



**XXII SNPTEE
SEMINÁRIO NACIONAL
DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

BR/GTM/11
13 a 16 de Outubro de 2013
Brasília - DF

GRUPO - XIII

GRUPO DE ESTUDO DE TRANSFORMADORES, REATORES, MATERIAIS E TECNOLOGIAS EMERGENTES - GTM

DESENVOLVIMENTO DE PRODUÇÃO DE TINTA ADEQUADA AO MICRO CLIMA DE USINAS TERMELETRICAS

**Pierre Teixeira Rodrigues (*)
Jordão Engenharia**

RESUMO

Neste projeto de pesquisa foi realizada a modificação de uma matriz polimérica baseada em uma resina epóxi novolaca com um organo siloxano e esta foi utilizada para preparar tintas cujos filmes aplicados sobre superfícies do aço 1020 apresentaram uma resistência de cerca de 10^{10} Ohm cm^{-2} . Este valor de resistência é uma ordem de grandeza maior do que aquela de filmes de resinas epóxi modificadas com siloxanos em trabalhos publicados na literatura, o que aponta para uma possibilidade de economia em termos de gastos com manutenção das estruturas metálicas e máquinas existentes na unidade geradora de energia (UTE).

PALAVRAS-CHAVE

Corrosão, Epóxi Novolaca, Interpenetrating Polymer Network – IPN, Polieter Siloxano, Tintas e revestimentos.

1.0 - INTRODUÇÃO

Polímeros baseados em resinas epóxi exibem uma combinação de propriedades, como elevada temperatura de distorção sob exposição ao calor, elevada resistência química, rigidez, baixa contração durante seu endurecimento (cura), resistência elétrica, mecânica e à corrosão, além de excelente adesão a diversos tipos de substratos. Entretanto, revestimentos à base de resinas epóxi apresentam hidrofobicidade, baixa resistência ao impacto e à exposição a ambientes abertos, além de estabilidade térmica relativamente baixa. Por essas razões, estas resinas epóxi são frequentemente modificadas para melhorar suas características.

Tradicionalmente, a otimização de propriedades, principalmente mecânicas, de resinas epóxi e de polímeros termofixos em geral para determinadas aplicações, como revestimentos, tem sido alcançada pela modificação da estrutura da unidade monomérica. De forma geral, a introdução de segmentos poliméricos flexíveis à cadeia de resinas epóxi otimiza sua resistência ao impacto, enquanto as demais propriedades permanecem praticamente inalteradas. Por outro lado, a incorporação de polisiloxanos elásticos à cadeia de resinas epóxi pode resultar em um aumento de suas propriedades físico-químicas, que incluem hidrofobicidade, resistência à erosão, ao envelhecimento e à exposição a ambientes abertos (UV), a solventes e produtos químicos em geral, à corrosão, estabilidade termo oxidativa, etc. Dentre as formas de incorporação de siloxanos/silicone a polímeros, a que leva à formação de estruturas poliméricas interpenetrantes (*Interpenetrating Polymer Networks* – IPNs) é um caminho inteiramente diferente para alterar determinadas propriedades, possibilitando, assim, um número maior de aplicações para os produtos que empregam esses polímeros modificados. Numa estrutura polimérica interpenetrante ideal, duas (ou mais) estruturas poliméricas, quimicamente distintas e com um elevado grau de ligações cruzadas (*crosslinking*) dentro das respectivas cadeias, são mantidas juntas exclusivamente por seu entrelaçamento. Entretanto, podem ocorrer situações em que somente um dos componentes apresenta ligações cruzadas dentro da estrutura interpenetrante formada; ou situações em que cada componente apresenta ligações cruzadas dentro de suas respectivas cadeias poliméricas, mas estas não se entrelaçam, ocorrendo separação de fases. Há uma outra situação em que as cadeias poliméricas entrelaçadas apresentam ligações cruzadas tanto

dentro da estrutura polimérica de cada componente como entre as cadeias poliméricas entrelaçadas. Neste trabalho, buscou-se sintetizar uma estrutura polimérica interpenetrante correspondente à última situação. Para isso, os pré-polímeros selecionados foram uma resina epóxi novolaca e um polieter siloxano.

Um dos métodos utilizados neste trabalho para realizar a modificação da resina epóxi novolaca por incorporação de siloxanos baseia-se nas reações de hidrólise dos grupos alcoxi ($\text{OC}_n\text{H}_{(2n+1)}$) do organo-siloxano, com formação de grupos silanol (Si-OH), e nas reações de homopolimerização e hidrólise da resina epóxi novolaca, com formação de grupos C-OH , e posterior reação de condensação entre os grupos silanol e grupos C-OH formados nas reações mencionadas, todas catalisadas por ácido. Este método de modificação é único quando comparado aos métodos convencionais para preparação de resinas modificadas com siloxano que empregam catálise alcalina com aminas, aminosiloxanos e compostos organo-metálicos.

