Seoud.

Iniciação científica em química orgânica no laboratório de celulose e tensoativos da Universidade de São Paulo, desenvolvi linha de pesquisa visando à otimização de solventes para celulose, desde a rota sintética à caracterização e teste de eficácia dos mesmos.

Técnico químico, 2011.

Corplab – Serviços Analíticos, São Paulo – SP.

Análises instrumentais em geral, lidei com CG, massa, espectroscopia UV-VIS entre outros métodos.

Técnico Químico, 2011.

Implastec, Votorantim – SP.

Pesquisa e desenvolvimento de novos produtos (lubrificantes especiais, protetivos, antiespumantes, pastas térmicas, dispersantes, saneantes, aerossóis específicos, resinas, cosméticos) desde a formulação até que os mesmos estivessem aprovados pelos clientes. ISO 9001:2008, responsável pela inserção da parte de P&D no sistema de gestão de qualidade da empresa.

Químico Pleno, 2013.

Reichhold, Mogi das Cruzes – SP.

Desenvolvimento de novos polímeros sintéticos para o mercado de Coatings, desde suas sínteses e formulações até as propriedades de aplicação. Liderança de equipe piloto de desenvolvimento de resinas sintéticas. Investigação analítico-instrumental para desenvolvimento de contra tipos de resinas disponíveis no mercado e melhoria de resinas de linha. Acompanhamento de lotes industriais referentes a novos produtos e lançamentos.

Assistente Técnico, 2016.

Reichhold, Mogi das Cruzes – SP.

Desenvolvimento de novos polímeros sintéticos para o mercado de Coatings, desde suas sínteses e formulações até as propriedades de aplicação. Investigação analítico-instrumental para desenvolvimento de contra tipos de resinas disponíveis no mercado e melhoria de resinas de linha. Acompanhamento de lotes industriais referentes a novos produtos e lançamentos. Assistência técnica a clientes.