Outro método de modificação da resina epóxi novolaca utilizado neste trabalho para formar a estrutura polimérica interpenetrante tridimensional (IPN) emprega um agente de compatibilização, na forma de um alquil-amino siloxano, para ambos os componentes da mistura da resina epóxi novolaca com siloxano. Nesse método, um dos mecanismos propostos para explicar a formação da IPN considera a hidrólise tanto do alquil-amino siloxano como do polisiloxano formando grupos silanol (Si-OH), esta última reação catalisada pelo amino siloxano (catálise alcalina), que podem condensar formando estruturas $-\text{[Si-O-Si]}_n-$ e, paralelamente, podem reagir com os grupos C-OH , formados na abertura do anel epóxi na reação do alquil-amino siloxano com a resina epóxi, formando estruturas $-\text{[Si-O-Si]}_n\text{-Si-O-C-}$. Entretanto, para determinadas aplicações, o filme epóxi-siloxano formado pelo método convencional apresenta-se quebradiço e deixa a desejar no que diz respeito à resistência ao impacto, flexibilidade e resistência à abrasão. A variação feita neste trabalho foi utilizar um alquil-amino siloxano em quantidade suficiente para realizar uma pré-abertura dos anéis epóxi da resina novolaca utilizada e/ou como catalisador para uma pré-hidrólise do polieter siloxano, presentes na mistura da resina epóxi e polieter siloxano. A catálise ácida foi utilizada para a cura posterior da mistura pré-hidrolizada obtida.

2.0 - METODOLOGIA

A resina epóxi da formulação proposta nesse projeto foi a Araldite EPN 1179 da Huntsman, e o siloxano usado foi um polieter siloxano (Silyl) do tipo $-(\text{XO})_2\text{SiY}-$, em que XO é um grupo metoxi (OCH_3) hidrolizável e Y é um organo-funcional (CH_3), produzido pela Kaneka of Japan. O amino siloxano empregado foi o γ -aminopropiltrietoxisilano (AMS) da Sigma-Aldrich.

Em um reator aberto, exposto ao ar atmosférico, sem aquecimento, foram postas a reagir partes iguais da resina epóxi novolaca EPN 1179 e do Silyl, cerca de 1% m/m de água, e um catalisador ácido em quantidade suficiente para promover a pré-hidrólise da mistura. A mistura foi mantida sob agitação mecânica por 30 minutos em temperatura ambiente. A uma porção desta mistura, numa primeira fase, adicionou-se cerca de 20% (m/m) de dióxido de titânio (TiO_2) e manteve-se a mistura sob agitação mecânica por mais quatro horas. A tinta obtida foi denominada Tinta base seca. Numa segunda fase, a uma porção da mistura submetida à pré-hidrólise catalisada por ácido, adicionou-se 20% (mm) de TiO_2 e incorporou-se mais 20% (m/m) de um solvente orgânico (mistura de xilenol e metanol (50% v/v)), obtendo-se a denominada Tinta base úmida.

Variando-se o método convencional, num reator aberto, exposto ao ar atmosférico, sem aquecimento, foram postas a reagir partes iguais da resina epóxi novolaca EPN 1179 e do Silyl, e uma quantidade do AMS suficiente para promover uma pré-abertura dos anéis epóxi e a pré-hidrólise, tanto da resina epóxi como do siloxano. A mistura foi mantida sob agitação mecânica, na temperatura ambiente, por 30 min. Tomou-se uma porção da mistura resultante e adicionou-se 20% (mm) do TiO_2 , mantendo-a sob agitação mecânica por mais quatro horas. Obteve-se a denominada Tinta modificada com AMS - Base seca - 1. De forma semelhante à preparação da Tinta base úmida descrita anteriormente, uma quarta tinta (denominada Tinta modificada com AMS - Base úmida - 1) foi preparada utilizando uma porção da mistura da resina epóxi novolaca EPN 1179 e do Silyl submetida à pré-hidrólise catalisada pelo AMS. Mais duas tintas modificadas com AMS, denominadas, respectivamente, Tinta modificada com AMS - Base seca - 2 e Tinta modificada com AMS - Base úmida - 2, foram preparadas com o emprego de uma porção da mistura da resina epóxi novolaca EPN 1179 e do Silyl submetida à pré-hidrólise catalisada pelo AMS, com a incorporação de 10 % (m/m) de TiO_2 , 50% (m/m) de SiO_2 e cerca 20% m/m do solvente, apenas no caso da Tinta modificada com AMS-Base úmida-2.

As tintas desenvolvidas, após adição de quantidade apropriada de um catalisador, foram utilizadas como revestimento de superfícies de corpos de prova metálicos feitos a partir de uma chapa do aço 1020 (material comum em tubulações e fabricação de tanques). Dentre os agentes de cura utilizados para promover o endurecimento das tintas obtidas, utilizou-se o catalisador ácido que fora empregado para promover a pré-hidrólise da mistura da resina epóxi com o polieter siloxano e uma poliamina aromática, o Aradur 850 fornecido pela Araltec.

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os produtos obtidos em algumas etapas da pré-hidrólise da mistura da resina epóxi com o polieter siloxano, e de alguns produtos finais, como tintas base seca e úmida, curadas e não curadas, foram caracterizados por métodos termogravimétricos (TG), análise térmica diferencial (DSC) e absorção de radiação no infravermelho (FTIR).

As análises de FTIR foram realizadas com uso do espectrofotômetro Varian 660-IR com sistema de reflexão ATR (*Attenuated Total Reflection*). Os espectros foram obtidos na faixa de $4000\text{-}4520\text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e um total de 16 varredura acumuladas na aquisições de cada espectro.

A análise dos espectros FTIR da mistura (em partes iguais) da resina epóxi novolaca EPN1179 com o polieter siloxano e submetida à pré-hidrólise catalisada por ácido, nas regiões correspondentes a absorções do anel epóxi da resina epóxi novolaca em 3001 cm^{-1} e 912 cm^{-1} (estiramento do anel epóxi) e de vibrações do estiramento de ligações Si-O-Si ($1000\text{--}1225\text{ cm}^{-1}$) em estruturas eventualmente formadas na condensação dos grupos silanóis (Si-OH), gerados na hidrólise do alcoxilano, e/ou a vibrações de ligações Si-O-C pré-existent e/ou eventualmente formadas na reação de condensação entre os grupos silanóis (Si-OH), gerados na pré-hidrólise do polieter siloxano, com grupos C-OH, formados durante a abertura dos anéis epóxi da resina epóxi novolaca, permite concluir que: (i) tanto na mistura pré-hidrolisada da resina epóxi novolaca EPN1179 com o polieter siloxano, como nas tintas não curadas preparadas a partir desta mistura, ocorre a abertura parcial de anéis epóxi, uma vez que se observa o desaparecimento do pico de absorção em 3001 cm^{-1} , atribuído ao estiramento CH no anel epóxi, nos espectros FTIR correspondentes; (ii) há indícios de ocorrência de crescimento da cadeia polimérica da resina epóxi novolaca através de reação de homopolimerização, na qual um grupo C-OH do glicol, produzido na reação de adição de uma molécula de água a um anel epóxi protonado, liga-se a outro anel epóxi protonado formando um éter de cadeia maior, uma vez que o pico de absorção na região de 1030 cm^{-1} no espectro ATR/FTIR da novolaca pura, atribuído ao estiramento da ligação éter do grupo $\text{-O-CH}_2\text{-}$, aparece deslocado para regiões de números de ondas um pouco mais elevados nos espectros da mistura pré-hidrolisada e também das tintas não curadas, ombros/picos entre 1035 e 1041 cm^{-1} dos respectivos espectros FTIR. Para justificar o aparecimento destes ombros/picos, pode-se considerar a contribuição da absorção de grupos $\text{-CH}_2\text{-OH}$ formados na reação de homopolimerização da resina; (iii) há indícios de ocorrência de reação de condensação entre grupos silanóis (Si-OH) gerados na pré-hidrólise do polieter siloxano e/ou entre estes e grupos C-OH do glicol produzidos na reação de adição de uma molécula de água a um anel epóxi protonado, pois ocorre o não aparecimento do pico em $\sim 950\text{ cm}^{-1}$, atribuído a vibrações de ligações Si-OH, em nenhum dos espectros das misturas/tintas não curadas contendo o polieter siloxano, e o aparecimento de um ombro relativamente intenso na região de 1054 cm^{-1} dos respectivos espectros FTIR. Este ombro em $\sim 1054\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído a vibrações de ligações Si-O-Si em cadeias lineares de polisiloxanos, com um número de ligações cruzadas relativamente pequeno, e/ou à formação de ligações de condensação de grupos $\text{-CH}_2\text{-OH}$, produzidos na abertura do anel epóxi, com um grupo silanol, produzidos na pré-hidrólise do polietersiloxano, uma estrutura muito maior, formando uma ligação de cruzamento entre os dois polímeros. Os indícios de formação de ligações cruzadas entre os grupos -Si-OH e os grupos $\text{-CH}_2\text{-OH}$ são ainda mais fortes nos espectros FTIR das tintas não curadas. Nestes espectros, observa-se um deslocamento do pico em 1092 cm^{-1} , atribuído ao modo vibracional vasSi-O-C de ligações dos grupos metoxi com átomos de Si nos espectros FTIR do polieter siloxano puro e da mistura pré-hidrolisada, para regiões de número de onda sistematicamente maiores, $\sim 1097\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente, nos espectros das tintas não curadas, observa-se uma diminuição significativa (30% no caso de Tintas base seca) no valor da relação entre a absorbância do pico em 1097 cm^{-1} e da absorbância do pico em 1509 cm^{-1} , atribuído ao estiramento das ligações C=C dos anéis benzênicos presentes na resina epóxi novolaca e tomado como referência pelo fato de os anéis aromáticos não serem significativamente afetados pela reação de cura, em relação à razão de natureza semelhante para o pico em $\sim 1092\text{ cm}^{-1}$ no espectro FTIR da mistura resina epóxi novolaca EPN1179/ polietersiloxano pré-hidrolisada. O deslocamento mencionado para o pico em 1092 cm^{-1} nos espectros do polieter siloxano puro e da mistura pré-hidrolisada nos espectros das tintas não curadas é ainda maior nos espectros FTIR das Tintas base seca e base úmida curadas ($\sim 1102\text{ cm}^{-1}$). O valor da relação entre a absorbância do pico em $\sim 1102\text{ cm}^{-1}$ e a absorbância do pico tomado como referência (1509 cm^{-1}) nos espectro FTIR das Tintas base seca e base úmida curadas é cerca de 50% menor do que o valor da relação semelhante para o pico em $\sim 1092\text{ cm}^{-1}$ nos espectros da mistura resina epóxi novolaca EPN1179/ polietersiloxano pré-hidrolisada e 30% menor para os mesmos picos nos espectros das tintas não curadas. A diminuição do valor desta relação nos espectros FTIR das Tintas base seca e base úmida curadas demonstra diminuição na quantidade de ligações Si-O-C das tintas curadas, decorrente do processo de hidrólise dos grupos metoxi do polieter siloxano e subsequente condensação entre os grupos silanóis (Si-OH) formados e entre os grupos silanóis das estruturas maiores formadas e os grupos $\text{-CH}_2\text{-OH}$, produzidos na abertura do anel epóxi, o que também justifica o deslocamento observado para a banda atribuída a vasSi-O-Si , e também a vasSi-O-C , para números de ondas mais elevados nos espectros das tintas (Tinta base seca e base úmida curadas e não curadas). Neste ponto cabe ressaltar que não se observa a banda correspondente a vibrações Si-OH ($\sim 950\text{ cm}^{-1}$) tanto nos espectros FTIR das tintas base seca e base úmida curadas e não curadas como das misturas pré-hidrolisadas. De forma contrária ao comportamento observado nos espectros FTIR das Tintas base seca e base úmida curadas, nos espectros das Tintas modificadas com AMS- Base seca e Base úmida - 2, tintas contendo SiO_2 como carga adicional, não curadas e curadas, o deslocamento observado para o pico atribuído ao modo vibracional vasSi-O-C foi para regiões de números menores ($1083\text{--}1087\text{ cm}^{-1}$), que pode estar relacionado ao aumento de ligações cruzadas na cadeia do polisiloxano. O valor para a relação entre a absorbância do pico em $\sim 1055\text{ cm}^{-1}$ e a absorbância do pico tomado como referência (1509 cm^{-1}) nos espectros FTIR das Tintas modificadas com AMS curadas é cerca de 50% maior em relação aos mesmos picos nos espectros das Tintas base seca e base úmida curadas, o que sugere aumento de ligações cruzadas nas tintas modificadas com AMS. Adicionalmente, quando nos espectros das Tintas modificadas com AMS curadas (Tinta modificada com AMS- Base úmida - 1 e Tinta modificada com AMS - Base seca e Base úmida - 2) se compara o valor para a relação entre as absorbâncias do pico em 1014 cm^{-1} , atribuído a vibrações de ligações Si-O-Si em cadeias lineares, vs $\text{-HC-O-CH}_2\text{-}$, hidroxilas alifáticas, e do pico em $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$, atribuído à vibração do grupo $\text{-O-CH}_2\text{-}$, e a absorbância do pico tomada como referência com o valor para a relação semelhante para estes picos nos espectros das Tintas base seca e úmida curadas, nota-se que são valores cerca de 50% maiores para os picos correspondentes nos espectros das Tintas modificadas com AMS curadas. Essas últimas observações apontam para a influência da carga adicional (SiO_2) no processo de formação da estrutura polimérica interpenetrante, e permite sugerir que nas

Tintas modificadas com AMS o número de ligações cruzadas na cadeia do polisiloxano aumenta (pico em $\sim 1085\text{ cm}^{-1}$), bem como o número de ligações éter e de hidroxilas alifáticas na cadeia da resina epóxi que constitui a estrutura polimérica interpenetrante (pico em 1014 cm^{-1}). Ao mesmo tempo, o aumento do valor da relação entre a absorbância do pico em $\sim 1055\text{ cm}^{-1}$ e a absorbância do pico tomado como referência (1509 cm^{-1}) nos espectros FTIR das tintas modificadas com AMS curadas sugere que, nessas tintas, aumenta a formação de ligações de condensação de grupos $-\text{CH}_2\text{OH}$, produzidos na abertura do anel epóxi, com grupos silanol, produzidos na pré-hidrólise do polietersiloxano, cuja estrutura é muito maior.

A decomposição térmica de algumas das tintas produzidas foi analisada pelo Analisador Termogravimétrico Shimadzu TGA-51 sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, a partir de temperaturas próximas a ambiente até 1000°C (600°C para alguns experimentos). Calorimetria exploratória diferencial (DSC) também foi utilizada no estudo do comportamento térmico de algumas das tintas preparadas, também em atmosfera dinâmica de nitrogênio (50 mL min^{-1}), cujo aquecimento iniciou-se na temperatura ambiente, aumentando-a até 600°C , a uma velocidade de $20^\circ\text{C min}^{-1}$. Utilizou-se uma célula de alumínio nos ensaios realizados até a temperatura de 600°C e uma célula de platina nos ensaios até 1000°C .

Os resultados das análises térmicas TG e DSC de amostras da Tinta base seca curada com a poliamina aromática (Aradur 850), Figura 1(a), evidenciam que estas se decompõem termicamente em, no mínimo, quatro etapas distintas. Na primeira etapa, da temperatura ambiente até 125°C , ocorre um processo endotérmico que pode ser atribuído à perda da água adsorvida na estrutura polimérica interpenetrante. Numa segunda etapa, entre 125 e 295°C , ocorre uma perda de massa de 8% (m/m), que pode se relacionar à banda larga de diminuição do fluxo de calor da curva DSC, indicando processo endotérmico, podendo ser devido à decomposição térmica da amostra associada à reorganização estrutural das cadeias poliméricas interpenetrantes. Observa-se ainda uma perda de massa adicional, entre 295 e 480°C , que é de 52% (m/m). Nessa faixa de temperatura, a curva DSC é caracterizada pelo aparecimento de dois picos exotérmicos de fluxo de calor, com máximos em 406 e 449°C ; e ainda, no mínimo, dois ombros com fluxo positivo de calor (em 331 e 362°C), caracterizando eventos exotérmicos. O processo exotérmico associado ao pico em 406°C foi identificado como a decomposição térmica do polieter siloxano, utilizado em excesso. A presença desse componente em excesso é benéfica, podendo absorver posteriormente quantidades residuais de umidade, mantendo a integridade estrutural do filme (*coating*). Já o processo que ocorre na faixa de 420 - 480°C pode estar associado à desidratação, com eliminação de água de grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$ da resina epóxi novolaca e formação subsequente de duplas ligações. Para temperaturas de 480°C até 750°C , a perda de massa é 15% (m/m). Nesta faixa de temperatura, a curva DTG, Figura 1(b), derivada primeira da curva TG, apresenta um pico em 675°C que pode ser associado a dois ombros com fluxo de calor positivo, processo exotérmico, observados na curva DTG em temperaturas maiores do que 480°C . Em estruturas híbridas de siloxanos e resinas epóxi novolaca curadas com amina, observa-se um pico de decomposição térmica em temperaturas elevadas (520 - 690°C) que tem sido atribuído à decomposição térmica de cadeias poliméricas aprisionadas na estrutura inorgânica formada. Esta faixa de temperatura inclui o pico observado em 675°C na curva DTG da Tinta base seca curada com o Aradur 850 que, portanto, pode ser associado a evento semelhante. A massa residual em 750°C é de 25% da massa inicial da amostra.

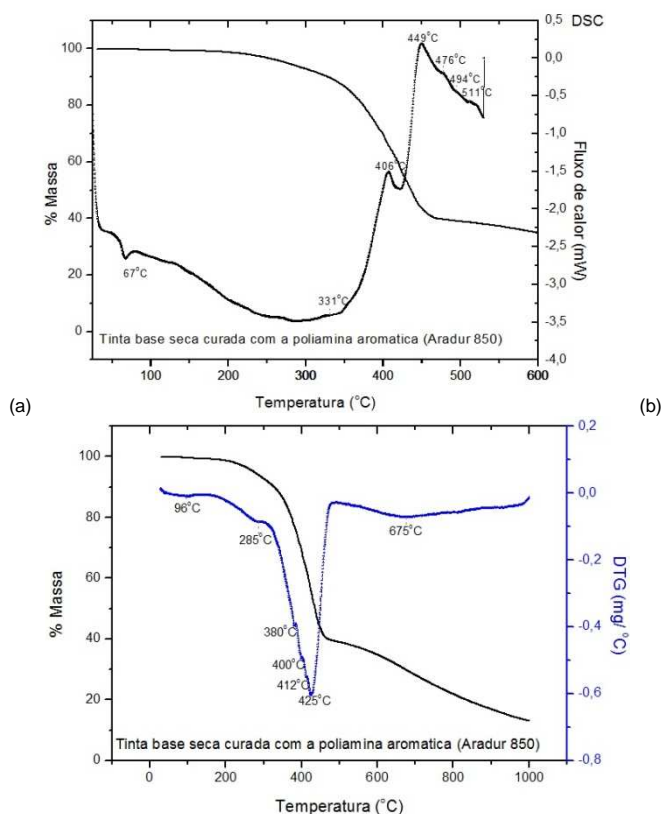


FIGURA 1 – (a) Curvas TG e DSC e (b) Curvas TG e DTG para a Tinta base seca curada com a poliamina aromática (Aradur 850) em atmosfera de N₂.

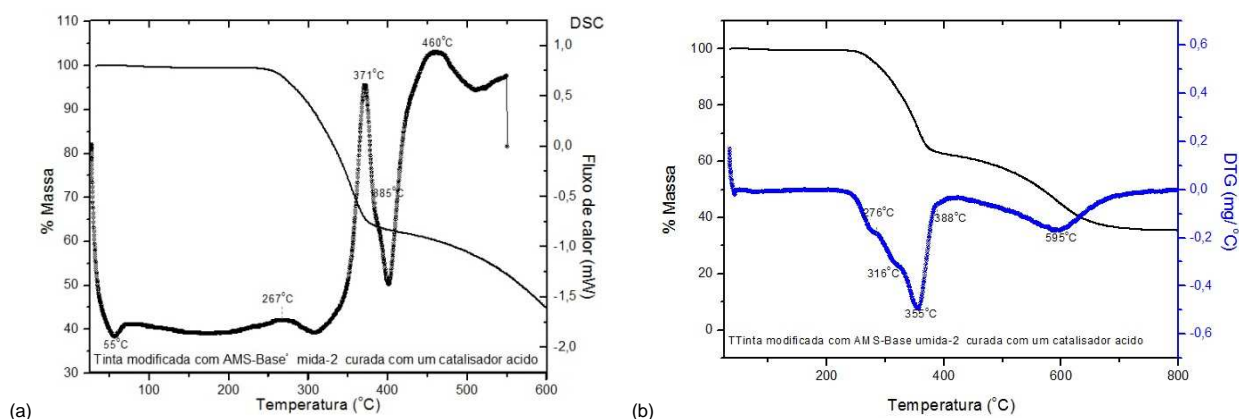


FIGURA 2 – (a) Curvas TG e DSC e (b) Curvas TG e DTG para a Tinta modificada com AMS-Base úmida-2 curada com um catalisador ácido, em atmosfera de N₂.

Superfícies de corpos de prova metálicos feitos de aço carbono 1020, previamente jateadas com areia na condição de metal quase ao branco, foram recobertas para uma primeira série de experimentos, com 04 demãos da Tinta base úmida curada com um catalisador ácido (AM 9) e, para uma segunda série de experimentos, com 04 demãos da Tinta modificada com AMS - Base úmida - 1 (AM 11). As superfícies recobertas com estes dois tipos de tintas foram submetidas a ensaios eletroquímicos de corrosão: polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), em meio aquoso contendo cloreto, solução aquosa 0,5 mol L⁻¹ de NaCl, pH igual a 5,8, exposta à atmosfera ambiente, sem agitação, na temperatura ambiente. Estes ensaios foram realizados utilizando-se o potenciostato/galvanostato PGSTAT 30 da AUTOLAB, conectado a um computador tipo PC através da interface USB – IF030 e controlado pelos programas GPES.EXE (ensaios potenciodinâmicos) e FRA.EXE (EIS). Uma célula eletroquímica com três eletrodos: (1) eletrodo de trabalho: superfícies pintadas e superfícies denominadas de branco com área exposta de 0,502 cm²; (2) eletrodo auxiliar: fio de platina em espiral; (3) eletrodo de referência: eletrodo de Ag / Ag Cl, Cl⁻ saturado foi utilizada. Todos os ensaios foram realizados em triplicata. A Figura 3 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para as superfícies do aço 1020 apenas jateada (Branco) e recobertas com as tintas, AM9 e AM11, respectivamente. Essas curvas foram obtidas a partir do potencial de circuito aberto (OCP), numa faixa de potencial 400 mV menor e maior do que o OCP, com uma velocidade de varredura de potencial de 1 mV s⁻¹.

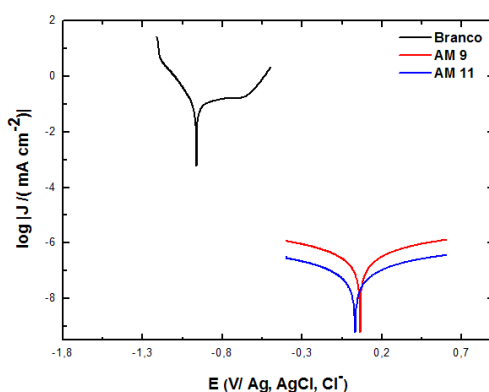


FIGURA 3 – Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para superfícies de aço carbono 1020 apenas jateada (Branco) e para superfícies recobertas com a Tinta base úmida curada com uma catalisador ácido (AM9) e com a Tinta modificada com AMS - Base úmida - 1 (AM11), respectivamente, em solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

As superfícies recobertas com as tintas desenvolvidas neste projeto apresentaram potenciais de corrosão (E_{corr}) muito mais nobres (mais positivos) e densidades de corrente de corrosão (J_{corr}) muito menores do que a superfície do aço carbono sem qualquer tipo de proteção. Os valores destes parâmetros demonstram, respectivamente, a tendência muito menor de as superfícies recobertas com as tintas sofrerem corrosão e a eficiência de proteção contra corrosão (P%) oferecida pelas tintas, determinada utilizando a equação 1, que é de praticamente 100%.

$$P\% = 100 \left(1 - \frac{J_{corr}}{J_{corr_o}} \right) \quad (1)$$

em que J_{corr} é a densidade de corrente de corrosão das superfícies recobertas com as respectivas tintas, e J_{corr_0} é a densidade de corrente de corrosão do substrato metálico sem o filme. A Tabela 1 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmica apresentadas na Figura 3.

Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização apresentadas na Figura 3.

Amostra	E_{corr} (V / Ag / AgCl, Cl ⁻)	J_{corr} (mA cm ⁻²)
Branco	$-0,88 \pm 0,11$	$(7,3 \pm 2,6) 10^{-2}$
AM 9	$0,10 \pm 0,04$	$(6,7 \pm 1,1) 10^{-8}$
AM 11	$0,04 \pm 0,01$	$(1,6 \pm 0,4) 10^{-8}$

Os resultados de impedância eletroquímica foram obtidos sobrepondo ao potencial de circuito aberto uma perturbação senoidal com uma amplitude de 5mV numa faixa de frequência compreendida entre 10^5 e 10^{-2} Hz. Nesta condição, os resultados apresentaram uma flutuação significativa, o que costuma ser observado para superfícies recobertas com filmes de impedância muito elevada. Nestes casos, a corrente elétrica que passa através da interface superfície recoberta/solução eletrolítica é muito baixa, podendo provocar flutuações nos resultados medidos. Os diagramas de Bolde (gráfico de $\log|Z|/\text{Ohm}$ x $\log(f/\text{Hz})$) obtidos para as superfícies do aço 1020 recobertas com duas as tintas desenvolvidas (Figura 4) são caracterizados por uma reta com inclinação próxima de -1 na região entre 100 - 0,01kHz, e por uma reta horizontal entre 0,01kHz a 0,01Hz.

Nesta forma de apresentação dos resultados, o valor constante de impedância nas regiões de frequência baixas pode medir a resistência dos filmes recobrindo as superfícies. O valor de impedância correspondente às retas observadas em regiões de frequências pequenas nos diagramas de Bolde foi de 10^4 Ohm cm² para a superfície sem recobrimento e de 10^{10} Ohm cm² para as superfícies AM 9 e AM 11 recobertas com duas das tintas desenvolvidas neste projeto. A resistência apresentada pelos filmes das tintas desenvolvidas é uma ordem de grandeza maior do que aquelas de filmes de resinas epóxi modificadas com siloxanos em trabalhos publicados na literatura.

As superfícies denominadas de AM 9 e AM 11 foram submetidas a ensaios de imersão seguindo as normas ASTM D1308-02 e ASTM D6943-03, em solução alcalina contendo 0,1 mol L⁻¹ de NaOH, em solução ácida contendo 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ e em solução salina contendo 5% (m/m) de NaCl, todas na temperatura ambiente, em água destilada na temperatura de 30°C, sem agitação, por 1600 h. As superfícies submetidas aos ensaios de imersão não apresentaram alterações nos ensaios de imersão em meio ácido, alcalino e salino, indicando que as tintas são resistentes a meios ácidos e também a meios alcalinos. Nos ensaios de imersão em água destilada a 30°C, as superfícies designadas de AM 9 apresentaram um leve amarelamento após 672 h, indicando que, nesta condição de temperatura e exposição constante à água, a Tinta base úmida curada com um catalisador ácido perde um pouco suas propriedades de cor.

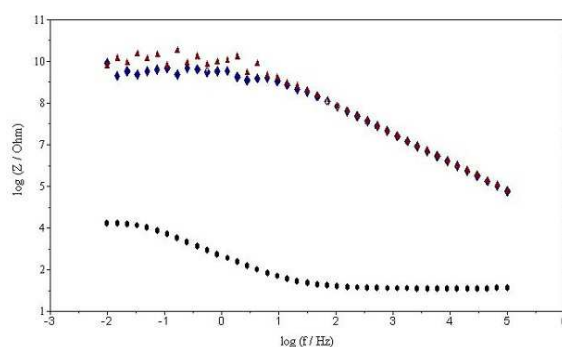


FIGURA 4 – Gráfico de Bolde para: Branco (●), AM 9 (◆) e AM 11 (▲) expostas à solução de NaCl 0,5 mol L⁻¹.

Micrografias ópticas das superfícies submetidas aos ensaios de imersão (não apresentadas neste trabalho) não revelam sinais de processo de corrosão após o período de imersão. Esta observação confirma a eficiência de proteção contra corrosão para o aço 1020, detectada nos resultados dos ensaios de corrosão apresentados acima, das tintas desenvolvidas.

4.0 - CONCLUSÕES

Os espectros FTIR da mistura em partes iguais da resina epóxi novolaca EPN1179 com o polieter siloxano e submetida à pré-hidrólise catalisada por ácido e das Tintas base seca e base úmida, curadas e não curadas, permite concluir que, tanto na mistura pré-hidrolisada da resina epóxi novolaca EPN1179 com o polieter siloxano, como nas Tintas base seca e base úmida não curadas, preparadas a partir desta mistura, (i) ocorre a abertura parcial de anéis epóxi; (ii) há indícios de ocorrência de crescimento da cadeia polimérica da resina epóxi novolaca através de reação de homopolimerização, na qual um grupo C-OH do glicol, produzido na reação de adição de uma molécula de água a um anel epóxi protonado, liga-se a outro anel epóxi protonado formando um éter de

cadeia maior; (iii) há indícios de ocorrência de reação de condensação entre grupos silanóis (Si-OH) gerados na pré-hidrólise do polieter siloxano e/ou entre estes e grupos $\text{-CH}_2\text{-OH}$ dos glicóis produzido na reação de homolimerização da resina epóxi; (iv) os indícios de formação de ligações cruzadas entre os grupos -Si-OH e os grupos nas estruturas poliméricas formadas são ainda mais fortes nos espectros FTIR das tintas curadas; (v) nas Tintas modificadas com AMS- Base seca e Base úmida – 2, não curadas e curadas, tintas contendo SiO_2 como carga adicional, o número de ligações cruzadas formadas dentro da cadeia do polisiloxano e também o de ligações éter e de hidroxilas alifáticas na cadeia da resina epóxi que constitui a estrutura polimérica interpenetrante é maior do que nas Tintas base seca e base úmida curadas.

O comportamento térmico da Tinta base seca curada com a poliamina aromática, em atmosfera de N_2 , evidencia a presença do polieter siloxano em excesso na tinta preparada. Esse excesso é benéfico, uma vez que pode absorver posteriormente quantidades residuais de umidade, mantendo a integridade estrutural do filme. A Tinta modificada com AMS-Base úmida-2 e curada com um catalisador ácido, em atmosfera de N_2 , apresenta uma maior resistência à decomposição térmica em relação à Tinta base seca curada com Aradur, fato este que reforça os resultados de FTIR que apontaram para um grau maior de formação de ligações cruzadas tanto na cadeia do polieter siloxano como na cadeia polimérica da resina epóxi novolaca, e eventualmente entre as cadeias dos dois polímeros utilizados na produção das Tintas modificadas com AMS curadas.

Superfícies do aço 1020 recobertas com as tintas desenvolvidas neste projeto apresentaram potenciais de corrosão (E_{corr}) muito mais positivos e densidades de corrente de corrosão (J_{corr}) muito menores (da ordem de $10^{-8} \text{ mA cm}^{-2}$) do que a superfície do aço carbono sem qualquer proteção tipo de proteção (da ordem de $10^{-2} \text{ mA cm}^{-2}$). O valor muito menor da densidade de corrente de corrosão foi atribuído à resistência elevada apresentada pelo filme de tinta recobrindo as superfícies (da ordem de 10^{10} Ohm cm^2). A resistência dos filmes das tintas desenvolvidas neste projeto é uma ordem de grandeza maior do que aquelas de filmes de resinas epóxi modificadas com siloxanos em trabalhos publicados na literatura, o que aponta para a possibilidade de economia com gastos de manutenção das estruturas e máquinas existentes na usina.

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) VELAN, T.V.T., BILAL, I.M. Synthesis and Characterization of Polyamidoamine-cured DGEBA-siloxane Interpenetrating Polymer Network, *Defence Science*, vol. 5(1), 87-94, 2002.
- (2) LIU, P., SONG, J., HE, L., LIANG, X., DING, H., LI, Q. Alkoxysilane functionalized polycaprolactone/polysiloxane modified epoxy resin through sol-gel process, *European Polymer Journal*, vol. 44, 940-951, 2008.
- (3) VELAN, T.V.T., BILAL, I.M. Aliphatic amine cured PDMS-epoxy interpenetrating network system for high performance engineering applications - Development and Characterization, *Bull. Mater. Sci.*, vol. 23(5), 425-429, 2000.
- (6) DEAN, K., COOK, W.D., ZIPPER, M.D., BURCHILL, P., Curing behaviour of IPNs formed from model VERs and epoxy systems I amine cured epoxy, *Polymer*, vol. 42, 1345-1359, 2001.
- (7) JI, W.-G., HU, J.-M., ZHANG, J.-Q., CAO, C.-N. Reducing the water absorption in epoxy coatings by silane monomer incorporation, *Corrosion Science*, vol. 48, 3731-3739, 2006.
- (10) DENCHEV, Z., ALAGAR, M. Synthesis and thermal characterization of phosphorus containing siliconized epoxy resins, *European Polymer Journal*, vol. 42, 2419-2429, 2006.
- (11) KUMAR, A.S., SANKARA, T.S.N. Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings, *Progress in Organic Coatings*, vol. 45, 323-330, 2002.
- (14) SASSI, Z., BUREAU, J.C., BAKKALI, A. Spectroscopic study of TMOS-TMSM-MMA gels previously identification of the networks inside the hybrid material, *Vibrational Spectroscopy*, vol. 28, 299-318, 2002.
- (16) AHMAD, Z., AL SAGHEER, F. A., AL ARBASH, A., ALI, A.A.M. Synthesis and characterization of chemically cross-linked polyimide-siloxane hybrids films, *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 355, 507-517, 2009.
- (17) NOCUN, M., SOWULSKI, S., LEJA, E., JEDLINSKI, J. Structural studies of TEOS-tetraethoxytitanate based hybrids, *Optical Materials*, vol. 27, 1523-1528, 2005.
- (18) MANOCHA, S.M., VASHINSTHA, D.Y., MANOCHA, L.M. Studies of the pyrolysis of silica sol copolymerized with furfuryl alcohol, *Journal of Materials Science Letter*, vol. 16, 705-707, 1997.
- (21) CHERIAN, A.B., VARGHESE, L.A., THACHIL, E.T. Epoxy-modified, unsaturated polyester hybrid networks, *European Polymer Journal*, vol. 43, 1460-1469, 2007.
- (22) POLJANSEK, I., KRAJNC, M. Characterization of Phenol-Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT-IR Spectroscopy, *Acta Chim.*, vol. 52, 238-244, 2005.
- (27) THOMPSON, W.R., CAI, M., HO, M., PEMBERTON, J.E. Hydrolysis and Condensation of Self-Assembled Monolayers of (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane on Ag and Au Surfaces, *Langmuir*, vol. 13, 2291-2302, 1997.
- (28) IVANKOVIC, W., BRNARDIC, I., IVANKOVIC, H., HUSKIC, M., GAJOVIC, A. Preparation and properties of organic-inorganic hybrids based on poly(methyl metacrylate) and sol-gel polymerized 3-glycidyloxypropyltrimethoxysilane, *Polymer*, vol. 50, 2544-2550, 2009.
- (29) AKBARINEZHAD, E., REZAEI, F., NESHATI, J. Evaluation of a high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbations, *Progress in Organic Coatings*, vol. 61, 45-52, 2008.
- (31) ANANDA, S.K., BALAKRISHNAN, T., ALAGAR, M., DENCHEV, Z. Development and characterization of silicone/phosphorus modified epoxy materials and their application as anticorrosion and antifouling coatings, *Progress in Organic Coatings*, vol. 55, 207-217, 2006.
- (32) ANNUAL AMERICAN STANDARD TEST METHODS. Effect of household chemicals on clear and pigmented organic finishes. West Conshohocken, PA: ASTM, 2007, (ASTM D 1308-02).

(33) ANNUAL AMERICAN STANDARD TEST METHODS. Immersion testing of industrial protective coatings. West Conshohocken, PA: ASTM, 2003, (ASTM D 6943-03).

6.0 - DADOS BIOGRÁFICOS



Pierre Teixeira Rodrigues;

Nascido no Rio de Janeiro – RJ, 1967;

Formado na Universidade Federal Fluminense, 1994;

Possui quinze anos de experiência no setor elétrico, no desenvolvimento e gestão de projetos ligados à área da eficiência energética na indústria, atuação como instrutor em cursos de especialização no tema eficiência energética, gerenciamento e desenvolvimento de projetos de pesquisa e desenvolvimento em empresas de geração, transmissão e distribuição de energia, gerenciamento de projetos relacionados a fontes renováveis de energia elétrica e coordenação da execução de instalações elétricas comerciais e industriais.

Geraldo Braga Guimarães

Carlos Pedro Ferreira Neto

Antônio Carlos Angelini Figueiredo

Walter Martiny

Leopoldo Rocco Junior

Roberta Jachura Rocha

Maria Auxiliadora de Oliveira

Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha