

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS – PPGE3M
LABORATÓRIO DE CORROSÃO, PROTEÇÃO E RECICLAGEM DE MATERIAIS –
LACOR

ROBSON OLIVEIRA GOES

ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO ACELERADA POR UMIDADE E RADIAÇÃO UV DE
VERNIZES PARA PROTEÇÃO DO AÇO

PORTO ALEGRE – RS
2020

ROBSON OLIVEIRA GOES

ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO ACELERADA POR UMIDADE E RADIAÇÃO UV DE
VERNIZES PARA PROTEÇÃO DO AÇO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador:
Prof. Dr. Alvaro Meneguzzi

PORTO ALEGRE – RS
2020

ROBSON OLIVEIRA GOES

ANÁLISE DA DEGRADAÇÃO ACELERADA POR UMIDADE E RADIAÇÃO UV DE
VERNIZES PARA PROTEÇÃO DO AÇO

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Coordenador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Aprovada em: 24/04/2020

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira (PPGE3M/UFRGS),

Dra. Aline D'Avila Gabbardo

Dra. Denise Maria Lenz

Dedico este trabalho às minhas duas mães:
Rosa Maria Carvalho Oliveira e
Aldenira Carvalho Oliveira.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas bênçãos.

Ao professor doutor Alvaro Maneguzzi pela orientação, a qual foi primordial para conclusão desta dissertação.

Às doutoras Jane Zoppas Ferreira, Aline D'Avila Gabbardo e Denise Maria Lenz por terem aceitado fazer parte da banca avaliadora e também pelas contribuições dadas a esta dissertação.

Às mulheres da “sala secreta” do Lacor (Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais) Elis Regina Beltrame, Sabrina Soares, Larissa Prieb e Giovana Fior por terem realizado as análises nas minhas amostras e também pela amizade.

Aos meus familiares, em especial a minha irmã Rosa Maria Carvalho Serejo, às minhas tias Maria das Dores, Rosilene Oliveira, Maria Oliveira, Josilene Oliveira, Maria da Paz, aos meus tios Pedro Oliveira, Iramar Pereira, Evando Oliveira, Antonio Oliveira, Sandro, aos meus primos André, Dellarnilson, Dornelleson, Darlleson e suas respectivas mulheres Marília Lima, Juliane Santos, Cleicileia Carvalho e Daiane Pereira, aos demais primos(as) Felipe Oliveira, Dagno Silva, Ricardo Oliveira, Juliane Silva e Adriane Oliveira pelas palavras de apoio, pela amizade, pelo incentivo e pelo carinho.

Aos meus praticamente “brodes” (tradução livre para irmãos(ãs)) de Macapá Yuri Nascimento, Edilson Reis, Renan Baia, Jéssica Alves, Luan Flores, Rafael Sarmiento, Manoel Rodrigues, Joel Nascimento, Diana Dias, Elias Campos e Sergio Eduardo pela amizade, pelos momentos de risadas e pelas conversas.

Aos amigos de Porto Alegre Roger Mazurek, Andrey Campos, Jossi Carneiro, Dalila Moreira, Emilio Hyrata, Claudio Alves, Mauro Guterres e Leonardo Barcelos pela amizade, pela força e por me ajudarem tantas vezes com palavras de incentivo.

Ao Mauro Silveira e à Sara Thomazi do Laboratório de Polímeros pelas análises realizadas para mim que foram fundamentais para conclusão desta dissertação.

Aos ICs e futuros engenheiros de maior prestígio da UFRGS (quicá de todo o país) Gabriel Regio, Nicolle Goi, Frederico Dal Berto e Luis Reichwald que tive o prazer de conhecer. Grato por suas amizades.

Ao engenheiro “elétrico” e mestre em gambiarras Martin Bischoff e a técnica Ivone Dadalt pela ajuda na parte experimental desta dissertação e também pelas brincadeiras e histórias compartilhadas.

Aos engenheiros mais altamente gabaritados da UFRGS João Vares, Lucas Viegas, Marcelo Piloto, Vicente Vielmo, Bruno Garcia, Rodrigo Matuella, Alexandre Giocabbo, Eduardo Rotta, Salatiel Wohlmuth, Alan Nelson, Pedro Pibermat, José Model, Bruno Rufino, Vitor Bonamigo, Alex Krummenauer, Fernando Hamerski, Ronei Stein e Henrique Piaggio pelos churrascos, jogos de futebol, historias (algumas que sei que são verdadeiras e outras ainda em análise sobre a veracidade) e amizade. Ah, também gostaria de agradecer pelas alegrias que os times de vocês (Grêmio e Internacional) me deram em 2019 sendo fregueses do Flamengo, sobretudo na Libertadores.

As engenheiras de maior prestígio que a UFRGS poderia ter Jéssica Salles, Jéssica Pedroso, Sandra Tatiana Reyes, Tatiane Banvenuti, Alexia Pereira e Júlia Welter pela amizade, pelas conversas e pelo apoio.

“Quando a vida te decepciona,
qual é a solução? Continue a
nadar...continue a nadar...continue
a nadar.”

Dory (Procurando Nemo)

RESUMO

Vernizes são muitas vezes utilizados na proteção contra a corrosão de materiais metálicos. A resina é o componente que mais contribui para as características finais dos revestimentos (verniz), sendo as acrílicas, epóxi e poliuretanas das mais usadas comercialmente. Mesmo se aplicados corretamente, os vernizes degradam devido variáveis como umidade e radiação ultravioleta. Diante disto, é útil analisar como os vernizes se comportam durante e após a degradação em ambientes úmidos e/ou com emissão de radiação ultravioleta (UV), pois isto possibilita saber qual é o melhor revestimento para cada ambiente. Para estudar a degradação foram utilizadas amostras de aço 1006 pintadas com os vernizes à base de resinas acrílica termoplástica, epóxi e poliuretana. As amostras foram acondicionadas nas câmaras úmida e de radiação ultravioleta (QUV) para que a degradação ocorresse de forma acelerada, por até 5000 horas. A avaliação da degradação dos vernizes foi realizada pelas análises de espessura, rugosidade, molhabilidade, adesão, cor, brilho, resistência ao impacto e empolamento. O grau de enferrujamento foi utilizado para aferir o quanto cada verniz protegeu o aço contra a corrosão. A degradação não modificou as espessuras dos vernizes significativamente, mas suas rugosidades aumentaram, especialmente a do acrílico e o epóxi. A molhabilidade dos vernizes aumentou com a degradação, tornando-os mais hidrofílicos. A maior adesão inicial (em 0 hora) foi a do verniz epóxi, contudo, após a exposição nas câmaras, foi verificado que as adesões dos vernizes se aproximaram. Quanto à cor, o verniz epóxi foi o mais afetado, sobretudo na exposição na câmara QUV, mostrando que estruturas pintadas com tais revestimentos não devem ser expostas à radiação UV por longos períodos. O brilho dos três vernizes diminuiu, especialmente o do acrílico termoplástico e epóxi degradados, respectivamente, nas câmaras úmida e QUV. O empolamento (bolhas) foi observado apenas nas amostras de verniz epóxi. Os três vernizes protegeram o aço eficientemente contra a corrosão, pois nenhuma das amostras apresentou grau de enferrujamento superior a R11, a exceção do epóxi degradado na câmara QUV. Em geral, a degradação em câmara QUV causou alterou mais as propriedades do verniz epóxi, enquanto o verniz acrílico termoplástico foi mais afetado na degradação em câmara úmida. As propriedades do verniz poliuretano variaram de forma semelhantes nas degradações em câmara QUV e úmida, a exceção da rugosidade, adesão e cor. Diante disto, percebe-se que a umidade e radiação UV são cruciais nas alterações das propriedades dos três vernizes.

Palavras-chave: Verniz, degradação acelerada, umidade, radiação ultravioleta, aço.

ABSTRACT

Varnishes are often used to protect metallic materials against corrosion. Resin is the component that most contributes to the final characteristics of coatings (varnish), with acrylics, epoxy and polyurethanes being the most used commercially. Even if correctly applied, varnishes degrade due to variables such as humidity and ultraviolet radiation. In view of this, it is useful to analyze how varnishes behave during and after degradation in humid environments and/or with emission of ultraviolet radiation (UV), because it makes possible to know which is the best coating for each environment. To study the degradation, 1006 steel samples painted with varnishes based on thermoplastic acrylic, epoxy and polyurethane resins were used. Then these samples were placed inside the humidity and ultraviolet radiation (QUV) chambers for the degradation to occur in an accelerated way, up to 5000 hours. The evaluation of varnish degradation was performed by thickness, roughness, wettability, adhesion, color, brightness, impact resistance and degree of blistering analyses. The degree of rusting was used to measure how much the varnishes protected the steel from corrosion. Degradation did not modify the thickness of the varnishes significantly, but their roughness increased, especially the roughness of acrylic and epoxy. The wettability of the varnishes increased with degradation, making them more hydrophilic. The highest initial adhesion (in 0 hours) was that of the epoxy varnish, however, after exposure in the chambers, it was verified that the adhesions of the varnishes approached. Regarding to color, epoxy varnish was the most affected, especially when exposed to the QUV chamber, showing that structures painted with such coatings should not be exposed to UV radiation for long times. The brightness of the three varnishes has decreased, especially that of the thermoplastic acrylic and epoxy degraded, respectively, in the humidity and QUV chambers. Degree of blister was observed only in samples of epoxy varnish. The three varnishes protected the steel efficiently, because none of the samples presented degree of rust higher than Ri1, except for the degraded epoxy in the QUV chamber. In general, degradation in the QUV chamber caused more alterations in properties of the epoxy varnish, while the thermoplastic acrylic varnish was more affected in the degradation in the humidity chamber. The properties of the polyurethane varnish varied in a similar way in the degradations in a QUV and humidity chamber, except for roughness, adhesion and color. Therefore, it is noticed that humidity and UV radiation are crucial in altering the properties of the three varnishes.

Keywords: Varnish, accelerated degradation, humidity, ultraviolet radiation, steel.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Ilustração do processo de corrosão do aço na presença de água, oxigênio e eletrólitos ^[4]	21
Figura 2: Mercado global de revestimentos orgânicos ^[9]	22
Figura 3: Mercado global de revestimentos orgânicos por categoria ^[9]	23
Figura 4: Classificação dos aglutinantes (resinas) de acordo com os mecanismos de cura ^[4] . 24	
Figura 5: Estrutura química de monômeros acrílicos e metacrílicos ^[16]	26
Figura 6: Estrutura química básica de um grupo epóxi ^[17]	26
Figura 7: Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol-A ^[17]	27
Figura 8: Campos de aplicação das resinas epóxi ^[18]	27
Figura 9: Algumas reações típicas de isocianato: (a) reação hidroxila, (b) reação amino e (c) reação com umidade ^[23]	28
Figura 10: Detalhe dos padrões de fluxo (linhas de fluxo) durante o processo de revestimento por imersão ^[33]	33
Figura 11: Reação de hidrólise ^[44]	36
Figura 12: Formação de radicais livres macro ^[47]	37
Figura 13: Formação de radicais peróxido ^[47]	37
Figura 14: Distribuição de energia espectral da lâmpada UVA-340 e da luz solar ^[55]	41
Figura 15: Gota de água em substrato sólido ideal ^[63]	42
Figura 16: Ângulo de contato para materiais sólidos de diferentes molhabilidades ^[66]	43
Figura 17: Tipos de fratura no teste de aderência Pull-off (adaptada de ^[76]).	45
Figura 18: Como os olhos enxergam as cores ^[78]	46
Figura 19: Espaço de cor CIELAB ^[79]	46
Figura 20: Dependência do brilho em função da rugosidade superficial para uma placa de calibração preta ^[91]	47
Figura 21: Ilustração do teste de impacto direto e indireto em revestimentos (Adaptado de [22]).	48
Figura 22: Curva tensão-deformação indicando a tenacidade de um material (Adaptada de [86]).	48
Figura 23: Curvas tensão-deformação de um material frágil (curva em azul) e um dúctil (curva em vermelho) (Adaptado de [5]).	49
Figura 24: Esboço idealizado da delaminação e formação de bolha ^[4]	50

Figura 25: Etapas da metodologia. (Do autor)	52
Figura 26: Etapas de preparação das amostras. (Do autor)	52
Figura 27: Câmara úmida. (Do autor)	54
Figura 28: Câmara QUV. (Do autor.).....	54
Figura 29: Pontos de aferição da espessura das amostras de aço envernizadas. (Do autor) ...	55
Figura 30: Pontos de aferição da espessura das amostras de aço envernizadas. (Do autor) ...	56
Figura 31: Teste de ângulo de contato. (Do autor).....	56
Figura 32: Teste de aderência. (Do autor).....	57
Figura 33: (a) espectrofotômetro sobre amostra para realização de medida de cor e (b) visor do espectrofotômetro com resultados de medição. (Do autor).....	58
Figura 34: (a) medidor de brilho sobre a amostra para realização de medida de brilho e (b) visor do medidor com resultados de medição. (Do autor).....	58
Figura 35: Espessuras dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.....	60
Figura 36: Espessuras dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.....	60
Figura 37: Rugosidades dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.....	62
Figura 38: Rugosidades dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.....	62
Figura 39: Molhabilidades dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.....	64
Figura 40: Molhabilidades dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.....	64
Figura 41: Correlação entre molhabilidades e rugosidade dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes e após degradação na câmara QUV.....	66
Figura 42: Correlação entre molhabilidades e rugosidade dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes e após degradação na câmara úmida.....	67
Figura 43: Adesões dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.....	67
Figura 44: Adesões dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.....	68

Figura 45: Fratura adesiva de uma amostra de verniz epóxi degradado por 3000 horas na câmara QUV.	69
Figura 46: Parâmetros de cor (a^* , b^* e L^*) do sistema aço–verniz acrílico termoplástico antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação nas câmaras (a) QUV e (b) úmida. ..	70
Figura 47: Aspecto visual do sistema aço-verniz acrílico termoplástico (a) não-degradado, degradado na QUV por (b) 3000h e (c) 5000h e degradado em câmara úmida por (d) 3000h e (e) 5000h.	71
Figura 48: Parâmetros de cor (a^* , b^* e L^*) do sistema aço–verniz epóxi antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação nas câmaras (a) QUV e (b) úmida.	72
Figura 49: Aspecto visual do sistema aço-verniz epóxi (a) não-degradado, degradado em câmara QUV por (b) 3000h e (c) 5000h e degradado em câmara úmida por (d) 3000h e (e) 5000h.	72
Figura 50: Parâmetros de cor (a^* , b^* e L^*) do sistema aço–verniz poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação nas câmaras (a) QUV e (b) úmida.	74
Figura 51: Aspecto visual do sistema aço-verniz poliuretano (a) não-degradado, degradado em câmara QUV por (b) 3000h e (c) 5000h e degradado em câmara úmida por (d) 3000h e (e) 5000h.	74
Figura 52: Brilhos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.	75
Figura 53: Brilhos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.	75
Figura 54: Correlação entre brilho e rugosidade dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.	77
Figura 55: Correlação entre brilho e rugosidade dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.	77
Figura 56: Resistências a impactos diretos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.	78
Figura 57: Resistências a impactos diretos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.	78

Figura 58: Resistências a impactos indiretos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.	78
Figura 59: Resistências a impactos indiretos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.	79
Figura 60: Seção transversal das amostras não degradadas dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano após testes de impacto indireto.	80
Figura 61: Densidade de bolhas nas amostras de verniz (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano degradados na câmara QUV.	81
Figura 62: Densidade de bolhas nas amostras de verniz (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano degradados na câmara úmida.	81
Figura 63: Tamanhos de bolhas dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV...	82
Figura 64: Tamanhos de bolhas dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.	82
Figura 65: Graus de enferrujamento das amostras de aço pintadas com os vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.	83
Figura 66: Graus de enferrujamento das amostras de aço pintadas com os vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.	83
Figura 67: Amostras degradadas por 5000 horas nas câmaras (a) QUV e (b) úmida após a remoção do verniz epóxi da superfície do aço.	84
Figura 68: Espectros Raman das amostras de aço pintadas com verniz epóxi e degradadas por 5000 horas nas câmaras QUV e úmida.	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de resinas e pesos moleculares ^[14]	25
Tabela 2: Monômeros para resinas acrílicas ^[16]	25
Tabela 3: Grau de enferrujamento e área enferrujada.	59

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

UV	Ultravioleta
QUV	Câmara de degradação ultravioleta
OEM	Original Equipment Manufacturer
DIN	Deutsches Institut für Normung
NCS	Natural Color System
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
ISO	International Organization for Standardization
T _g	Temperatura de transição vítrea

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO	18
2 – OBJETIVOS	20
2.1 – GERAL.....	20
2.2 – ESPECÍFICOS	20
3 – REFERENCIAL TEÓRICO	21
3.1 – CORROSÃO METÁLICA.....	21
3.2 – REVESTIMENTOS ORGÂNICOS.....	22
3.2.1 – Mercado global de revestimentos orgânicos	22
3.2.2 – Aplicações	23
3.2.3 – Tipos de revestimentos orgânicos.....	23
3.3 – VERNIZES.....	23
3.3.1 – Resinas	24
3.3.1.1 – Resina acrílica.....	25
3.3.1.2 – Resina epóxi	26
3.3.1.3 – Resinas poliuretanas	28
3.3.2 – Solventes	29
3.3.3 – Aditivos.....	30
3.4 – MECANISMOS DE PROTEÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS.....	30
3.4.1 – Barreira	30
3.4.2 – Estabilização do óxido passivante na superfície	31
3.4.3 – Proteção catódica.....	31
3.4.4 – Pigmentos passivantes	31
3.5 – PROCESSOS DE PINTURA	32
3.6 – DEGRADAÇÃO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS.....	33
3.6.1 – Degradação térmica.....	34

3.6.2 – Degradação química	35
3.6.3 – Degradação mecânica.....	36
3.6.4 – Fotodegradação.....	37
3.6.5 – Degradação por radiação de alta energia.....	38
3.6.6 – Degradação biológica	39
3.7 – TESTES DE DEGRADAÇÃO ACELERADA	39
3.7.1 – Câmara úmida	40
3.7.2 – Câmara QUV	40
3.8 – ANÁLISES DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS	41
3.8.1 – Espessura.....	41
3.8.2 – Rugosidade	42
3.8.3 – Molhabilidade	42
3.8.4 – Adesão e coesão	44
3.8.5 – Cor	45
3.8.6 – Brilho	47
3.8.7 – Impacto.....	48
3.8.8 – Empolamento	49
3.8.9 – Grau de enferrujamento	50
4 – EXPERIMENTAL	51
4.1 – MATERIAIS	51
4.2 – METODOLOGIA.....	52
4.2.1 – Preparo das amostras.....	52
4.2.2 – Degradação acelerada	53
4.2.2.1 – Câmara úmida.....	53
4.2.2.2 – Câmara QUV	54
4.2.3 – Análise das amostras	55
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	60

5.1 – ESPESSURA.....	60
5.2 – RUGOSIDADE	61
5.3 – MOLHABILIDADE.....	64
5.4 – ADESÃO E COESÃO.....	67
5.5 – COR.....	69
5.6 – BRILHO	75
5.7 – RESISTÊNCIA AO IMPACTO.....	77
5.8 – EMPOLAMENTO	81
5.9 – GRAU DE ENFERRUJAMENTO.....	83
6 – CONCLUSÕES.....	86
7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	88
8 – REFERENCIAS	89

1 – INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo que, no geral, ocorre de forma espontânea, modificando os materiais metálicos, alterando, deste modo, suas propriedades de durabilidade e desempenho. Os problemas da corrosão são bastante comuns em atividades como, por exemplo, nas indústrias petrolífera, petroquímica, naval, construção civil, metroviária, ferroviária e marítima, telecomunicações e outras tantas^[1].

Os revestimentos orgânicos são materiais poliméricos eficazes, econômicos e amplamente utilizados para prolongar a vida útil dos metais. Tais revestimentos são barreiras que ajudam a impedir a corrosão dos metais e a proteger o substrato contra ataques químicos e físicos. Segundo Schweitzer^[2], além da proteção, os revestimentos podem proporcionar beleza, refletividade da luz, camuflagem de superfícies, reflexão/absorção de calor, etc.

Os vernizes e tintas são exemplos de revestimentos orgânicos, sendo que o primeiro se destaca por formar uma película transparente, pois não há em sua composição pigmentos. Entre os componentes majoritários dos vernizes estão às resinas, solvente e aditivos, sendo o primeiro o maior responsável por suas características finais. Há vários tipos de resinas comerciais como as acrílicas, epóxis, poliuretanas, etc. Os vernizes à base de resinas epóxi e poliuretana formam o filme através de cura química, enquanto os à base de resinas acrílica formam o filme por secagem física.

Estruturas revestidas com vernizes e tintas são muitas vezes expostas em ambientes agressivos devido à presença de alta umidade, incidência de radiação ultravioleta (UV), salinidade, produtos químicos, etc., isto faz com que os revestimentos acabem sendo degradados e tenham suas propriedades de proteção prejudicadas. Os raios UV são os principais causadores de danos aos polímeros e a água é o agente que mais prejudica a aderência dos revestimentos orgânicos nos substratos.

Diante disto, faz-se necessário estudar como os revestimentos orgânicos se comportam em ambientes cuja umidade e/ou incidência de radiação UV estão presentes, pois, assim, pode-se obter dados que auxiliem na melhor aplicação possível de cada revestimento. Para tal estudo, é necessário o uso de câmaras de degradação acelerada, como as câmaras de radiação UV (QUV) e úmida, pois estas trabalham com ambientes com características específicas. A primeira trabalha com ciclos de condensação (durante 4 horas) e de emissão de radiação UV (durantes 8 horas) e a segunda possui ambiente interno com 100% de umidade relativa.

Devido ao aço ser um dos materiais mais utilizados em estruturas, então este foi escolhido como substrato. Os vernizes estudados foram os à base de resinas acrílica termoplástica, epóxi e poliuretana, pois a formação do filme ocorre de forma diferente, a primeira resina formando o filme por secagem física e as duas últimas por cura química.

As características de cada verniz foram avaliadas antes, durante e após a degradação nas câmaras QUV e úmida. Tal avaliação foi realizada através das análises de espessura, rugosidade, adesão, molhabilidade, cor, brilho, resistência a impacto e empolamento. Para saber o quão cada verniz proporcionou de proteção ao substrato contra a corrosão foi realizada avaliação do grau de enferrujamento.

2 – OBJETIVOS

2.1 – GERAL

Avaliar o quanto as propriedades dos vernizes à base de resina acrílica termoplástica, epóxi e poliuretana são modificadas após estes serem acondicionados nas câmaras de degradação acelerada (QUV e úmida) e o quão cada verniz protege o aço contra a corrosão.

2.2 – ESPECÍFICOS

Aferir e comparar as propriedades (espessura, rugosidade, aderência, molhabilidade, cor, brilho, empolamento e resistência ao impacto) dos vernizes antes, durante e após a degradação acelerada nas câmaras de radiação ultravioleta (QUV) e úmida;

Avaliar a influência da radiação UV e umidade nas propriedades de cada um dos vernizes estudados;

Analisar o quanto os três vernizes protegeram as placas de aço através da verificação do grau de enferrujamento das amostras.

3 – REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 – CORROSÃO METÁLICA

A corrosão é originada de uma reação de oxidação de um metal que esteja na presença de alguma substância ou elemento que sofre o processo de redução. Pode também ser definida como qualquer processo eletroquímico que degrade os metais e, como consequência, cause perda nas suas propriedades químicas, físico-químicas ou mecânicas^[3].

A força motriz na corrosão dos metais, ilustrada na Figura 1 para o aço, é a diferença de potencial entre os locais anódico e catódico. A diferença geral de potencial entre o ânodo e o cátodo está associada a um potencial determinado pela tendência das meias-células envolvidas a ocorrer espontaneamente, isto é, do potencial padrão da reação de meia-célula^[4].

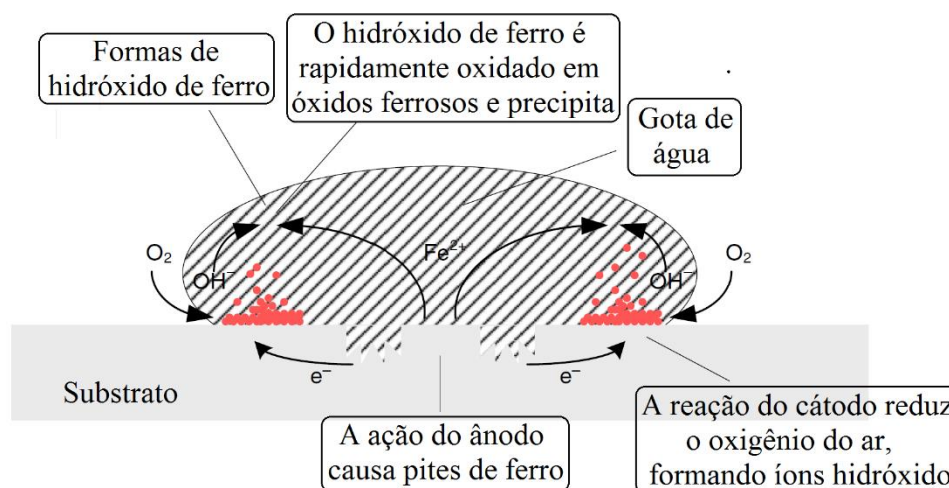


Figura 1: Ilustração do processo de corrosão do aço na presença de água, oxigênio e eletrólitos^[4].

O processo de corrosão nos materiais metálicos geralmente é eletroquímico. Este processo é uma reação química na qual espécies químicas fazem a troca de elétrons entre si^[5].

Com a finalidade de atenuar o processo de corrosão de materiais metálicos, em especial o aço, faz-se uso de revestimentos, entre os quais se destacam os revestimentos orgânicos como os vernizes e as tintas.

A tendência dos metais revestidos corroerem é uma função de três fatores principais: (1) a natureza do substrato, (2) o caráter da região interfacial entre o revestimento e o substrato, e (3) a natureza do revestimento^[6].

3.2 – REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Um revestimento orgânico é um tipo de revestimento cujos constituintes primários são derivados de matéria vegetal ou animal ou de compostos ricos em carbono e são usados principalmente para fornecer acabamentos do tipo aditivo nos materiais nos quais são aplicados^[7].

A história dos revestimentos se estende ainda mais para o passado do que qualquer outra faceta da ciência dos polímeros. Datado da pré-história e do homem Cro-Magnon, os revestimentos foram se desenvolvendo de forma lenta, partindo da arte à tecnologia atual. Os valores decorativos prevaleceram principalmente depois do Renascimento; a função protetora dos revestimentos surgiu após a Revolução Industrial^[8].

3.2.1 – Mercado global de revestimentos orgânicos

Desde a virada do século XX há um crescimento, relativamente estável, no consumo de revestimentos orgânicos, algo em torno de 2% ao ano, como mostra a Figura 2. Este aumento no consumo tem sido impulsionado por uma aceleração nos gastos mundiais em construção civil, particularmente na construção residencial^[9].

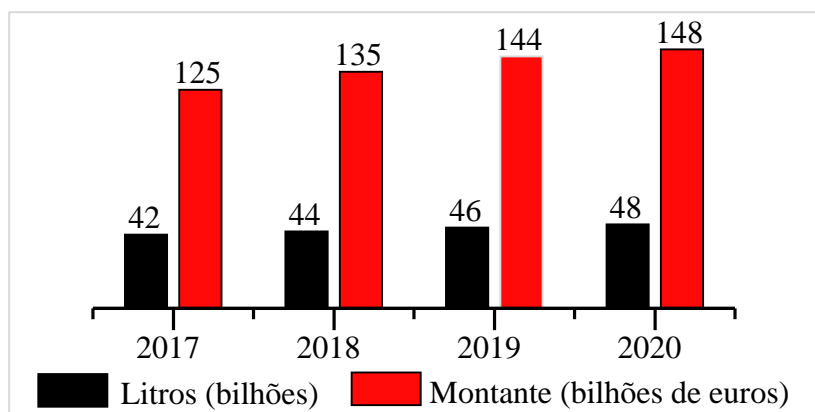


Figura 2: Mercado global de revestimentos orgânicos^[9].

O mercado de revestimentos é geralmente dividido em três categorias: tintas arquitetônicas (decorativas), revestimentos industriais OEM (Original Equipment Manufacturer - Fabricante Original do Equipamento) e revestimentos para fins especiais. A Figura 3 expõe os valores, aproximados, da contribuição de cada categoria no mercado mundial de revestimentos orgânicos no ano de 2017^[9].

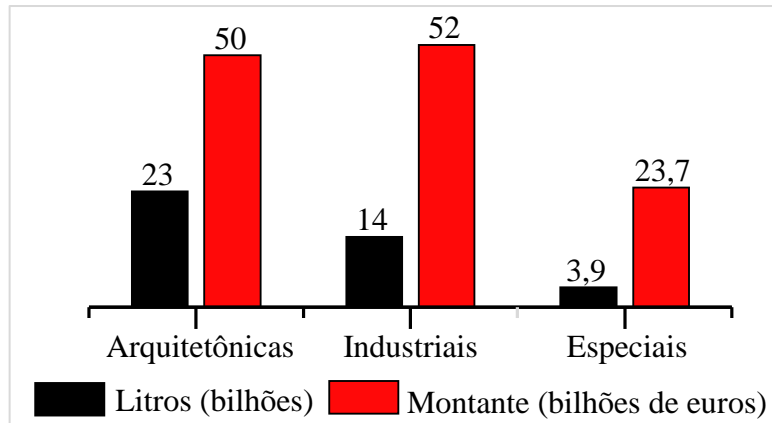


Figura 3: Mercado global de revestimentos orgânicos por categoria^[9].

3.2.2 – Aplicações

Os revestimentos são utilizados para fins de proteção, decoração e funcionalidade em uma ampla variedade de produtos - desde brinquedos de crianças a mísseis guiados. Em foguetes e naves espaciais, as tintas fornecem identificação, proteção ambiental e controle de temperatura^[10].

Das funções dos revestimentos orgânicos a mais importante, em termos econômicos, é a proteção de superfícies. Assim, os revestimentos ajudam a reter valor e melhorar as propriedades de usabilidade de quase todos os produtos e, portanto, são de grande significado econômico. Particular menção deve ser feita à proteção de bens feitos de metais que muitas vezes para obterem proteção anticorrosiva precisam ser pintados^[11].

3.2.3 – Tipos de revestimentos orgânicos

Os revestimentos orgânicos podem ser encontrados em diversas formas, como os vernizes, tintas e lacas^[10]:

3.3 – VERNIZES

Os revestimentos orgânicos são misturas complexas de substâncias químicas que podem ser agrupadas em quatro grandes categorias: (1) ligante orgânico (também chamado de resina), (2) componentes voláteis (solventes), (3) aditivos e (4) pigmentos^[12]. Esta última categoria (pigmentos) não é encontrada nos vernizes.

Quando um verniz é aplicado sobre superfícies metálicas, ele seca e deixa um revestimento duro e geralmente transparente. Dá um acabamento duro e lustroso à superfície^[13].

3.3.1 – Resinas

As resinas podem ser sintéticas ou naturais. As sintéticas são classificadas como termoplásticas ou termorrígidas. A primeira é um polímero que se torna macio ou fluido quando aquecido e depois ganha fase sólida quando resfriada. A última é um pré-polímero existente em uma fase sólida ou viscosa macia que muda para um polímero infusível através do processo de cura^[13].

A formação do filme (isto é, a transição de um produto líquido para um revestimento sólido) pode ocorrer de três maneiras: por evaporação do solvente, por uma reação química ou por uma combinação de ambos. Os revestimentos de secagem física dependem da evaporação de solventes do revestimento líquido para a transformação em um revestimento sólido, enquanto os revestimentos quimicamente curados são formados por uma reação química entre um reagente de resina e um reticulador (também denominado agente de cura). Os revestimentos de cura química e secagem física podem ser ainda divididos em subgrupos de acordo com o tipo de reação química ou agente usado para liquefazer o revestimento, conforme ilustrado na Figura 4^[4].

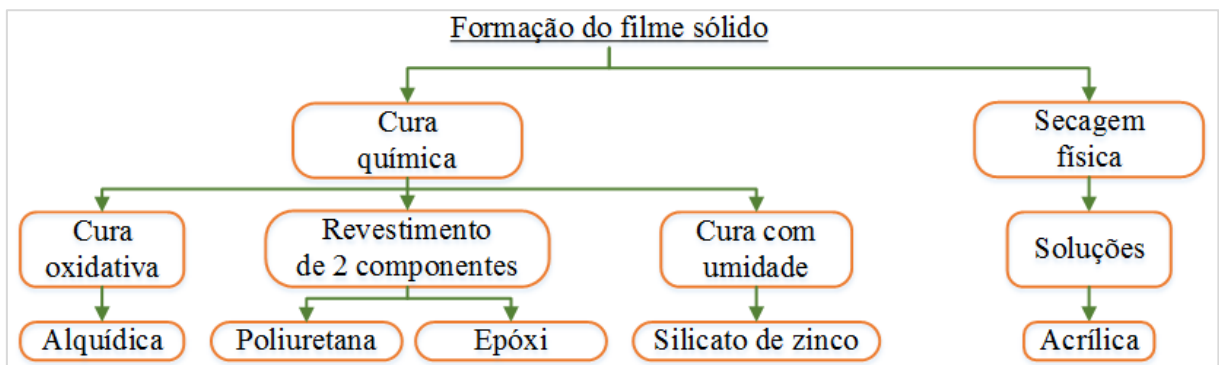


Figura 4: Classificação dos aglutinantes (resinas) de acordo com os mecanismos de cura^[4].

A resina governa, em grande medida, as propriedades do filme de revestimento orgânico. Alguns dos principais tipos de resina usados em revestimentos orgânicos (vernizes e tintas) são apresentados na Tabela 1^[12].

Tabela 1: Tipos de resinas e pesos moleculares^[14].

Resina	Peso molecular
Acrílica	APM
Epóxi	BPM
Poliuretanas	BPM
Alquídicas	BPM
Acetato de polivinila	APM
Poliésteres	BPM
Amínica	BPM

BPM = Baixo peso molecular

APM = alto peso molecular

O aglutinante ou resina forma a matriz do revestimento, a fase polimérica contínua na qual todos os outros componentes podem ser incorporados. A resina é o agente formador de filme de revestimento, como os vernizes. Sua densidade e composição são as principais responsáveis pela determinação da permeabilidade, resistência química e resistência a radiação UV do revestimento^[2].

3.3.1.1 – Resina acrílica

O termo acrílico é utilizado para representar os polímeros que contêm ésteres de acrilato e metacrilato em sua estrutura juntamente com outros compostos vinílicos insaturados. Os sistemas termoplásticos e termorrígidos são possíveis, este último formulado para incluir monômeros que possuem grupos funcionais adicionais que podem reagir ainda mais para fornecer reticulações após a formação da estrutura inicial do polímero^[14].

Os acrílicos se tornaram populares quando Du Pont descobriu que um peso molecular de 100.000 fornece as propriedades desejadas^[15]. Há uma ampla variedade de monômeros conhecida, devido a possibilidade de esterificação do ácido acrílico e metacrílico com vários álcoois. Os monômeros mais comuns são mostrados na Tabela 2^[16].

Tabela 2: Monômeros para resinas acrílicas^[16].

Monômeros acrílicos	Monômeros metacrílicos
Ácido acrílico	Metacrilato de metila
Acrilato de metila	Metacrilato de etila
Acrilato de etila	2-hidroxietil metacrilato

superioridade dos epóxis sobre os termofixos disponíveis na época – principalmente fenólicos e amino resinas, que produzem água como um produto de condensação indesejável – foi logo aparente^[18].

A primeira resina epóxi comercial desta classe, o diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA), mostrada na Figura 7, continua a ser a mais usada atualmente^[17].

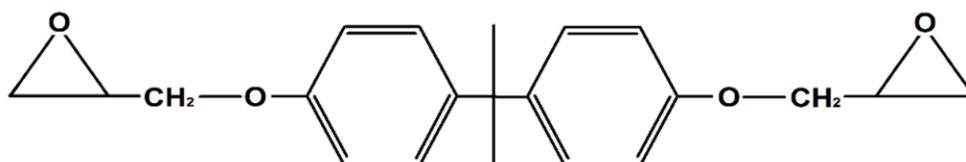


Figura 7: Estrutura química do diglicidil éter de bisfenol-A^[17].

A resina epóxi é amplamente utilizada em aplicações estruturais e compósitos especiais porque oferece uma combinação única de propriedades inatingíveis com outras resinas termofixas^[17]. Estas resinas são uma das classes mais versáteis de termofixos, com uma ampla gama de campos de aplicação, como mostrado na Figura 8^[18].

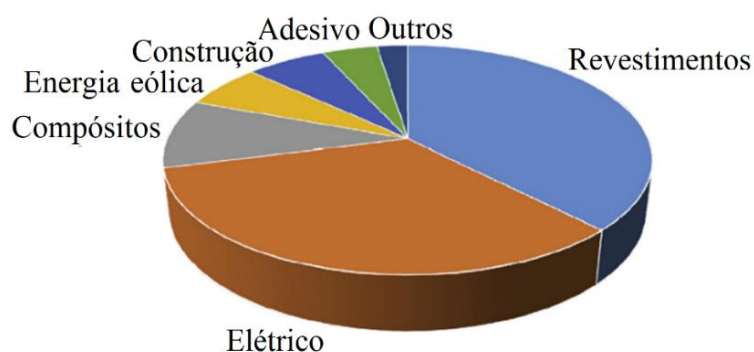


Figura 8: Campos de aplicação das resinas epóxi^[18].

Para converter as resinas epóxi em um polímero termofixo duro e infusível, é necessário o uso de agentes de reticulação/cura^[19]. O grupo epóxi possui uma ampla gama de reagentes ou agentes de cura, os quais podem ser catalisadores ou endurecedores^[20].

Os agentes de cura mais amplamente utilizados são aminas alifáticas, adutos epoxídicos, poliamidas de baixo peso molecular e resinas de fenol-formaldeído^[21]. A cura pode ocorrer por homopolimerização iniciada por um agente de cura catalítico ou por uma reação de poliadição/copolimerização com um agente de cura multifuncional^[19].

Os endurecedores fornecidos por aminas alifáticas e aromáticas e anidridos carboxílicos reagem diretamente com o epóxi e outros grupos da resina e, portanto, influenciam a estrutura

da resina curada. Nas formulações recomendadas pelos fabricantes de resinas, as proporções resina/endurecedor geralmente estão na faixa de 3:1 a 10:1 em massa^[20].

Devido a estrutura química dos revestimentos à base de resina epóxi ser composta, majoritariamente, por núcleos aromáticos isso os torna pouco resistentes ao intemperismo causado, sobretudo, pela radiação UV. Em face desta deficiência, para obter melhores propriedades, utiliza-se muitas vezes uma combinação de resina epóxi saturada com outros polímeros, obtendo-se sistemas acrílico-epóxi, epóxi-poliuretanos, etc^[22].

3.3.1.3 – Resinas poliuretanas

Desenvolvido pela primeira vez na Alemanha durante a Segunda Guerra Mundial, o conhecimento foi transferido para os Estados Unidos em 1945. Desde 1954, com o estabelecimento de várias grandes empresas para a fabricação e no desenvolvimento de resinas de poliuretano, o uso dessa classe versátil de polímeros tem crescido constantemente, com aplicações nos campos de espumas flexíveis e rígidas, elastômeros, fibras sintéticas, adesivos e revestimentos orgânicos^[10].

Os poliuretanos são formados por reações de isocianato ($R-N=C=O$) normalmente com grupos hidroxila, aminas ou água. Algumas reações típicas são mostradas na Figura 9^[23].

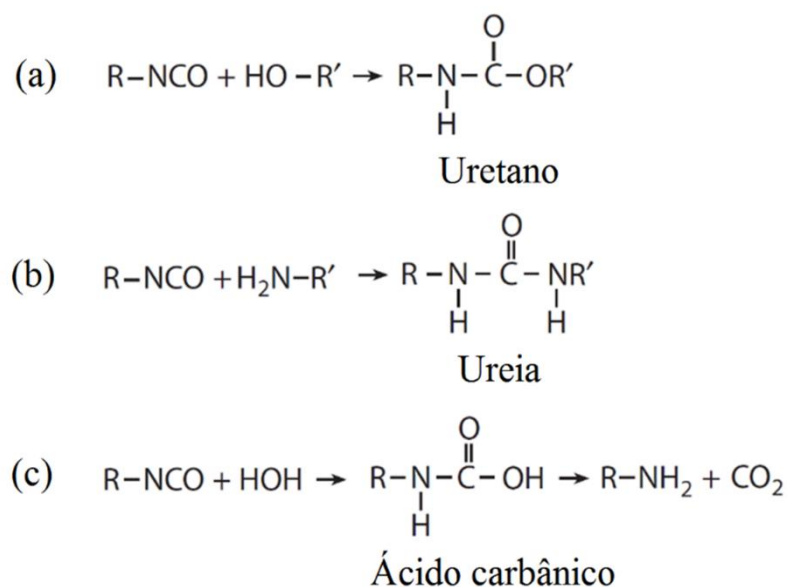


Figura 9: Algumas reações típicas de isocianato: (a) reação hidroxila, (b) reação amino e (c) reação com umidade^[23].

Os revestimentos de superfície poliuretânicos são extremamente flexíveis, resistentes à abrasão e possuem alta tenacidade, excelente resistência à água, boa resistência a ácidos e solventes, melhor resistência a álcalis que a maioria dos outros polímeros e em geral, boas propriedades mecânicas^{[23], [24]}.

Os revestimentos orgânicos poliuretânicos, sejam vernizes ou tintas, podem se apresentar nas formas mono e bicomponente, quando o grupo isocianato se fizer presente nos sistemas de resinas e tiver participação na cura do revestimento^[22].

No sistema monocomponente o revestimento sofrerá o processo de cura quando exposto a umidade, oxigênio ou calor^[22]. Baixa temperatura e baixa umidade atmosférica podem retardar consideravelmente a secagem. Uma das áreas de aplicação deste tipo de revestimento é para a vedação ou revestimento de pisos de concreto e pisos decorativos. Estes revestimentos de um componente quando pigmentados podem ser usados como revestimentos anticorrosivos de metal^{[22], [25]}.

Em revestimentos cujo sistema é bicomponente é realizada a mistura de dois tipos de componentes, o pré-polímero e o poli-isocianato, que são formulados para curarem a temperatura ambiente^[10].

Os tempos de secagem podem variar consideravelmente, dependendo dos tipos de polióis e poli-isocianatos utilizados. As propriedades deste tipo de revestimento dependem de certos fatores como conteúdo dos próprios grupos reativos e o estado físico das matérias-primas. O mecanismo de cura química dos revestimentos de poliuretano de dois componentes torna necessário considerar os seguintes pontos: ambos os componentes devem ser bem misturados; a reação que começa imediatamente após a mistura resulta em um aumento gradual a rápido da viscosidade; o aumento da viscosidade acaba levando a uma gelificação do revestimento^[25].

3.3.2 – Solventes

Conforme definido na norma DIN EN 971-1, os solventes são líquidos compreendendo um ou mais componentes que são voláteis sob as condições de secagem especificadas e podem dissolver fisicamente os agentes formadores do filme sem reações químicas^[11].

É necessário que seja utilizado de forma precisa, pois o uso em excesso pode causar problemas na formação do revestimento orgânico como formação de poros, perda de resistência, aderência e de brilho^[26].

3.3.3 – Aditivos

Fornecem características específicas para os revestimentos, criam condições adequadas para que a secagem ocorra corretamente e estabilizam o revestimento durante o período de armazenamento^[22]. São produtos dosados em pequenas quantidades para facilitar o processo de fabricação dos revestimentos orgânicos^[26].

A quantidade de aditivos na formulação de revestimentos muito dificilmente excederá 5% da composição. Os aditivos são divididos de acordo com sua função em quatro grupos: aditivos de cinética, de reologia, de processo e de preservação^[22].

3.4 – MECANISMOS DE PROTEÇÃO DOS REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Há, basicamente, três mecanismos pelos quais os revestimentos protegem os materiais: estabilização do óxido passivante na superfície, proteção catódica e pigmentos passivantes. As propriedades de barreira e adesão do revestimento não são mecanismos de proteção em si, mas são vitais para a longevidade do revestimento^[23].

3.4.1 – Barreira

O revestimento atua como barreira física ideal contra a difusão de água, gás e íons. Estas espécies têm diferentes rotas de difusão disponíveis dentro de um revestimento: (1) difusão através do ligante, dependente da mobilidade das moléculas de polímero, (2) difusão através dos poros ou defeitos semelhantes no revestimento e (3) difusão interfacial, na interface metal/revestimento ou pigmento/ligante. As propriedades da barreira física são de natureza limitada e cada revestimento orgânico é permeável à água e ao oxigênio em proporção inversa à espessura do revestimento^[27].

A permeabilidade é uma propriedade importante para muitas aplicações no setor industrial e biomedicina de polímeros. Polímeros que possuem baixa permeabilidade, ou seja, que possuem boas propriedades de alta barreira, são necessários para aplicações de embalagem de alimentos para evitar perda de sabor, cor e qualidade e para retardar a deterioração. No entanto, esta não é a única aplicação importante, existe uma gama de outras aplicações para polímeros com permeabilidade baixa, alta ou “personalizada”, como: revestimentos de proteção (por exemplo, vernizes e tintas), filtros, dessalinização da água e revestimentos de polímeros utilizados na liberação controlada de certos medicamentos^[28].

3.4.2 – Estabilização do óxido passivante na superfície

Quando o revestimento é aplicado sobre uma superfície limpa de metal, ela não é aplicada sobre o metal, mas sobre um óxido aderente e firme na superfície do metal. O óxido é formado imediatamente quando uma nova superfície metálica é criada. À medida que as reações continuam, o óxido cresce em espessura. Isso aumenta a resistência contra o transporte de elétrons e íons através do óxido, e a taxa de reação diminui gradualmente. A espessura do óxido seguirá uma taxa de crescimento logarítmico. A taxa de reação diminuirá e o metal será passivado^[23].

3.4.3 – Proteção catódica

Os revestimentos de proteção, usadas para proteger o substrato, utilizam pigmentos de proteção contra a corrosão. A tinta protege a superfície do aço catodicamente, quando contém uma quantidade suficiente de pó de zinco. As partículas de zinco no revestimento estão em contato elétrico com o substrato de aço e, por serem de um metal eletronegativo, são usadas como ânodos de sacrifício, inibindo, assim, a corrosão do aço^[29].

3.4.4 – Pigmentos passivantes

Os pigmentos anticorrosão em um revestimento são levemente solúveis em água. Seus íons dissociados migram para a interface metal/revestimento e a passivam, apoiando a formação de camadas finas de produtos de corrosão insolúveis, que inibem a corrosão adicional. Historicamente, o cromo hexavalente (cromato) tem sido frequentemente usado para esse fim, uma vez que o cromato é muito eficaz e fornece revestimentos altamente protetores^[23].

Há, além do íon Cr [VI], também o Cr [III] que também é bastante utilizado em processos industriais, contudo o primeiro é considerado cancerígeno e alérgico e o segundo apenas causa irritação^[30].

3.5 – PROCESSOS DE PINTURA

Há quatro métodos de aplicação de revestimentos, os quais são: (1) imersão, (2) aspersão (com auxílio de pistola convencional ou pistola sem ar (*airless spray*)), (3) a trincha e (4) a rolo^[1].

No método por imersão simples, a peça de trabalho é mergulhada dentro de um recipiente que contém um revestimento orgânico com viscosidade relativamente baixa, depois de um tempo de imersão a peça é removida. O escoamento, combinado com a evaporação dos solventes, deve durar o suficiente para garantir que não ocorram defeitos superficiais na forma de bolhas e furos. Este método tem como vantagens ser econômico, baixas perdas, mínima utilização de operadores e equipamentos, total cobertura da peça, etc. Uma das desvantagens da imersão simples é a não obtenção de espessuras uniformes de filme em todas as partes do objeto revestido, pois após a peça ser retirada do banho, o revestimento escorre por sua superfície em função da ação da gravidade, por isso as partes de baixo do objeto pintado serão mais espessas. Este escorrimento ocorre especialmente longe das bordas, em locais onde existem furos, depressões ou ressaltos na peça^[1] [11].

A espessura do filme na região de deposição é controlada por até 6 forças: (1) arrasto para cima no líquido pelo movimento do substrato, (2) força da gravidade, (3) força resultante da tensão superficial na concavidade do menisco, (4) força inercial da camada limite do líquido que chega à região de deposição, (5) gradiente de tensão superficial e (6) pressão de separação ou de combinação da camada limite (importante para filmes com menos de 1 μm de espessura)^[31].

Na imersão o substrato é retirado verticalmente do reservatório da solução a uma velocidade constante U_0 , conforme indicado na Figura 10. De acordo com as linhas de corrente na Figura 10, o substrato em movimento arrasta o líquido em uma camada limite de fluido que se divide em dois acima da superfície do banho líquido, retornando a camada externa ao banho. Acima do ponto de estagnação (S), quando o fluxo de movimento ascendente é equilibrado devido à evaporação, a posição e a forma do filme permanecem estáveis em relação à superfície do banho de revestimento. Como o solvente está evaporando e drenando, o filme arrastado adquire uma forma aproximada de cunha que termina em uma linha de secagem bem definida^[32].

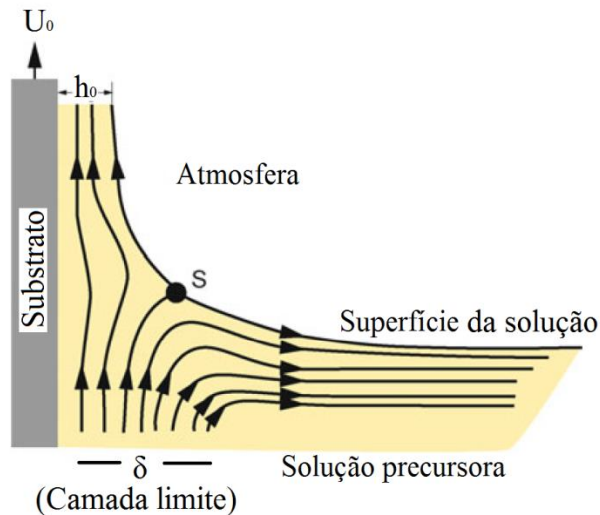


Figura 10: Detalhe dos padrões de fluxo (linhas de fluxo) durante o processo de revestimento por imersão^[33].

Quando a viscosidade do líquido (η) e a velocidade de subida do substrato são altas o suficiente para diminuir a curvatura do menisco gravitacional, a espessura do filme depositado (h) é aquela que equilibra o arrasto viscoso ($\eta U_0/h$) e a força da gravidade (ρgh), logo a equação para obtenção da espessura do filme será^[33]:

$$h_0 = C_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Em que a constante C_1 é de cerca de 0,8 para líquidos newtonianos.

Caso a velocidade de subida e a viscosidade do substrato sejam baixas esse equilíbrio é modulado pela razão de arrasto viscoso para tensão superficial líquido-vapor (γ_{LV}), assim a equação para espessura será^[33]:

$$h_0 = 0,94 \left[\frac{(\eta U_0)^{\frac{2}{3}}}{(\gamma_{LV})^{1/6} (\rho g)^{\frac{1}{2}}} \right]$$

3.6 – DEGRADAÇÃO DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Define-se degradação como sendo qualquer fenômeno que cause modificações químicas destrutivas com a quebra de ligações covalentes e formação de novas ligações. Geralmente estas modificações são acompanhadas de redução da massa molar e queda nas propriedades físico-mecânicas do polímero^[34].

Para que os revestimentos orgânicos – vernizes e tintas – funcionem como pretendido, precisam ser aplicados de forma correta, no entanto, mesmo sendo bem aplicados, ainda assim sofrerão degradação com o passar do tempo^[35]. Tal degradação fará a película protetora ser vencida pelo eletrólito, fazendo, desta forma, que o processo de corrosão do substrato seja iniciado.

Os polímeros (como vernizes), assim como os metais e cerâmicas, interagem com o meio que os cerca, isso acaba os fazendo sofrer deterioração de suas propriedades mecânicas, físicas e visuais. Nos polímeros a deterioração é denominada degradação. A deterioração nos metais ocorre quando estes perdem massa por dissolução – corrosão – ou através da formação de uma incrustação ou filme não metálico – oxidação^[5].

Os mecanismos de degradação comuns dos revestimentos incluem abrasão, impacto, rachaduras ou fissuras a baixa ou alta temperatura, quebra de ligação na matriz polimérica devido a reações de hidrólise, oxidação, ou luz ultravioleta, e ciclagem por congelamento e degelo. O resultado dessa degradação permite o acesso de reagentes à interface revestimento/substrato sem a necessidade de difusão através da matriz polimérica^[6].

Há algumas formas de abordar a degradação dos polímeros, uma delas é através dos processos responsáveis pela deterioração^[36]. Alguns destes processos são: térmico, químico, mecânico, fotodegradação, por radiação de alta energia e biológica^[37].

3.6.1 – Degradação térmica

Caso um homopolímero possua ligação cuja energia de ligação seja inferior à ligação covalente simples C-C (83 kcal/mol), então esta pode sofrer instabilização térmica e ser atacada por moléculas que possuam baixa massa molar como o oxigênio e a água. Considerando-se a cadeia polimérica como um todo, este ataque – que normalmente provoca cisão da ligação polimérica – pode ser distribuído de forma aleatória na cadeia principal, gerando degradação térmica. Isto é algo comum na hidrólise de náilons, poliésteres, etc.^[34].

O comportamento térmico de polímeros em temperaturas elevadas mostra que sua estabilidade e o mecanismo de degradação térmica dependem principalmente da estrutura molecular do polímero. Assim, por exemplo, átomos de carbono terciários na cadeia enfraquecem as ligações C-C adjacentes na cadeia. O átomo de carbono quaternário é ainda mais eficaz nesse aspecto do que os carbonos terciários. A abundância de hidrogênio na cadeia leva à formação de produtos voláteis que variam em tamanho e sua escassez na cadeia principal

causará a formação de monômeros por um processo de descompactação nas extremidades originais da cadeia, bem como nas novas extremidades formadas por cisões aleatórias^[38].

A degradação térmica geralmente resulta dos efeitos combinados da pirólise e da oxidação térmica. Reações hidrolíticas devido a traços de umidade retida também podem contribuir, particularmente em polímeros de condensação. O isolamento das reações pirolíticas pela exclusão total de oxigênio ou água só pode ocorrer no vácuo total ou em uma atmosfera completamente inerte e seca. Na prática, no entanto, a degradação térmica geralmente ocorre em uma atmosfera limitada de oxigênio. Traços de umidade também podem estar presentes^[39].

No caso de queima, para que este processo seja autossustentável, é necessário que os gases em combustão retornem calor suficiente ao polímero, gerando compostos voláteis inflamáveis. Esses voláteis reagem com o oxigênio no ar acima do polímero para gerar calor, e uma parte desse calor é transferida de volta ao polímero para continuar o processo^[40].

Geralmente, as alterações associadas à degradação térmica dos polímeros seguem uma série de reações químicas via cisão em cadeia das macromoléculas. A química real por trás do mecanismo de reação depende de vários fatores. As reações de cisão em cadeia geralmente seguem uma rota de radicais livres de várias etapas compreendendo (i) iniciação, (ii) propagação e (iii) etapas de terminação^[41].

3.6.2 – Degradação química

A degradação iniciada por agentes químicos deveria ocorrer apenas em casos específicos, nos quais o polímero fosse exposto a um agente agressivo, porém isto não acontece devido aos polímeros produzidos industrialmente possuírem algum tipo de contaminante (impurezas do monômero, aditivos, resíduos de catalisador, etc.) que pode auxiliar na degradação por ataque químico. Quando expostos a atmosfera inerte, os contaminantes não são reativos, mas se expostos a luz e/ou calor estes passam a auxiliar no processo de degradação do polímero. A degradação química pode ser classificada de duas formas: agentes externos de ataque químico e internos ao polímero^[36].

Quando ocorre degradação química há quebra de ligação covalente na cadeia polimérica, o que faz com que o peso molecular seja diminuído. Quando tensões no polímero são aplicadas, então isto pode acelerar drasticamente a degradação química, devido à quebra mais fácil da ligação de cadeias tensionadas ou ao aumento da solubilidade do ambiente. Quando esse

mecanismo opera, o termo "corrosão sob tensão" é às vezes usado, embora seja claramente diferente do mecanismo que opera nos metais^[42].

Este tipo de degradação sob a influência de oxidantes é um processo complexo, incluindo, via de regra, reações químicas radicais, moleculares e iônicas. A degradação sob a influência de ácidos e bases consiste em grande parte de reações hidrolíticas, solvolíticas ou de abstração^[43].

Os contaminantes atmosféricos desempenham um papel menor na quebra de polímeros. No entanto, eles podem contribuir para a degradação do revestimento, tornando-o mais vulnerável à degradação pela luz UV, água ou calor. Algumas espécies químicas como contaminantes atmosféricos no vento ou chuva, são depositadas sobre os revestimentos e estes se combinam com a condensação para formar soluções agressivas, geralmente salinas ou ácidas. A maioria dos polímeros usados em revestimentos modernos tem boa resistência a ácidos e sais; no entanto, os revestimentos modernos também contêm um grande número de aditivos, que podem ser vulneráveis a ataques químicos^[23].

Dois tipos importantes de degradação química são a oxidação e a solvólise. A degradação oxidativa é um tipo muito comum de degradação em polímeros e é geralmente combatida com a adição de antioxidantes. As reações de solvólise dizem respeito à quebra das ligações C–X, onde X representa um átomo que não é carbono. A hidrólise é um tipo importante de solvólise; esquematicamente a reação pode ser descrita na Figura 11^[44].



Figura 11: Reação de hidrólise^[44].

3.6.3 – Degradação mecânica

A degradação mecânica pode ser iniciada tanto por esforços mecânicos quanto por aplicação de tensões mecânicas e é tem um sentido bastante abrangente, pois compreende desde os fenômenos de fratura, o processamento, até modificações químicas induzidas através de tensão mecânica ou por cisalhamento combinado com reação química^[36].

O melhor exemplo de degradação mecânica é durante o processamento de polímeros. Há quatro rotas principais que determinam a degradação mecânica: rebarbação, prensagem do adesivo, moldagem por compressão, moldagem por injeção^[45].

O fenômeno básico envolvido ao submeter o polímero a forças de cisalhamento muito poderosas é a quebra da molécula. A degradação mecânica reduz o peso molecular médio do polímero. Em condições de campo, as tensões mecânicas agem em sinergia com outros parâmetros ambientais, como temperatura, radiação UV e umidade^[46].

Várias abordagens teóricas foram desenvolvidas para descrever a degradação mecânica. Um dos estudos anteriores foi realizado por Frenkel e Kauzmann e Eyring. Eles propuseram que as macromoléculas lineares são estendidas em um campo de cisalhamento na direção do movimento. A tensão das moléculas é concentrada principalmente no meio da cadeia. Nenhuma degradação é esperada quando o grau de polimerização estiver abaixo de um determinado valor crítico. Bueche prevê que os emaranhados produzem tensão preferencial na seção média das macromoléculas. Assim, é mais provável que a cisão da cadeia ocorra no centro da cadeia. Ele também prevê que a ruptura da cadeia principal aumenta drasticamente com o aumento do peso molecular^[44].

A degradação mecânica, geralmente, refere-se a efeitos macroscópicos causados sob a influência de forças de cisalhamento. Essas forças resultam na formação de macro radicais como mostra a Figura 12. Tais radicais podem recombinar na ausência de oxigênio. Na presença de oxigênio, podem ser formados radicais peróxidos, o que leva à degradação das cadeias poliméricas, conforme a Figura 13^[47].

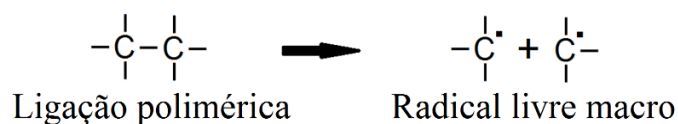


Figura 12: Formação de radicais livres macro^[47].



Figura 13: Formação de radicais peróxido^[47].

3.6.4 – Fotodegradação

A fotodegradação (cisão da cadeia e/ou reticulação) ocorre pela ativação de uma macromolécula de polímero através da absorção de um fóton de luz pelo polímero^[48].

Os polímeros atualmente usados em larga escala podem ser divididos em três grupos, dependendo de sua resistência à fotodegradação: polímeros altamente fotoestáveis que são comumente usados sem o fotoestabilizador adicionado, acrílicos; polímeros moderadamente

fotoestáveis que podem ser utilizados sem fotoestabilizador, policarbonatos; polímeros pouco fotoestáveis que requerem uma estabilização extensiva para usos ao ar livre, cloreto de polivinila^[49].

A fotodegradação pode ser realizada usando polímeros instáveis a fontes de luz ou o uso de aditivos que sofrem fotodegradação. Copolímeros de divinil cetona com estireno, etileno ou polipropileno são exemplos de materiais suscetíveis à fotodegradação. A adição de um material absorvente de radiação UV também atuará para facilitar a fotodegradação. Um exemplo é a adição de ditiocarbamato de ferro. Em todos os casos, a degradação deve ser controlada para garantir que o polímero não se degrade prematuramente^[50].

Durante a fotodegradação do polímero, ocorrem dois tipos de processos: (1) reações fotoquímicas primárias devido à radiação absorvida, resultando na formação de rearranjos de radicais livres ou não radicais; (2) as reações secundárias nas quais os radicais formados iniciam uma série de reações independentes da luz^[48].

Tanto na ausência de oxigênio (quebra de cadeia ou reticulação) quanto na presença de oxigênio (foto-oxidativa) a fotodegradação pode ocorrer. O processo de degradação foto-oxidativa é induzido pela radiação UV e outros catalisadores (ou ambos) e pode ser acelerado a temperaturas elevadas. A fotodegradação do poliestireno (por exemplo, fragilização e mudança de cor) pode ocorrer mediante irradiação com uma porção de luz UV que está contida na luz solar^[47].

3.6.5 – Degradação por radiação de alta energia

A iniciação por radiação de alta energia não é tão comum, mas ocorre nos mais variados tipos de aplicações de termoplásticos e elastômeros. Esta radiação de alta energia pode ser definida como uma radiação eletromagnética com energia quântica e cinética acima da energia de dissociação das ligações químicas. Algumas das radiações causadoras de danos nos polímeros são os feixes de elétrons, raios X, β , γ e UV, sendo os raios UV a principal fonte causadora de danos^{[5], [36]}.

A exposição à radiação UV pode causar degradação significativa de muitos materiais através da quebra de cadeias poliméricas, produzindo radicais e reduzindo, assim, o peso molecular, causando, deste modo a deterioração das propriedades mecânicas, amarelamento, perda de brilho, etc., tornando os materiais inúteis após um tempo imprevisível^[47].

A morfologia dos polímeros sólidos também é um parâmetro importante. Assim, pode-se esperar que as mudanças induzidas por radiação difiram nas regiões cristalina e amorfa^[51].

A proteção dos polímeros contra altas doses de radiação (20-1000 kGy) requer aditivos eficientes, que previnam e/ou interrompam as reações em cadeia. Alguns estabilizantes são utilizados para proteger os polímeros dos danos causados pela radiação.

3.6.6 – Degradação biológica

A decomposição ou destruição de moléculas contaminantes pela ação da enzima secretada por microrganismos é conhecida como biodegradação^[52]. A degradação biológica acontece quando um material é utilizado como fonte de nutrição a microrganismos – fungos, bactérias ou algas – que estão no meio no qual o material se encontra^[36].

A degradação iniciada biologicamente está fortemente relacionada à degradação química no que diz respeito ao ataque microbiano. Os microrganismos produzem uma grande variedade de enzimas capazes de reagir com polímeros, sejam naturais ou sintéticos. O ataque enzimático do polímero é um processo químico induzido pelos microrganismos para obter alimentos (o polímero serve como fonte de carbono). O ataque microbiano dos polímeros ocorre em uma faixa bastante ampla de temperaturas. Temperaturas ótimas de proliferação de até 60°C ou 70°C não são incomuns^[37].

A topologia da superfície pode ser importante no processo de colonização e as propriedades poliméricas como peso molecular, forma, tamanho e aditivos são características únicas, que podem limitar a biodegradabilidade. As superfícies hidrofílicas podem fornecer um local mais adequado para a colonização^[53].

3.7 – TESTES DE DEGRADAÇÃO ACELERADA

Os testes de degradação acelerada, bastante utilizados com o objetivo de se avaliar o desempenho dos revestimentos orgânicos, são empregados desde o século XX quando não há disponibilidade em fazer a avaliação sob condições reais. Um teste de degradação acelerada é definido como um procedimento que visa obter resultados em um intervalo de tempo menor quando comparado com um teste realizado em condições naturais^[54].

A avaliação da degradação de revestimentos orgânicos em ambientes pouco agressivos faz com que somente sejam observadas mudanças nas suas características após um tempo

relativamente longo, em face disto, costuma-se fazer uso de testes de degradação acelerada com auxílio de câmaras úmida, câmaras QUV, câmaras de névoa salina, etc.

Estas câmaras de degradação são fechadas e permitem que as amostras possam ser acondicionadas em seu interior e testadas em condições – como temperatura, incidência de luz e umidade – pré-programadas de acordo com normas técnicas.

3.7.1 – Câmara úmida

O ambiente interno da câmara úmida simula uma atmosfera rural com ausência de poluentes, temperatura de 37 °C a 43 °C e umidade relativa do ar de 100 %. Os principais defeitos que ocorrem nos revestimentos orgânicos quando expostos nesta câmara são bolhas e variações no brilho e cor. O contato entre as amostras deve ser evitado para que não seja formado um par galvânico^[22].

3.7.2 – Câmara QUV

Esta câmara QUV visa reproduzir os efeitos climáticos que ocorrem quando os materiais são expostos à luz solar (direta ou através do vidro da janela) e à umidade como chuva ou orvalho na utilização real^[55]. Radiações com comprimentos de onda menores que 280 nm não são utilizados na câmara QUV, pois possuem energia não natural^[22]. Na câmara QUV são utilizados os comprimentos de onda referentes ao espectro de radiação UV, pois é sabido que quanto menor o comprimento de onda maiores serão os danos fotoquímicos^[54].

Os raios UV, apesar de representar apenas 5 % da luz solar que incide sobre a Terra, são majoritariamente responsáveis pelos danos causados aos polímeros^[56]. Em face disto, as lâmpadas utilizadas nas câmaras de QUV produzem apenas radiação UV.

A câmara QUV é programada de tal forma que o ciclo de radiação UV e condensação aconteçam separados. Tal programação é realizada devido a radiação UV e condensação ocorrerem separadamente no intemperismo natural, já que a umidade condensa majoritariamente a noite^[22].

Para simulações de radiação UV direta, recomenda-se a lâmpada UVA-340. A Figura 14 ilustra a distribuição de energia espectral da lâmpada UVA-340 em comparação com a luz do sol do verão^[55].

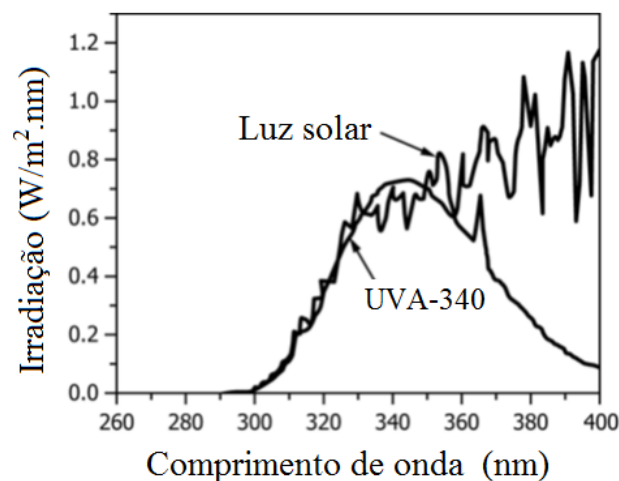


Figura 14: Distribuição de energia espectral da lâmpada UVA-340 e da luz solar^[55].

3.8 – ANÁLISES DE REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Para avaliar o quanto revestimentos orgânicos são protetivos e as mudanças sofridas em suas propriedades depois de degradados, existe uma gama de testes que podem ser feitos, dentre os quais estão: espessura, rugosidade, molhabilidade, adesão, cor, brilho, empolamento, resistência ao impacto, grau de enferrujamento, etc.

3.8.1 – Espessura

Uma propriedade dos revestimentos que atenuará a permeabilidade da água e do oxigênio é a espessura. Quanto mais espesso o filme, maior será a dificuldade que essas substâncias terão para difundir^[23].

Muitos revestimentos apresentam desempenho inferior se não aplicados à espessura recomendada e isso pode resultar em grandes problemas e perdas financeiras posteriormente. Assim como a preparação, o teste e a inspeção de revestimentos é outro componente importante do processo de aplicação de revestimentos protetores em metais^[57].

Em revestimentos orgânicos usados para proteção contra a corrosão, é amplamente conhecido, que os revestimentos mais espessos geralmente oferecem melhor proteção do que os revestimentos mais finos, que pode existir uma espessura abaixo da qual o revestimento tenha uma degradação significativa do desempenho e que pode haver uma segunda espessura acima da qual não ocorre mais nenhum aumento no desempenho. Além disso, também parece ser amplamente conhecido que várias camadas de revestimento oferecem melhor proteção contra a corrosão do que os sistemas de revestimento único^[58].

3.8.2 – Rugosidade

Os revestimentos podem ser destruídos pela radiação UV, causando degradação do polímero, resultando em uma maior rugosidade da superfície. Em condições de alta umidade ou após contato com a solução eletrolítica, a água é acumulada na superfície rugosa^[59].

A degradação dos revestimentos pode acarretar rompimentos de cadeias poliméricas, fazendo com que a rugosidade sofra aumento. Um aumento na rugosidade ocasiona mudanças na intensidade do brilho do revestimento^[60].

Alguns dos parâmetros mais usados são na medição de rugosidade são Ra (esvio médio da linha central no perfil de rugosidade) e Ry (Diferença de altura entre o pico mais alto e o vale mais baixo ao longo da linha)^[61].

3.8.3 – Molhabilidade

A molhabilidade tem um papel importante em muitos processos industriais: para pintura e impressão a tensão superficial do líquido e as propriedades do sólido devem ser otimizadas para garantir uma aderência adequada do líquido ao sólido^{[62], [63]}.

Esta propriedade é comumente caracterizada pelo ângulo de contato, o qual é definido como o ângulo entre a linha tangente à interface líquido-vapor e a linha de contato entre a interface sólido-líquido, como mostra a Figura 15^{[63], [64]}.

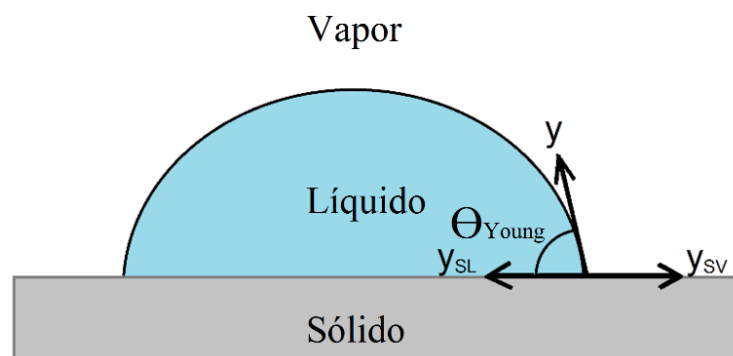


Figura 15: Gota de água em substrato sólido ideal^[63].

Em que:

θ_{Young} = Ângulo de contato de Young;

y_{SL} = Tensão interfacial entre o sólido e líquido;

y_{SV} = Tensão interfacial entre o sólido e vapor.

O ângulo de contato de Young é determinado pelo balanço da projeção horizontal da tensão superficial da água ao longo da superfície sólida ($\gamma \cdot \cos\theta_{\text{Young}}$) e pelas tensões interfaciais γ_{SL} e γ_{SV} . O ângulo de contato entre o líquido e uma superfície sólida ideal é tradicionalmente definido usando a equação de Young^{[63], [64]}.

$$\cos\theta_{\text{Young}} = \frac{\gamma_{\text{SV}} - \gamma_{\text{SL}}}{\gamma}$$

Molhabilidade é a capacidade dos líquidos manterem contato com superfícies sólidas. É resultado direto de interações intermoleculares que ocorrem quando dois meios (líquido e sólido) são reunidos. Os estudos de molhabilidade geralmente envolvem medidas do ângulo de contato, que indica o grau de umedecimento quando um sólido e um líquido interagem. Ângulos maiores e menores que 90° correspondem, respectivamente, a baixa e alta molhabilidade. Ângulos maiores que 150° indicam contato mínimo entre a gota de líquido e a superfície e corresponde a um comportamento superhidrofóbico, como indicado na Figura 16^[65].

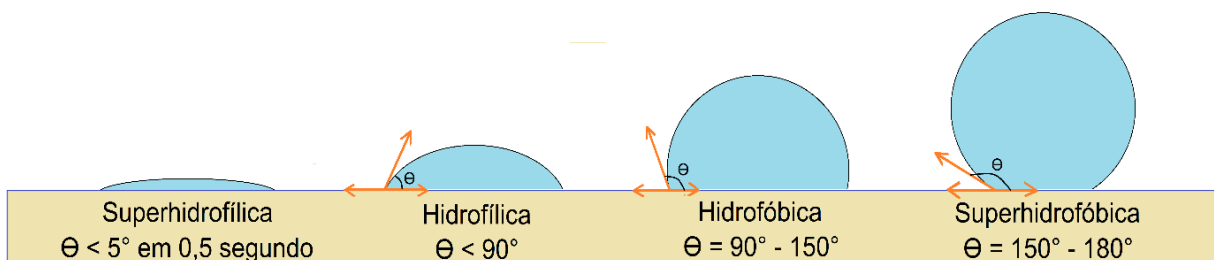


Figura 16: Ângulo de contato para materiais sólidos de diferentes molhabilidades^[66].

A molhabilidade depende da polaridade da superfície do material. Se a superfície é composta de grupos polares, então será hidrofílica; se possuir grupos apolares majoritariamente, então será hidrofóbica^[67]. A molhabilidade também depende de fatores como rugosidade, heterogeneidade da superfície do substrato, reações entre líquido e o sólido, atmosfera do ensaio, tempo e a temperatura^[68].

Caso o revestimento sofra degradação, isso poderá fazer sua superfície ficar mais hidrofílica, ou seja, passará a ter menor ângulo de contato, fazendo o tempo de molhamento e as propriedades de corrosão do sistema serem alteradas^[69].

Com tempo maior de molhamento, isto permitirá que a água penetre mais facilmente no material para causar oxidação interna do material revestido. Permitirá também que haja tempo

para aditivos solúveis serem lixiviados do material e, no caso de revestimentos orgânicos, dá tempo para a água permear através do recobrimento e dissolver produtos solúveis entre o revestimento e o substrato^[54].

3.8.4 – Adesão e coesão

A adesão é definida como atração molecular e ligação mecânica entre um revestimento e um substrato^[70]. A capacidade de aderir ao substrato durante a vida desejada do revestimento é um dos requisitos básicos de um revestimento de superfície, perdendo apenas para a necessidade inicial de molhar o substrato^[71].

Esta propriedade é bastante importante para os revestimentos, especialmente para os que tem função de proteger o substrato contra a corrosão. O agente corrosivo mais prejudicial à adesão de revestimentos e adesivos orgânicos é a água^[72].

A adesão não é apenas determinada pelas características do revestimento, mas também pelas características do substrato. Para criar uma aderência ideal, o processo de revestimento deve ser precedido por processos de limpeza ou pré-tratamentos de formação de camadas^[11].

Os mecanismos de adesão podem ser divididos em três grupos: (1) ancoragem mecânica, (2) ligação física, (3) ligação química. Em todos os sistemas de substrato/revestimento, bem como na tecnologia de união geral, esses mecanismos individualmente ou em conjunto são responsáveis pela adesão^[73]. A textura da superfície do substrato é importante para a adesão de revestimentos que dependem da ligação mecânica à superfície^[74].

Além da adesão, outra característica importante dos revestimentos é a coesão, que é definida como a propriedade que gera atração do revestimento para si mesmo, sendo a “força interna” do revestimento. Uma boa coesão requer propriedades mecânicas mais fortes; o revestimento deve ser apenas moderadamente solúvel, duro e não permeável a gases, enquanto para uma boa adesão - "força externa" de um revestimento - são necessárias propriedades mecânicas mais fracas e aderentes; devendo o revestimento ser solúvel, macio e permeável aos gases. Nota-se que estas duas características são opostas e de suma importância para os revestimentos, necessitando, desta forma, um equilíbrio entre elas para o revestimento seja o mais ideal possível^[15].

Muitos engenheiros e cientistas acreditam que a energia da superfície é importante para a adesão. No entanto, um aumento na energia da superfície não melhora necessariamente a adesão, ou seja, a energia necessária para separar um polímero (viscoelástico) de uma superfície

(geralmente chamada de trabalho de adesão) não é diretamente proporcional à tensão superficial. Assim, a tensão superficial desempenha apenas um papel menor de adesão, ao contrário do que geralmente se acredita. Não obstante, a tensão superficial e o umedecimento ainda são importantes quando se trata de iniciar a adesão^[75].

A Figura 17 mostra as formas de fratura em um sistema substrato/revestimento. A forma de avaliação da adesão e coesão de revestimentos é pelo teste de aderência pull-off, no qual se utiliza um pino metálico (chamado de dolly) colado sobre um revestimento com auxílio de um adesivo. Após a cura do adesivo, a dolly é tracionada até que seja desprendida.

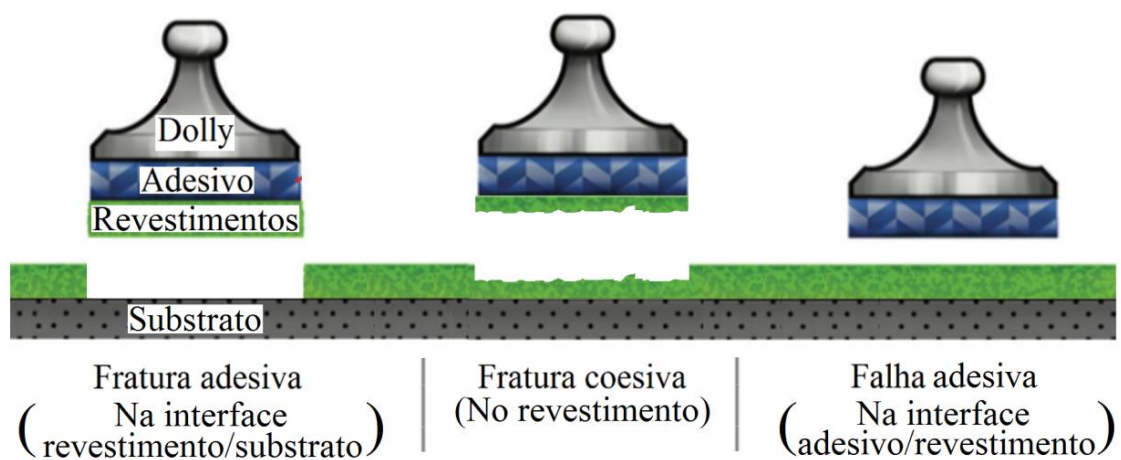


Figura 17: Tipos de fratura no teste de aderência Pull-off (adaptada de ^[76]).

A falha de adesão pode ocorrer de forma que o revestimento destaque do substrato totalmente ou apenas uma parte perca adesão e se destaque. O primeiro caso expõe totalmente o substrato, tornando-se mais maléfico, pois o desprotege totalmente contra a corrosão, enquanto o segundo caso é menos prejudicial, pois a fratura coesiva, mesmo que torne o revestimento menos espesso, manterá o substrato protegido^[77].

3.8.5 – Cor

Colorimetria é a ciência da medida da cor. Três coisas contribuem para a nossa percepção da cor de um objeto: a natureza da iluminação, as propriedades ópticas do próprio objeto e a resposta do olho humano, de acordo com a Figura 18^[78].

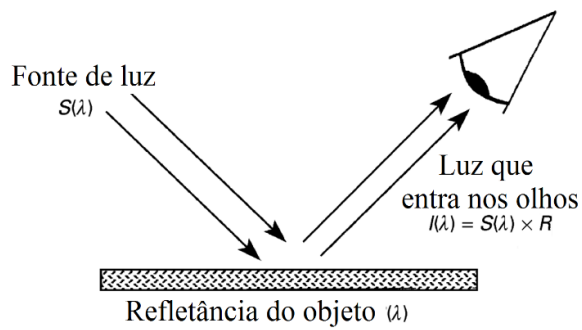


Figura 18: Como os olhos enxergam as cores^[78].

A natureza da iluminação pode ser caracterizada pela distribuição espectral de potência $S(\lambda)$ da fonte de luz, a intensidade relativa da iluminação em cada comprimento de onda no espectro visível. O objeto reflete uma certa fração da luz incidente, e isso pode ser caracterizado pelo espectro de refletância $R(\lambda)$. A intensidade da luz que entra no olho, $I(\lambda)$, é o produto desses termos. Assim, para medir a cor e especificá-la por números, é necessário especificar cada um desses três componentes do trio de cores^[78].

O acrônimo NCS corresponde às iniciais da expressão em inglês "Natural Color System". Esse sistema é baseado nas ideias de Ewald Hering. Segundo essa teoria, qualquer estímulo visual pode ser descrito em termos de semelhança com as seis sensações básicas: preto, branco, vermelho, amarelo, verde e azul^[79].

No ano de 1976 foi criado o espaço de cor CIELAB, que define a cor de um objeto através de três parâmetros: L^* , a^* e b^* . O parâmetro L^* vai da cor preta à branca, o a^* vai do vermelho ao verde e, por fim, o b^* vai do azul ao amarelo, conforme mostrado na Figura 19^[60].

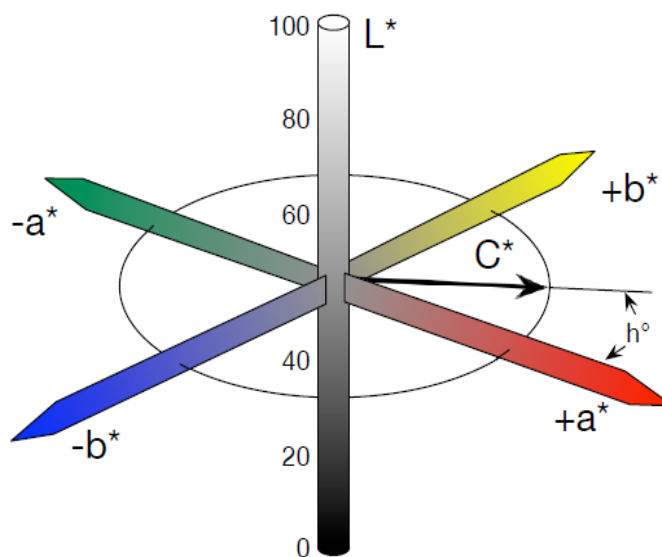


Figura 19: Espaço de cor CIELAB^[79].

A mudança de cor nos materiais poliméricos demonstra a evolução da degradação destes. Após os polímeros serem degradados, passam a surgir nestes, alguns compostos que têm como característica a absorção de luz na faixa espectral do amarelo. O processo de degradação afeta, por exemplo, o monômero butadieno, pois este monômero possui ligações de baixa energia, isso acarreta o rompimento de suas ligações, formando subcomponentes, os quais acabam causando alterações micro e macroscópicas^[80].

3.8.6 – Brilho

As propriedades visuais de uma superfície, como o brilho, têm muita importância na indústria de produção. Por exemplo, na indústria automotiva ou de telefonia móvel, a aparência visual de um produto pode ter influência na decisão de compra dos clientes.

O brilho é a propriedade caracterizada pela capacidade de uma superfície em refletir a luz^[81]. A refletância de uma superfície é uma função sensível de sua rugosidade^[82]. Somente espelhos de metal altamente polido têm refletância quase total. Se a refletância for quase zero, a superfície parecerá totalmente fosca^[83].

Na Figura 20 é exibida a forma como uma placa de calibração preta tem seu brilho afetado em função da rugosidade superficial. Os dados das curvas foram obtidos em placas pretas feitas do mesmo material e com um único índice de reflexão^[84].

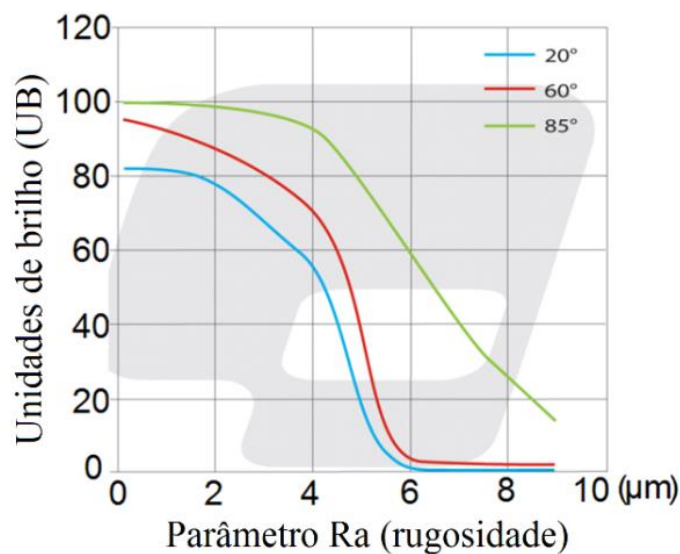


Figura 20: Dependência do brilho em função da rugosidade superficial para uma placa de calibração preta^[91].

3.8.7 – Impacto

Um ponto com falha no revestimento, causado por impactos, pode afetar um local de grandes dimensões devido a penetração de agentes agressivos através de tal falha. Para evitar falhas, as películas, formadas pelos revestimentos orgânicos, devem ser resistentes choques mecânicos sem que trinquem, fissurem ou se destaquem do substrato. Uma forma de avaliar a resistência dos revestimentos é através do teste de impacto, podendo este ser direto ou indireto, como mostrado a Figura 21^[22].

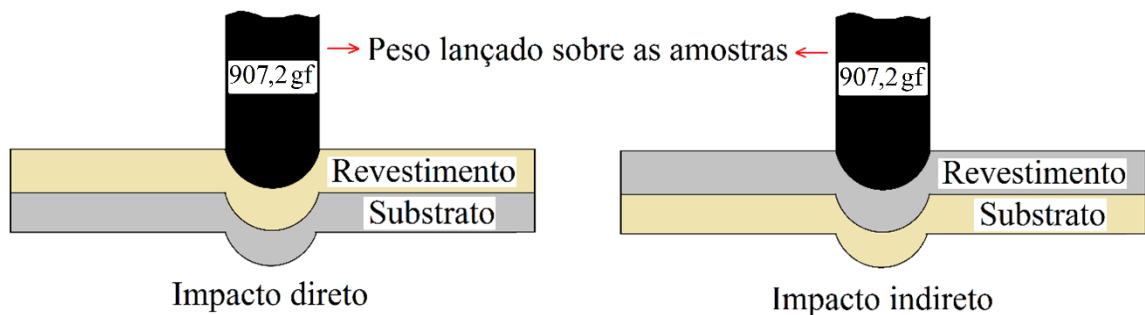


Figura 21: Ilustração do teste de impacto direto e indireto em revestimentos (Adaptado de [22]).

O teste de resistência ao impacto é considerado útil na previsão do desempenho de revestimentos orgânicos^[85].

Um exemplo de local revestido que passa por choques mecânicos são as partes interna e laterais dos para-lamas dos automóveis que sofrem impactos de muitas pedras arremessadas pelas rodas^[22].

Os materiais ao receberem choques mecânicos acabam sofrendo deformações. A Figura 22 mostra um gráfico de tensão (σ) versus deformação (ϵ)^[86].

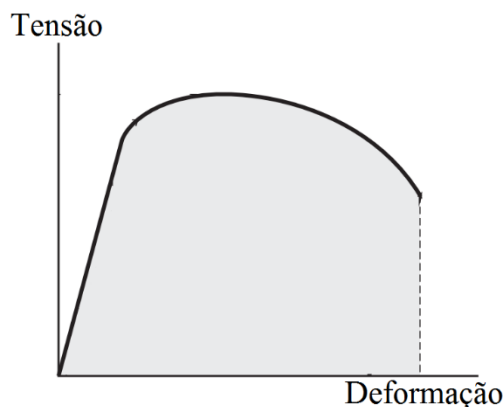


Figura 22: Curva tensão-deformação indicando a tenacidade de um material (Adaptada de [86]).

A área sombreada de cinza na curva de tensão-deformação da Figura 24 é definida como a tenacidade do material^[86]. Ou seja, materiais que suportem maiores deformações e que necessitam de maiores energias para se romperem serão mais tenazes.

Na Figura 23 é apresentado um gráfico tensão-deformação com duas curvas: uma para um material dúctil (curva em vermelho) e outra para um frágil (curva em azul). Observa-se que os materiais dúcteis apresentarão maior deformação que os frágeis^[5].

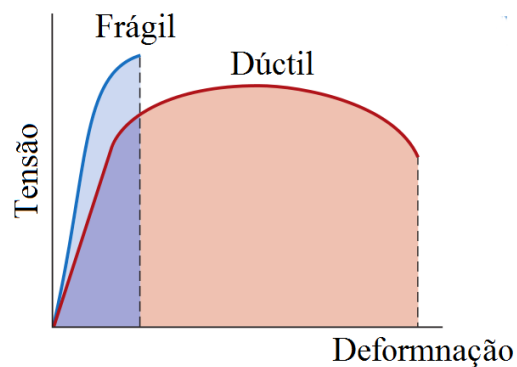


Figura 23: Curvas tensão-deformação de um material frágil (curva em azul) e um dúctil (curva em vermelho) (Adaptado de [5]).

3.8.8 – Empolamento

Em geral, existem seis tipos de fenômenos de corrosão relacionados a revestimentos orgânicos em geral. São elas: formação de bolhas, oxidação precoce, oxidação instantânea, oxidação anódica, corrosão filiforme e delaminação catódica. Pode-se ter, além de outras deteriorações, perda de aderência. A formação de bolhas é considerada o primeiro modo de falha de corrosão em materiais revestidos^[87].

A formação de bolhas é o resultado de uma pressão osmótica, que se desenvolve devido à alta solubilidade em água dos produtos da reação da reação catódica. A delaminação, mostrada na Figura 24, é o resultado da quebra de ligações na interface metal-revestimento resultante da alcalinidade dos produtos da reação catódica^[4].

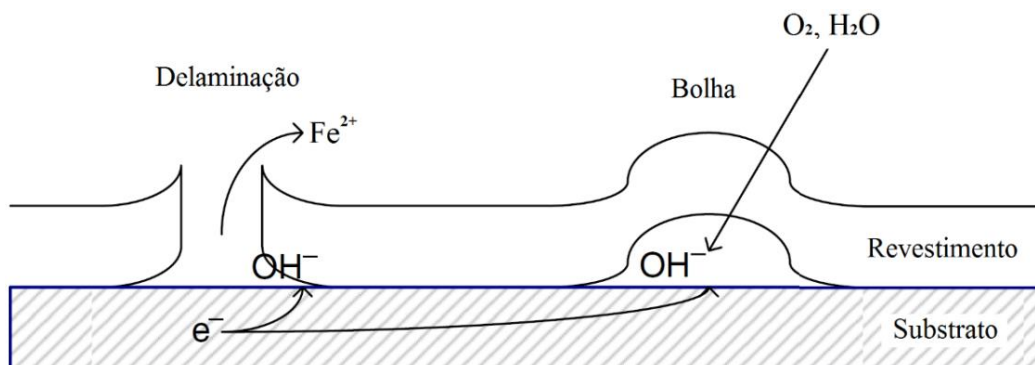


Figura 24: Esboço idealizado da delaminação e formação de bolha^[4].

O mecanismo da formação de bolhas é baseado no descolamento induzido por corrosão do revestimento na periferia do defeito, acoplado ao transporte difusivo de líquido por tensão ao longo da interface revestimento/substrato^[88].

Um dos principais problemas da tecnologia de revestimento é a formação de bolhas osmóticas. Considera-se que a formação de bolhas inicia na interface metal/substrato em pontos fracos distribuídos aleatoriamente sobre a superfície do substrato. O crescimento de bolhas ocorre quando há água suficiente presente nas proximidades do substrato metálico. Após tempo suficiente, as bolhas podem aumentar até um ponto em que as bolhas adjacentes coalescem. Isso pode levar ao descolamento completo do revestimento do substrato, causando falha prematura do sistema de revestimento orgânico por delaminação^[89].

3.8.9 – Grau de enferrujamento

As principais razões para a ocorrência de corrosão são a preparação superficial deficiente ou espessura insuficiente do revestimento. Existem, é claro, muitas outras razões pelas quais os revestimentos se deterioram e a corrosão ocorre quando: (i) revestimento mal formulado ou fabricado pelo fornecedor, (ii) revestimento inadequado é especificado para um determinado ambiente, (iii) as condições ambientais são diferentes daquelas compreendidas pelo especificador, (iv) mistura inadequada ou insuficiente do revestimento no momento da aplicação, (v) condições ambientais adversas quando o sistema de revestimento é aplicado, (vi) secagem e/ou cura do revestimento após a aplicação são prejudicadas e (vii) danos químicos, físicos e/ou mecânicos no sistema de revestimento durante a exposição^[90].

4 – EXPERIMENTAL

4.1 – MATERIAIS

- Vernizes à base de resina: acrílica termoplástica, epóxi e poliuretana;
- Aço carbono (classificado pela ABNT NBR 87:2000 como aço carbono 1006);
- Água deionizada;
- Detergente comercial;
- Desengraxante Saloclean 679 RZ, marca Klintex Insumos Industriais Ltda.;
- Câmara úmida, modelo UK-M-01/2005-S, marca BASS Equipamentos Ltda.;
- Câmara de radiação UV (QUV), modelo BASS-UUV-SPRAY/2013, marca BASS Equipamentos Ltda.;
- Elevador de amostras, modelo MA 765, marca Marconi;
- Pistola de ar comprimido;
- Medidor de espessura, modelo DUALSCOPE FMP20, marca Fischer;
- Rugosímetro de superfície digital, modelo rp-200, marca Instrutherm;
- Medidor de molhabilidade Phoenix Mini, da Surface Electro Optics Co., Ltda.
- Medidor de aderência, modelo PosiTest AT-A, marca DeFelsko;
- Espectrofotômetro portátil da BYK Gardner para medição de cor;
- Medidor de brilho Micro Tri Gloss, da BYK Gardner;
- Equipamento para teste de impacto da Isolabor Omicron, modelo 192-01.

O intuito desta pesquisa foi avaliar o comportamento das resinas acrílica termoplástica, epóxi e poliuretana em si. Devido a isto foram escolhidos revestimentos ausentes não apenas de pigmentos em suas fórmulas, mas também de aditivos com características anticorrosão e, principalmente, resistentes a radiação UV, pois os pigmentos e aditivos iriam conferir mudanças significativas nas características finais dos revestimentos. Diante disto, coube a escolha de vernizes e não tintas para esta pesquisa, posto que esta última possui pigmentos em sua composição. Todos os vernizes (à base de resina acrílica, epóxi e poliuretana) deste estudo foram formulados e doados pela Killing SA e tinham características específicas para a realização desta pesquisa.

4.2 – METODOLOGIA

A metodologia foi dividida da seguinte forma: preparo das amostras, análise das amostras pré-degradação, degradação acelerada das amostras nas câmaras úmida e QUV e análise das amostras pós-degradação. O fluxograma da Figura 25 mostra esta divisão.

Uma parcela das amostras foi analisada pré-degradação e a outra pós degradação para que pudessem ser feitas comparações das características iniciais e finais de cada verniz.

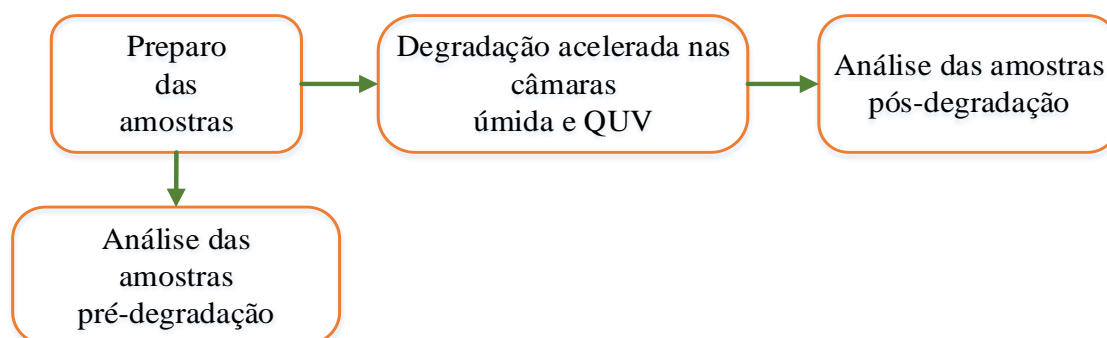


Figura 25: Etapas da metodologia. (Do autor)

4.2.1 – Preparo das amostras

Esta etapa da metodologia foi realizada de acordo com o fluxograma da Figura 26:

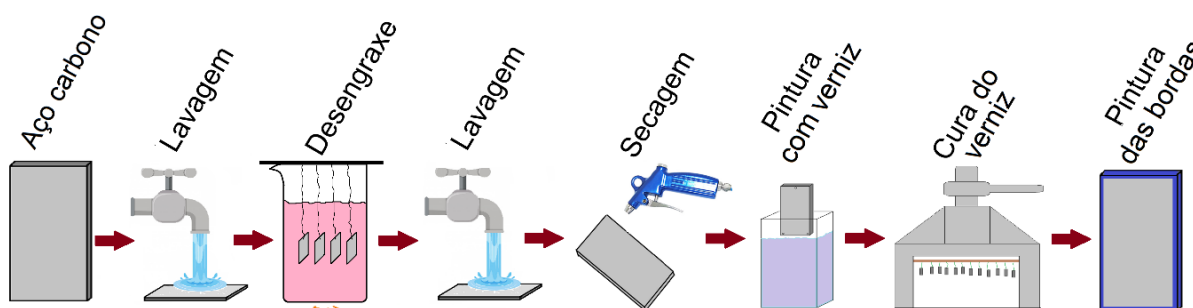


Figura 26: Etapas de preparação das amostras. (Do autor)

Primeiramente as amostras de aço – medindo 100x50x1mm – foram lavadas utilizando água deionizada e detergente comercial para que fossem retiradas sujeiras como pós, óleos e gorduras.

Após a lavagem, as amostras de aço foram imersas, durante 5 minutos, em solução desengraxante de saloclean 679 RZ, com concentração de 7% m/m e temperatura de 70°C, para que fossem removidas sujidades residuais.

Na sequência, foi realizada novamente uma lavagem, agora apenas com água deionizada, para remoção de desengraxante da superfície do aço. Depois desta segunda lavagem, as amostras de aço foram secadas utilizando ar comprimido.

Depois de realizada a secagem, as amostras de aço passaram pelo processo de pintura, pelo método de imersão, com auxílio de um elevador de discos, cujos parâmetros utilizados foram:

- Velocidades de descida e subida das amostras: 300 mm/m;
- Tempo de imersão: 15 segundos.

Após pintadas, as amostras de aço envernizadas foram postas numa capela exaustora por 192 horas até que os vernizes curassem. Por fim, foi realizada uma segunda demão de verniz epóxi, com auxílio de pincel, nas bordas das amostras de aço envernizadas para que fossem eliminadas áreas críticas para início de corrosão do aço.

Durante o processo de cura, o verniz acabava escorrendo muito em função da ação da gravidade, o que tornava sua espessura maior na parte inferior da placa de aço. Devido a isto, a fim de atenuar esta variação de espessura ao longo da placa de aço, as amostras envernizadas eram viradas depois de um tempo para que o escorrimento ocorresse no sentido oposto.

4.2.2 – Degradação acelerada

Após 192 horas (8 dias) de cura dos vernizes, parte das amostras de aço envernizadas foram acondicionadas nas câmaras úmida e QUV para que sofressem degradação de forma acelerada por até 5000 horas (aprox. 7 meses).

Acima foi dito que apenas uma parte das amostras de aço envernizadas foi posta nas câmaras, isto porque a outra parcela foi utilizada para fazer análises do verniz pré-degradação.

Estas análises de degradação nas câmaras QUV e úmida foram realizadas no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais da UFRGS.

4.2.2.1 – Câmara úmida

A câmara úmida, mostrada na Figura 27, possuía ambiente com 100% de umidade relativa e temperatura interna de 35 ± 2 °C. Estes parâmetros obedecem à norma ASTM B117.



Figura 27: Câmara úmida. (Do autor)

As amostras de aço envernizadas foram postas inclinadas – aproximadamente 30° – sobre um suporte de poliestireno que então era colocado dentro da câmara. As amostras foram retiradas após passadas 3000 e 5000 horas de degradação para que fossem realizadas análises das propriedades dos vernizes e do grau de corrosão do aço.

4.2.2.2 – Câmara QUV

O teste na câmara QUV, exibida na Figura 28, foi realizado de acordo com a norma ASTM G154. As lâmpadas utilizadas foram as UVA-340 e os ciclos de exposição deste teste foram: 8 horas de UV a 60°C sem condensação e 4 horas de condensação a 50°C.



Figura 28: Câmara QUV. (Do autor.)

As amostras de aço envernizadas foram postas sobre um suporte de alumínio e então acondicionadas dentro da câmara QUV. Os ciclos de exposição foram repetidos até que fossem completadas 5000 horas de degradação.

4.2.3 – Análise das amostras

As amostras de aço envernizadas foram analisadas pré-degradação, ou seja, no tempo 0 (zero) e pós-degradação, nos tempos de 3000 e 5000 horas. A avaliação das amostras foi realizada com as seguintes análises:

- Espessura;
- Rugosidade;
- Molhabilidade;
- Aderência;
- Cor;
- Brilho;
- Resistência ao impacto.
- Empolamento;
- Grau de enferrujamento

➤ Espessura

A espessura foi aferida com auxílio de um medidor de espessura que utiliza o método de correntes parasitas. Esta análise foi realizada seguindo a norma ASTM D7091-13. Cada amostra teve sua espessura medida em 8 pontos distintos, conforme ilustrado na Figura 29.

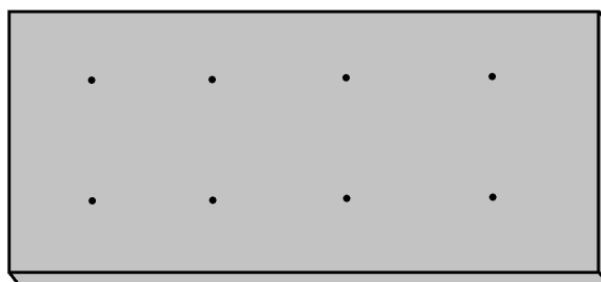


Figura 29: Pontos de aferição da espessura das amostras de aço envernizadas. (Do autor)

➤ Rugosidade

No teste de rugosidade foi utilizado um rugosímetro de superfície digital para avaliar o valor médio dos desvios da superfície (Ra). O parâmetro Ra foi medido conforme a norma NBR ISO 4287.

O rugosímetro mede o valor de Ra fazendo uma varredura – uma linha – na amostra e, em seguida, exibe os dados no seu visor. Foram realizadas 6 varreduras em cada amostra, conforme indicado na Figura 30, e ao final foi feita a média destas varreduras, ou seja, a média do parâmetro Ra.

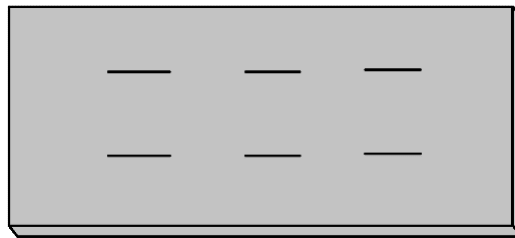


Figura 30: Pontos de aferição da espessura das amostras de aço envernizadas. (Do autor)

➤ Molhabilidade

As medidas de ângulo de contato foram realizadas da seguinte forma: a amostra de aço envernizada era posta na horizontal e, em seguida, uma gota de água milli-q era depositada sobre a superfície da amostra com auxílio de uma seringa, como mostrado na Figura 31. Por fim, o ângulo de contato (α) era medido. Ao todo, foram realizadas 6 medidas em cada amostra.

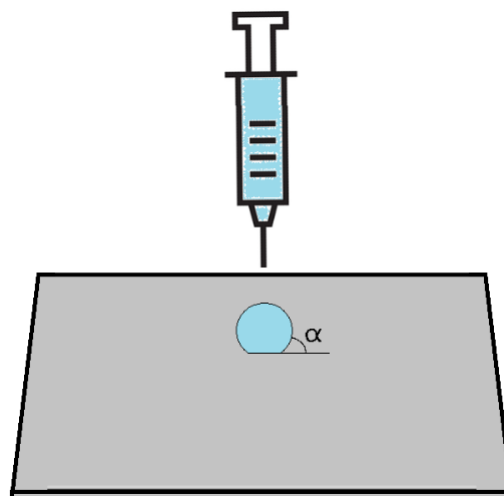


Figura 31: Teste de ângulo de contato. (Do autor)

O equipamento utilizado no teste foi um Phoenix Mini, da Surface Electro Optics Co., Ltda. e o software foi o Surfrens 4.5.

➤ Adesão

Este teste consistiu em colar pinos de metal, com auxílio de um adesivo epóxi estrutural E-40FL, nas placas de aço revestidas com os vernizes como indicado na Figura 32. Após 24 horas o adesivo estava curado. Em seguida, o pino era tracionado gradualmente até que fosse desprendido do substrato ou do revestimento. A taxa de aumento de tensão utilizada foi 0,2 MPa/s.

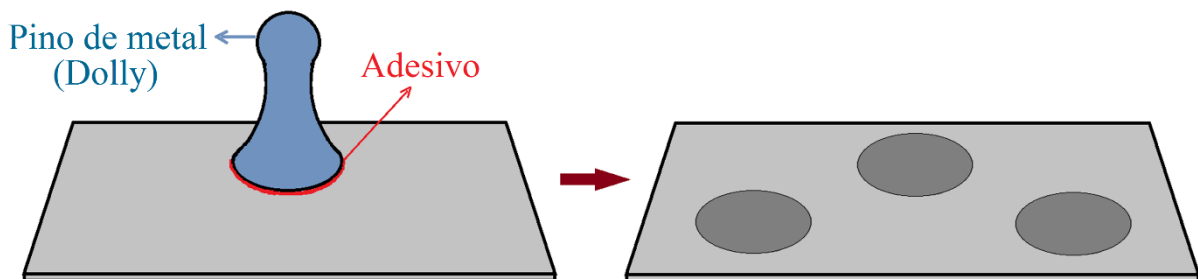


Figura 32: Teste de aderência. (Do autor)

O equipamento utilizado na avaliação da aderência foi um PosiTest AT-A da DeFelsko. Ao todo foram realizadas 3 medidas em cada amostra de aço envernizada, seguindo a norma ASTM D4541-17.

➤ Cor

O sistema adotado para medição da cor foi o CIELab, realizado com auxílio de um espectrofotômetro portátil BYK, com iluminante D65 e observador a 10°. A norma utilizada foi a ASTM E313-15.

Este teste consiste em pôr o espectrofotômetro sobre a amostra, como indicado pela Figura 33(a), e, em seguida, dá-se início a aferição. Os resultados da medida são expressos no visor do espectrofotômetro como indicado na Figura 33(b). Em cada amostra foi medida a cor 5 vezes. Em seguida foi realizada uma média dos valores parâmetros L^* , a^* e b^* .

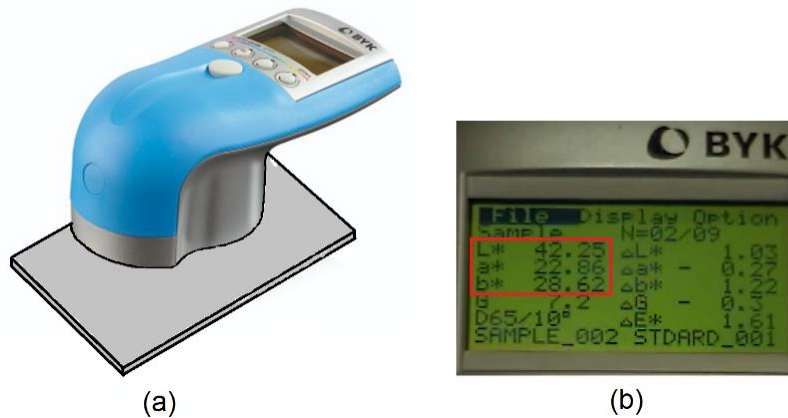


Figura 33: (a) espectrofotômetro sobre amostra para realização de medida de cor e (b) visor do espectrofotômetro com resultados de medição. (Do autor)

➤ Brilho

O teste foi realizado posicionando o medidor de brilho sobre a amostra de aço envernizada, como mostra a Figura 34(a). O visor do equipamento mostra os dados de brilho de acordo com a Figura 34(b).

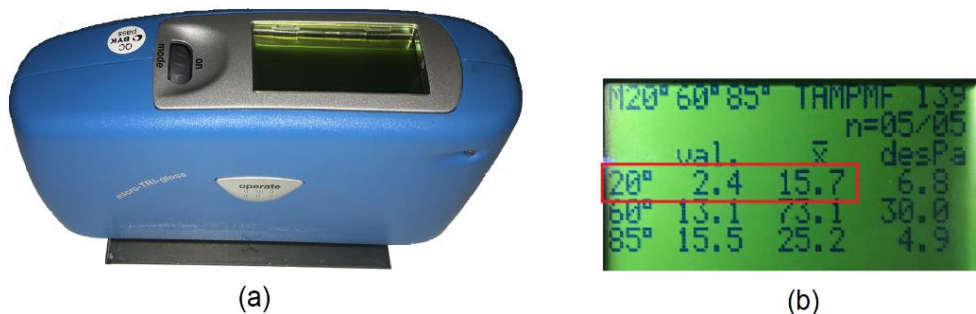


Figura 34: (a) medidor de brilho sobre a amostra para realização de medida de brilho e (b) visor do medidor com resultados de medição. (Do autor)

O brilho foi medido com o equipamento Micro Tri Gloss, da BYK Gardner. Devido à superfície das amostras de aço revestidas com os 3 vernizes serem brilhosas, o ângulo de medição utilizado foi de 20°. A norma utilizada neste teste foi a ASTM 523-14:2018.

➤ Resistência ao impacto

Neste teste, um peso padrão (2 libras = 907,2 gf) é lançado (de uma altura máxima de 40pol = 101,6 cm) sobre a amostra revestida, causando deformação no revestimento e no substrato. É realizado um aumento gradual na distância em que o peso cai sobre a amostra, até

que se chegue a uma altura em que ocorre a falha no filme. Para visualizar melhor a falha no filme foi utilizada lente de aumento.

Devido ao peso padrão ter peso fixo e também por poder ser lançado de no máximo 101,6 cm de altura, então o equipamento de medição de resistência a impacto (da Isolabor Omicron, modelo 192-01) só permite avaliar revestimentos que resistem a energias de impacto menores ou iguais a 9,04 Joules, como mostra a equação abaixo:

$$E_{\text{máx}} = (\text{Altura}) \times (\text{Peso}) = (101,6 \text{ cm}) \times (907,2 \text{ gf}) = 92,2 \text{ Kgf. cm} \cong 9,04 \text{ Joules}$$

A resistência ao impacto foi medida conforme a norma ASTM D2794-93.

➤ Empolamento

O grau de empolamento, assim como o grau de enferrujamento, é uma análise visual comparativa e tem como finalidade avaliar a densidade de distribuição e o tamanho das bolhas em superfícies pintadas. Os padrões para comparação estão na norma ABNT NBR 5841:2015.

A densidade de distribuição de bolhas varia de d0 (ausência de bolhas) a d5 (acentuada presença de bolhas). O tamanho de bolhas varia de t0 (ausência de bolhas) a t5 (bolhas com tamanho acentuado).

➤ Grau de enferrujamento

O grau de enferrujamento é uma análise visual comparativa na qual se avalia a formação de ferrugem através e sob o revestimento. Esta comparação é feita com auxílio de padrões contidos na norma ABNT NBR ISO 4628-3:2015.

A Tabela 3 mostra como o grau de enferrujamento avaliado em função da área enferrujada:

Tabela 3: Grau de enferrujamento e área enferrujada.

Grau de enferrujamento	Área enferrujada (%)
Ri 0	0
Ri 1	0,05
Ri 2	0,5
Ri 3	1
Ri 4	8
Ri 5	40 a 50

5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – ESPESSURA

Nas Figuras 35 e 36 são apresentados os resultados de espessura das amostras dos 3 vernizes – acrílico termoplástico, epóxi e poliuretano – antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) a degradação acelerada nas câmaras QUV e úmida.

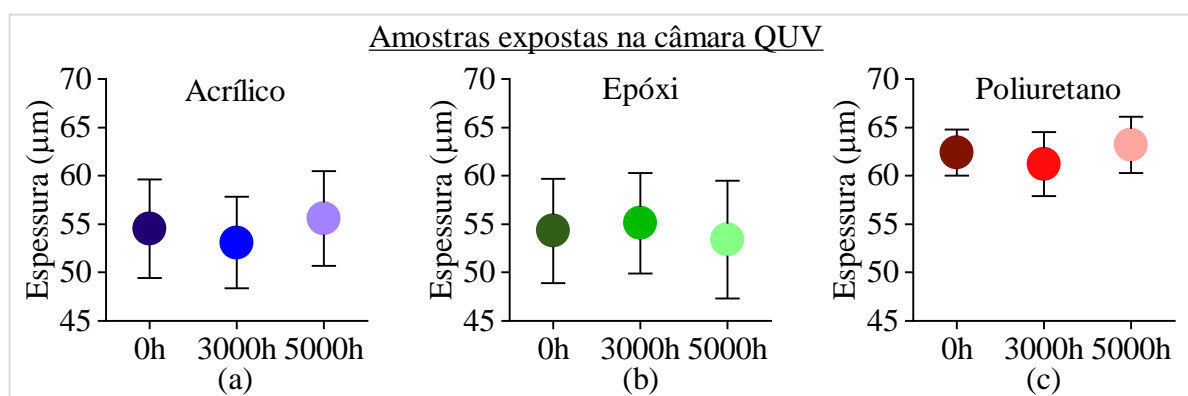


Figura 35: Espessuras dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

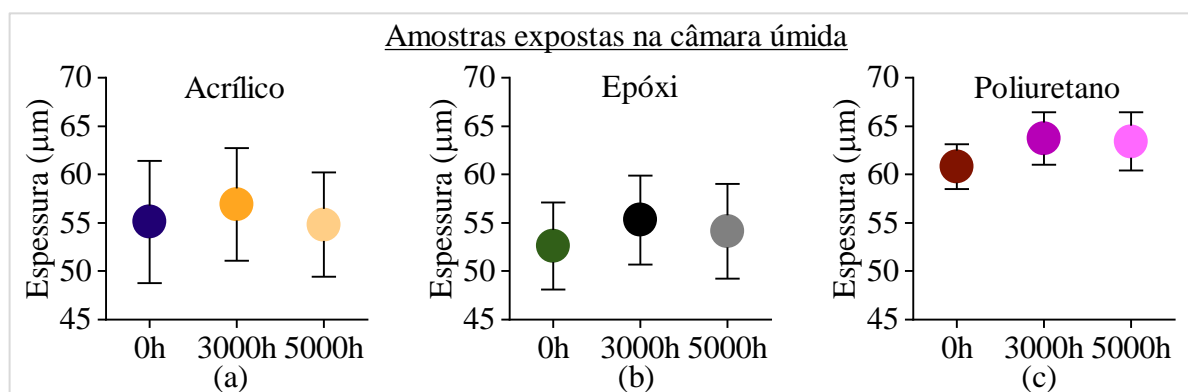


Figura 36: Espessuras dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

A técnica de pintura por imersão foi utilizada para revestir as amostras de aço, no entanto tal técnica possui como agravante, de acordo com Cardoso^[91], o fato de formar filmes com espessuras bastante heterogêneas. Tal agravante ocorre devido ao escorrimento do revestimento (o qual ocorre principalmente distante das bordas) causado por ações como a tensão superficial no menisco, força da gravidade e o arrasto ascendente do revestimento devido ao movimento do substrato. Contudo os resultados de espessura dos vernizes acrílico termoplástico, epóxi e poliuretano, apresentados nas Figuras 35 e 36, mostram que antes da degradação os filmes

formados sobre as amostras de aço não apresentaram grande heterogeneidade, visto que os desvios-padrão (σ) e coeficientes de variação (CV) dos três vernizes ficaram abaixo, respectivamente, de $6,3\mu\text{m}$ e $11,4\%$. Esta baixa heterogeneidade nas espessuras é ideal, pois torna a proteção ao substrato mais eficiente, uma vez que caso houvesse locais com espessura demasiadamente baixas a corrosão em tais locais seria facilitada.

As Figuras 35(a), 35(b), 36(a) e 36(b) mostram que os filmes formados pelos vernizes acrílico termoplástico e epóxi tiveram não apenas espessuras semelhantes, mas também que seus desvios-padrão foram similares. Como consequência, os coeficientes de variação destes dois vernizes também se aproximaram.

A espessura do verniz poliuretano antes e após a degradação, mostrada na Figura 35(c) e 36(c), apresentou valores maiores (entre $60,8$ e $63,7\mu\text{m}$) em comparação aos demais vernizes, mas menores desvios-padrão (ficando entre $2,4$ e $3,3\mu\text{m}$) e menores coeficientes de variação – permanecendo entre $3,8$ e $5,4\%$. Tais resultados demonstram que verniz poliuretano foi o que apresentou filme mais homogêneo, uma vez que a dispersão dos dados foi menor.

As médias, mostradas nas Figuras 35 e 36, indicam que houve variação na espessura dos vernizes ao durante a degradação, entretanto, os desvios-padrão das amostras antes e após degradação ficam, ao menos em parte, sobrepostos, indicando que esta variação na espessura não foi tão significativa. Isto é algo positivo, uma vez que de acordo com Knudsen e Forsgren^[23], a queda nos valores de espessura resultaria em maior facilidade de difusão de substâncias como oxigênio e água através dos revestimentos, o que acarretaria numa diminuição a proteção do substrato.

Dado que não houve variação de espessura significativa nos filmes formados pelos 3 vernizes, indicando, assim, que a degradação em decorrência da radiação UV e da umidade não modificou esta propriedade, pelo menos até o término das 5000 horas de exposição nas duas câmaras.

5.2 – RUGOSIDADE

Os valores dos parâmetros R_a dos vernizes acrílico termoplástico, epóxi e poliuretano não degradados (em 0 hora) foram, respectivamente, iguais a $0,043$, $0,043$ e $0,040\mu\text{m}$, o que mostra que as rugosidades superficiais iniciais dos 3 vernizes foram muito próximas. Essa proximidade pode ser observada através das Figuras 37 e 38.

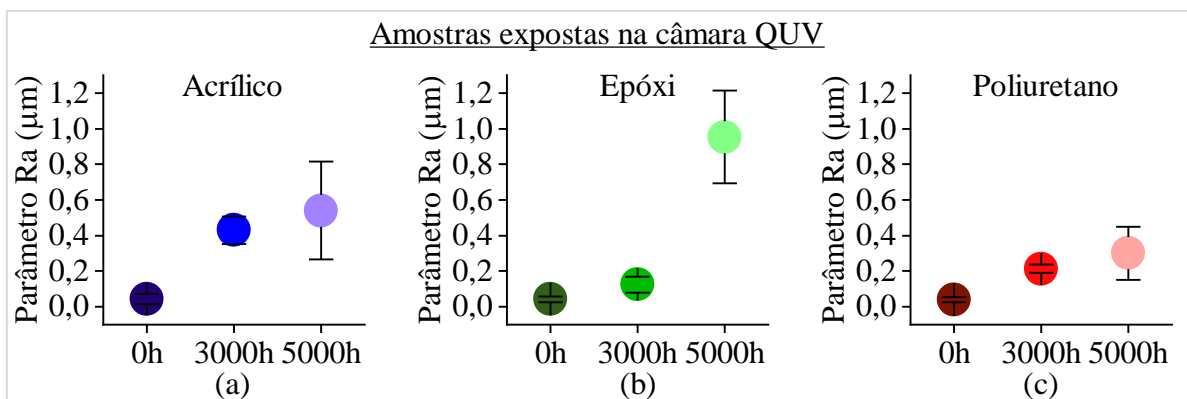


Figura 37: Rugosidades dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

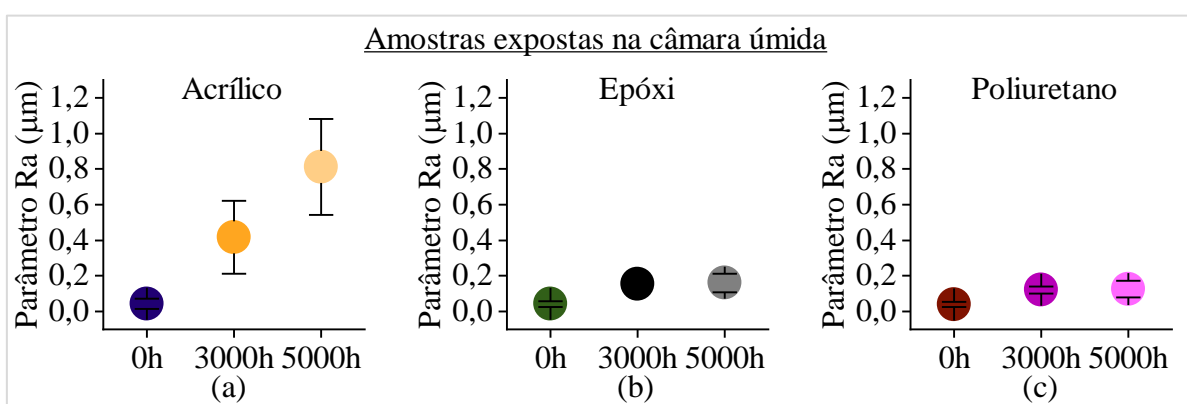


Figura 38: Rugosidades dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

Nas Figuras 37(a) e 38(a) são apresentados os resultados para o verniz acrílico. As amostras de acrílico não degradadas (em 0 hora), degradadas na câmara QUV por 3000 e 5000 horas, apresentaram, respectivamente, parâmetros Ra iguais a 0,043 μm , 0,429 μm e 0,537 μm . Estes resultados mostram que houve um aumento de 12 vezes no parâmetro Ra ao término da degradação na câmara QUV. As amostras degradadas na câmara úmida sofreram aumento ainda mais acentuado neste parâmetro, passando dos 0,043 μm iniciais (em 0 hora) para 0,417 μm (em 3000 horas) e, por fim, chegando a 0,812 μm (em 5000 horas), evidenciando que, ao término da degradação, o parâmetro Ra aumentou cerca de 19 vezes. A degradação nas câmaras fez o verniz acrílico termoplástico apresentar não apenas maiores valores de Ra, mas também que a dispersão dos dados fosse maior, indicando maior heterogeneidade na rugosidade. A degradação em câmara úmida afetou de forma mais acentuada a rugosidade superficial deste verniz, uma vez que o parâmetro Ra das amostras degradadas por 5000 horas nas câmaras QUV e úmida foram, respectivamente, 0,537 e 0,812 μm , indicando, assim, que a umidade atuou preponderantemente no aumento da rugosidade deste revestimento.

No caso de verniz epóxi o teste em câmara QUV, indicado na Figura 37(b), levou o parâmetro Ra a aumentar de 0,043 μm (em 0 hora) para 0,125 μm (em 3000 horas) e, na sequência para 0,953 μm (em 5000 horas). Estes resultados evidenciam que, após 3000 horas de degradação na câmara QUV, a rugosidade aumentou aproximadamente 3 vezes, um aumento não tão expressivo como ocorreu no verniz acrílico termoplástico. No entanto, passadas 5000 horas de degradação o parâmetro Ra tem um salto substancial, aumentando cerca de 22 vezes quando comparado ao valor inicial, saltando de 0,043 μm (em 0 hora) para 0,953 μm (em 5000 horas). O desvio-padrão alto da amostra degradada por 5000 horas na câmara QUV revela que houve maior dispersão no parâmetro Ra, indicando que a superfície passou a apresentar rugosidade bastante heterogênea. O parâmetro Ra deste verniz quando degradado em câmara úmida, mostrado na Figura 39(b), aumentou quase 4 vezes após 3000 horas, passando de 0,043 μm (em 0 hora) para 0,156 μm (em 3000 horas) e ao térmico da degradação, Ra praticamente não se altera, ficando em 161 μm (em 5000 horas). Os resultados supracitados demonstram que não apenas a rugosidade das amostras de verniz epóxi aumentou mais consistentemente ao ser degradado na câmara QUV, mas também que tais amostras apresentaram rugosidades mais heterogêneas, dado que o desvio-padrão foi maior.

As Figuras 37 e 38 deixam claro que, dos 3 vernizes, o poliuretano foi o que sofreu menores modificações na rugosidade superficial ao término dos testes de degradação, seja em câmara QUV ou úmida. Assim como no caso do verniz epóxi, o poliuretano teve o parâmetro Ra mais afetado após a degradação em câmara QUV, passando de 0,04 μm (em 0 hora) para 0,213 μm (em 3000 horas) e, por fim, para 0,302 μm (em 5000 horas), totalizando um aumento próximo a 8 vezes.

Uma das grandes diferenças entre o teste em câmara úmida e QUV é que neste último há incidência de radiação UV sobre as amostras enquanto no primeiro não há. Segundo Bruno^[60], o aumento na rugosidade é um indicativo da quebra de cadeias poliméricas, logo, analisando apenas os resultados apresentados nas Figuras 37 e 38, há indícios de maiores quebras de ligações químicas nos vernizes acrílico termoplástico e epóxi.

Os resultados para o verniz acrílico termoplástico indicam que as quebras de ligações foram, pelo menos ligeiramente, maiores no teste em câmara úmida, sinalizando que a umidade pode ter atuado mais significativamente que a radiação UV na quebra de ligações químicas.

No caso específico do verniz epóxi, ao contrário do verniz acrílico, os resultados indicam que a radiação UV pode ter sido determinante na quebra de ligações, visto que na degradação em câmara úmida não foi observado aumento tão intenso de rugosidade superficial como na

degradação em câmara QUV. Essa deficiência da resina epóxi para com a radiação UV é relatada por Fazenda^[22] e corrobora os resultados obtidos.

Os resultados para o verniz poliuretano mostram que a degradação na câmara QUV modificou sua rugosidade superficial mais acentuadamente, apontando, assim, que a radiação UV possui contribuição significativa na quebra de suas ligações poliméricas. No entanto, fica claro que tal contribuição não é tão significativa quanto foi para o verniz epóxi.

5.3 – MOLHABILIDADE

As Figuras 39 e 40 mostram que os ângulos de contato iniciais dos vernizes acrílico termoplástico, epóxi e poliuretano foram, 79,3°, 81° e 77,1°, respectivamente. Fica evidente nestes resultados que a degradação acelerada nas câmaras tornou todos os vernizes mais hidrofílicos, visto que todos tiveram aumento na molhabilidade.

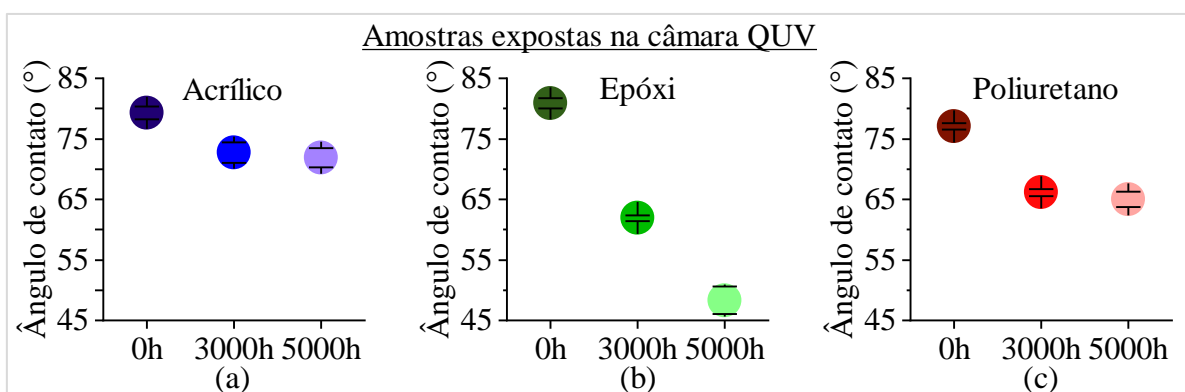


Figura 39: Molhabilidades dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

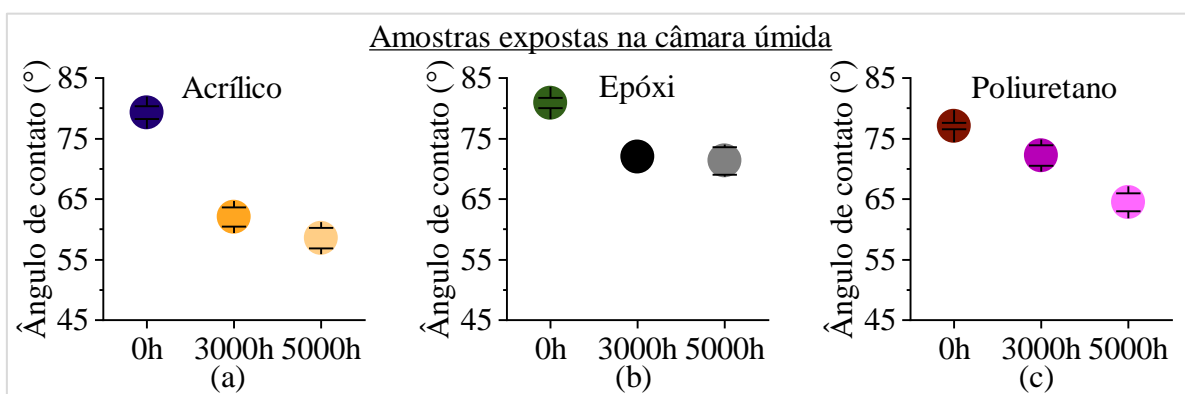


Figura 40: Molhabilidades dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

O verniz acrílico termoplástico teve uma queda no ângulo de contato após as primeiras 3000 horas de degradação na câmara QUV, como indicado na Figura 39(a), passando de $79,3^\circ$ (em 0 hora) para $72,7^\circ$ (em 3000 horas), se tornando mais hidrofílico. Com a continuação da degradação o ângulo de contato novamente diminuiu, mas agora de forma menos expressiva, chegando a $71,9^\circ$ (em 5000 horas). Nos resultados de degradação em câmara úmida, mostrados na Figura 40(a), também ocorreu efeito semelhante, o ângulo de contato tem uma diminuição mais acentuada no início – passando de $79,3^\circ$ (em 0 hora) para 62° (em 3000 horas) – e ao término da degradação a diminuição é menos expressiva, quando chega a $58,5^\circ$ (em 5000 horas). A molhabilidade do verniz acrílico termoplástico aumentou consideravelmente após a degradação na câmara úmida, sugerindo que a umidade atuou de mais preponderantemente nas quedas dos ângulos de contato que a radiação UV.

Comparando os resultados das Figuras 39(b) e 40(b) fica evidente que a molhabilidade do verniz epóxi cresceu mais abruptamente após a degradação na câmara QUV, dado que o ângulo de contato passa de 81° (em 0 hora) para $61,9^\circ$ (em 3000 horas) e, ao término da degradação (em 5000 horas) na câmara QUV, o ângulo de contato decresce ainda mais, chegando a $48,3^\circ$, tornando o verniz acentuadamente hidrofílico. Os resultados da Figura 40(b) mostram que a degradação na câmara úmida foi bem menos severa, pois o ângulo de contato das amostras degradadas por 3000 e 5000 horas foram, respectivamente, 72° e $71,4^\circ$. Tais resultados apontam que, diferente do verniz acrílico, a radiação UV deve ter atuado de forma predominante no aumento da molhabilidade do verniz epóxi.

Dentre os 3 vernizes, assim como ocorreu com os resultados de rugosidade, o poliuretano foi o que teve menores variações de molhabilidade após as degradações nas câmaras QUV e úmida. As Figuras 39(c) e 40(c) mostram que nas primeiras 3000 horas de degradação houve maior aumento da hidroflicidade nas amostras expostas em câmara QUV que na câmara úmida. No entanto, ao término das 5000 horas de degradação, os ângulos de contato das amostras degradadas na câmara QUV (65°) e úmida ($64,5^\circ$) se tornaram muito próximos, indicando que, para molhabilidade, não houve diferença significativa entre as degradações nas câmaras QUV e úmida.

Estas alterações nas molhabilidades dos vernizes, que os fez ficarem mais hidrofílicos, são danosas, pois, de acordo com Simpson et al.^[69] e Antunes^[54] o tempo de molhamento da superfície aumentará, desta forma, haverá maior facilidade de a água difundir através do revestimento, causando, por consequência, corrosão do substrato. Outro malefício causado pelo

aumento na molhabilidade, ainda de acordo com Antunes^[54], é que isso proporcionará que aditivos contidos nos revestimentos sejam mais facilmente lixiviados.

Dado que as amostras de verniz acrílico degradado em câmara úmida e epóxi degradado em câmara QUV apresentaram menores ângulos de contato, isso acarretará numa maior facilidade de colonização de microrganismos nestas amostras, pois, de acordo com Glaser^[53], superfícies hidrofílicas facilitam a proliferação de bactérias e fungos. Logo, se a finalidade do revestimento orgânico for manter o material revestido protegido de microrganismo, então, entre os 3 vernizes aqui estudados, o poliuretano pode ser o mais indicado, sobretudo se houver intempéries como umidade e/ou radiação UV.

De acordo com Giovambattista^[92], há uma correspondência direta entre polaridade e ângulo de contato. Logo, visto que houve ruptura de ligações poliméricas (como indicam os resultados de rugosidade), então a polaridade dos vernizes deve ter sido alterada e isto deve ter acarretado as variações dos ângulos de contato, tornando os vernizes acrílico termoplástico, epóxi e poliuretano mais hidrofílicos.

Percebe-se, com auxílio das Figuras 41 e 42, que houve correlação negativa entre os ângulos de contato e os parâmetros Ra dos vernizes, pois enquanto um diminuiu com o avanço dos testes de degradação, o outro foi no sentido oposto, ou seja, aumentou com a degradação. Esta correlação não foi perfeitamente linear.

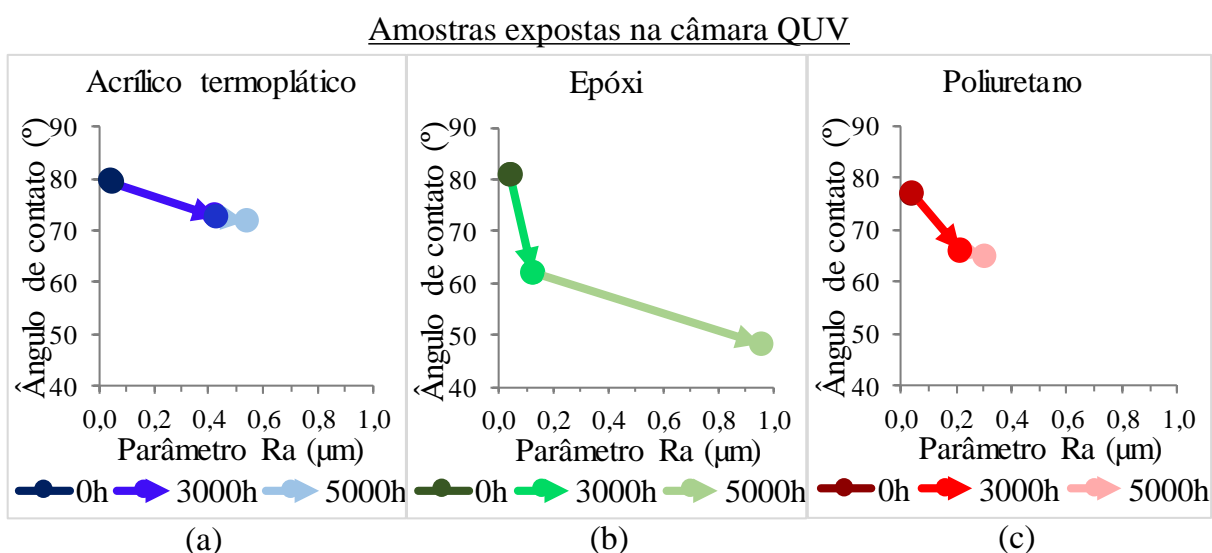


Figura 41: Correlação entre molhabilidades e rugosidade dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes e após degradação na câmara QUV.

Amostras expostas na câmara úmida

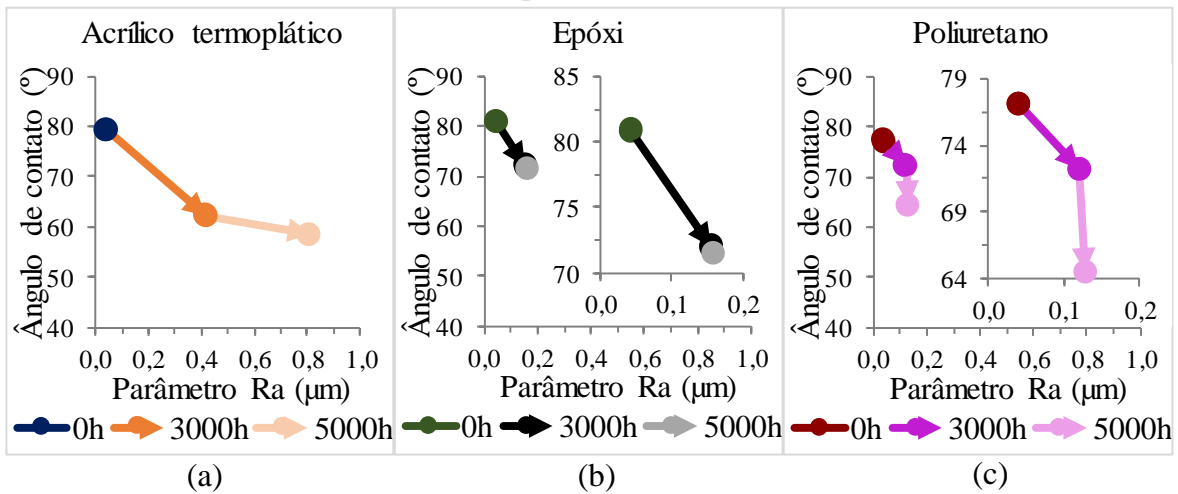


Figura 42: Correlação entre molhabilidades e rugosidade dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes e após degradação na câmara úmida.

5.4 – ADESÃO E COESÃO

As Figuras 43 e 44 mostram que antes da degradação nas câmaras (em 0 hora) o verniz que apresentou menor valor de adesão foi o acrílico termoplástico com 2,18 MPa e maior dispersão nos dados. Pós degradação na câmara QUV durante 3000 e 5000 horas este verniz passou a ter, respectivamente, adesões iguais a 1,03 e 0,86 MPa, contudo, observando os desvios-padrão destas amostras, fica evidente que esta diferença não é tão significativa. Nos resultados da degradação em câmara úmida, indicados na Figura 45(a), houve um ligeiro decréscimo na aderência após 3000 horas, passando de 2,18 MPa (em 0 hora) para 1,36 MPa e, passadas 5000 horas a adesão cai para 0,63 MPa. Os resultados finais do verniz acrílico termoplástico, ou seja, após as 5000 horas em cada câmara, ficaram próximos, impossibilitando inferir se a radiação UV ou a umidade atuou de mais ou menos preponderantemente.

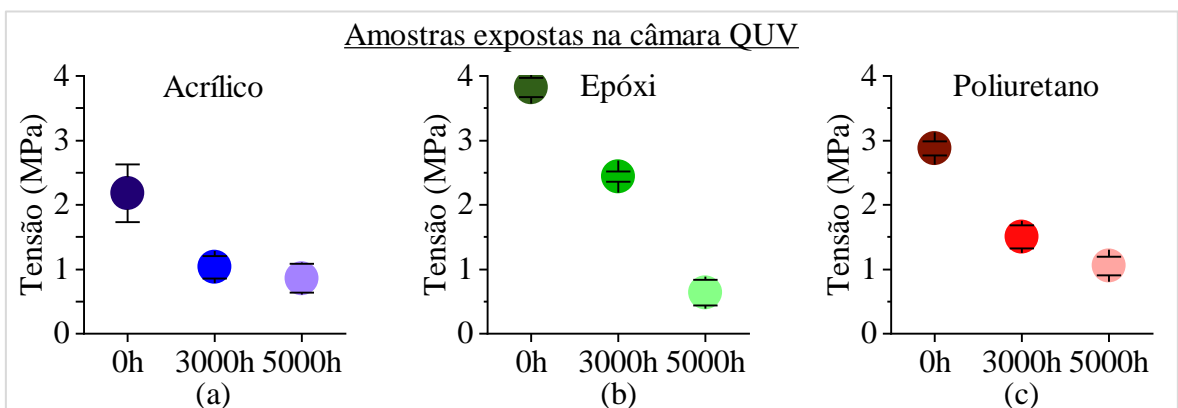


Figura 43: Adesões dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

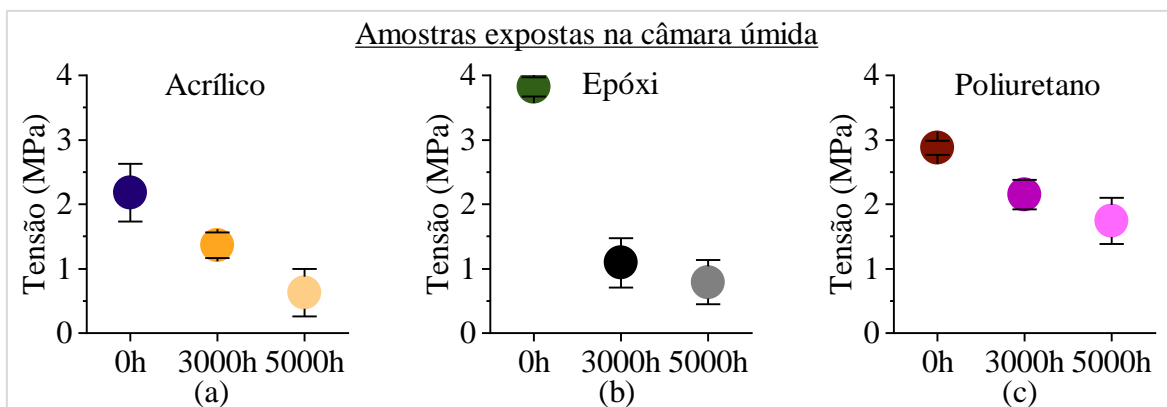


Figura 44: Adesões dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

Dentre os 3 vernizes, o epóxi foi o que apresentou, antes da degradação, maior média de adesão, chegando a 3,82 MPa (em 0 hora). Os resultados de adesão, indicados nas Figura 43(b) e 44(b), para as primeiras 3000 horas de degradação sugerem que o teste na câmara úmida foi bem mais agressivo, indicando deste modo que, pelo menos inicialmente a umidade atuou mais efetivamente que a radiação UV na diminuição da adesão. Todavia, ao término da degradação, quanto se completou 5000 horas, a adesão decresce para 0,64 MPa e 0,79 MPa, respectivamente, após degradação nas câmaras QUV e úmida, tornando a diferença menor. Observando os desvios-padrão deste verniz após as 5000 horas nas duas câmaras, pode-se inferir que a diferença nos resultados não foi tão significativa, dado que os desvios-padrão ficam, ao menos em parte, superpostos uns aos outros.

Os resultados de adesão para o verniz poliuretano, mostrados nas Figuras 43(c) e 44(c), foram intermediários, ficando acima do acrílico termoplástico e abaixo do epóxi. Houve uma regularidade nos resultados de adesão para este revestimento, pois tanto após as primeiras 3000 horas de degradação quando ao completar 5000 horas ficou nítido que o teste na câmara QUV foi mais danoso. Ocorreu diferença significativa após as 3000 e 5000 horas de exposição nas câmaras, indicando que, as mudanças ocorridas nesta propriedade deste verniz, a radiação UV atuou de forma decisiva. O verniz poliuretano demonstrou ser o revestimento que passou por menores variações em suas propriedades, seja aderência, rugosidade ou molhabilidade, após degradação acelerada.

O teste de adesão revelou que todas as amostras ensaiadas apresentaram 100% de fratura adesiva na interface vernizes/aço, visto que todos os vernizes se destacaram por completo do aço como indicado na Figura 45. Tais resultados demonstram que as adesões de todos os vernizes foram menores que suas coesões.

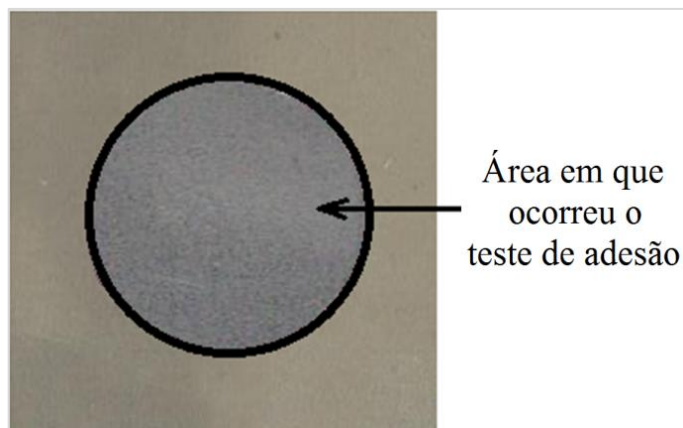


Figura 45: Fratura adesiva de uma amostra de verniz epóxi degradado por 3000 horas na câmara QUV.

Todos os vernizes tiveram os ângulos de contato diminuídos depois de degradados, como ficou constatado nas Figuras 39 e 40, ou seja, se tornaram mais hidrofílicos e como consequência as gotas de água, formadas sobre as amostras dentro das câmaras em função da alta umidade, passaram a demorar mais tempo para escorrerem, propiciando, deste modo, que a difusão de água – que é o agente mais prejudicial à adesão de revestimentos orgânicos de acordo Simpson et al.^[69] – através dos vernizes fosse facilitada. Esta maior facilidade na difusão da água pode ter atuado como agravante para que a adesão dos vernizes tenha diminuído, causando a correlação positiva entre os ângulos de contato e as adesões.

Esta diminuição na adesão dos revestimentos foi danosa e fará, de acordo com Knudsen e Forsgren^[23], com que a proteção ao substrato fique bastante comprometida.

5.5 – COR

Os parâmetros L^* (branco-preto), a^* (verde-vermelho) e b^* (azul amarelo) das amostras dos 3 vernizes antes da degradação, mostrados nas Figuras 46, 48 e 50 não indicam necessariamente as cores dos vernizes, mas sim a cor do aço, pois é o aço que possui cor cinza e os vernizes são, pelo menos antes da degradação, transparentes. Em função disto, os dados de cor serão mencionados nos resultados como cor do sistema aço-verniz e não apenas cor do verniz.

Após a degradação nas câmaras QUV e úmida o aço permaneceu com grau de enferrujamento $Ri0$ ou $Ri1$ para todas as amostras, salvo o sistema aço-verniz epóxi que atingiram grau igual a $Ri5$ quando completadas 5000 horas de degradação. Isto indica que as

mudanças nas cores das amostras ocorreram, majoritariamente, em virtude da variação nos parâmetros L^* , a^* e b^* dos vernizes e não do aço.

A Figura 46 evidencia que o parâmetro a^* (que pode atingir valores acima de 40) do sistema aço-verniz acrílico termoplástico pouco mudou, pois inicialmente era igual a 0,13 (em 0 hora) e após 3000 e 5000 de degradação nas câmaras QUV e úmida os valores deste parâmetro não ultrapassaram 1. Tal resultado fica ainda mais perceptível na Figura 47, que mostra de fato que não houve grandes modificações neste parâmetro (a^*), pois do contrário as amostras teriam ficado avermelhadas ou esverdeadas.

Quanto ao parâmetro b^* do sistema aço-verniz acrílico termoplástico (que também pode atingir valores acima de 40) houve uma variação maior, mas não tão expressiva, pois inicialmente era de 1,54 (em 0 hora) e com o andamento da degradação os valores de b^* das amostras degradadas nas câmaras QUV e úmida ficaram todos próximos a 5.

A Figura 46 comprova que o parâmetro L^* do sistema aço-verniz acrílico termoplástico variou mais abruptamente após a degradação em câmara úmida, todavia, fica claro que no geral as mudanças nos parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) foram pouco expressivas, o que fez com que as amostras não ficassem escurecidas ou esbranquiçadas.

A Figura 47, que mostra imagens das amostras do sistema aço-verniz acrílico termoplástico antes e após a degradação nas câmaras QUV e úmida, corrobora os resultados da Figura 46, deixando nítido que de fato não houve grandes variações nos parâmetros de cor deste verniz.

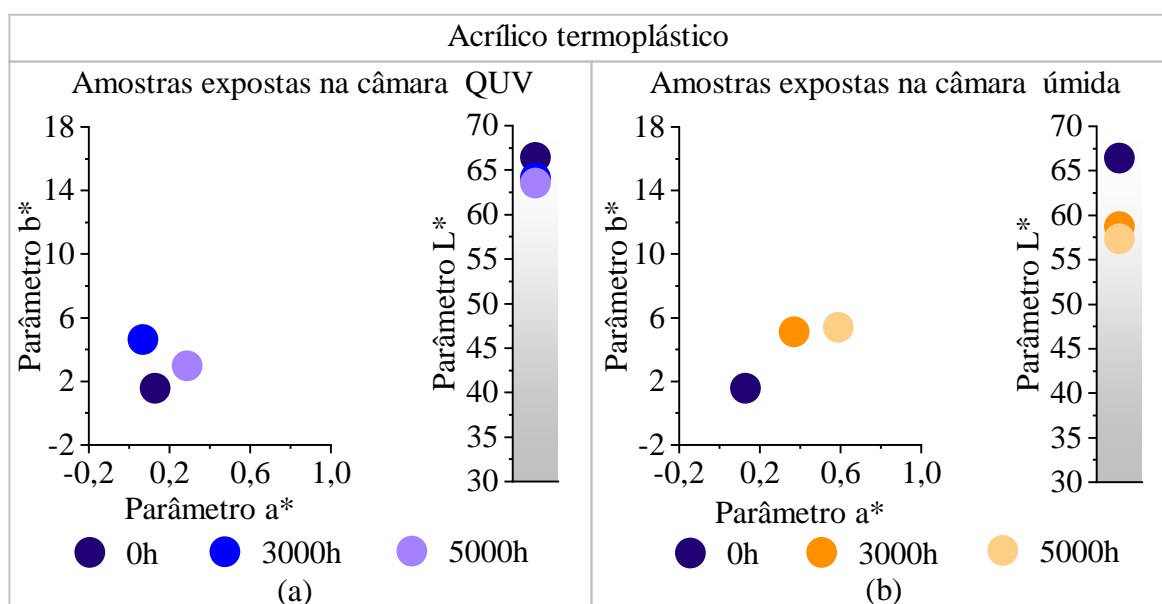


Figura 46: Parâmetros de cor (a^* , b^* e L^*) do sistema aço-verniz acrílico termoplástico antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação nas câmaras (a) QUV e (b) úmida.

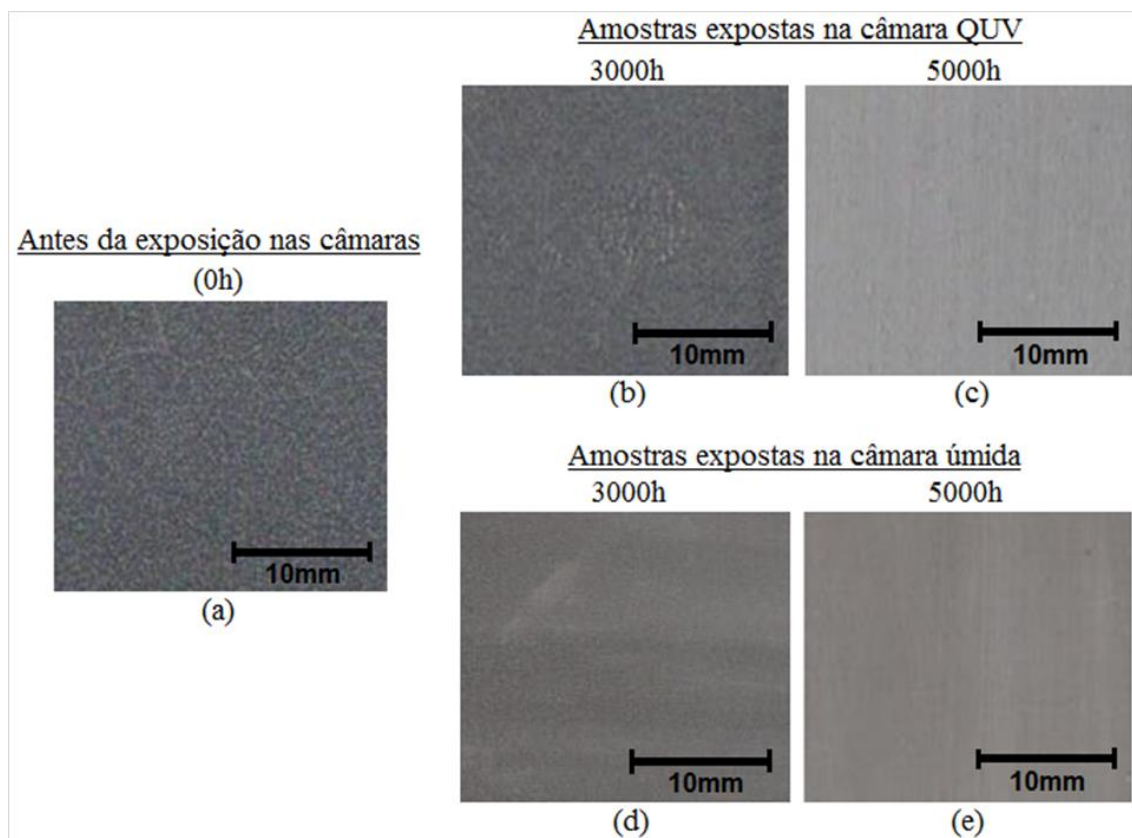


Figura 47: Aspecto visual do sistema aço-verniz acrílico termoplástico (a) não-degradado, degradado na QUV por (b) 3000h e (c) 5000h e degradado em câmara úmida por (d) 3000h e (e) 5000h.

Os parâmetros do sistema aço-verniz epóxi, apresentados na Figura 48, mostram que houve uma ínfima variação no parâmetro a^* , assim como ocorreu com o sistema aço-verniz acrílico termoplástico, dado que os resultados das amostras degradadas nas câmaras não ultrapassaram 1.

O parâmetro b^* do sistema aço-verniz epóxi, exibido na Figura 48, ao contrário do que ocorreu com o parâmetro a^* , apresentou variações consideráveis, principalmente nas amostras degradadas na câmara QUV, visto que inicialmente b^* era 1,74 (em 0 hora) e passadas 3000 horas de degradação atingiu 16,27, tornando o sistema aço-verniz epóxi amarelado, como mostra a Figura 49(b). Estes resultados foram ocasionados em função de modificação na cor não do aço, mas sim do verniz epóxi, pois em 3000 horas na câmara QUV o aço apresentava grau de enferrujamento $Ri0$. Ao completar às 5000 horas na câmara QUV o parâmetro b^* do sistema aço-verniz epóxi foi igual a - 1,36, mostrando uma leve tendência à cor azul. Esta modificação final em b^* , em 5000 horas de degradação, ocorreu em função não mais de mudança na cor do verniz, mas sim do aço, posto que ao término da degradação na câmara QUV o grau de enferrujamento do aço foi $Ri5$. Tais resultados evidenciam que, como já supracitado, o verniz epóxi é sensível a radiação UV, pois, além de ter sua cor modificada,

diminuiu bastante sua proteção ao aço. A degradação em câmara úmida levou a uma modificação mais sensível no parâmetro b^* do sistema aço-verniz epóxi como mostram as Figura 48(b), 49(d) e 49(e).

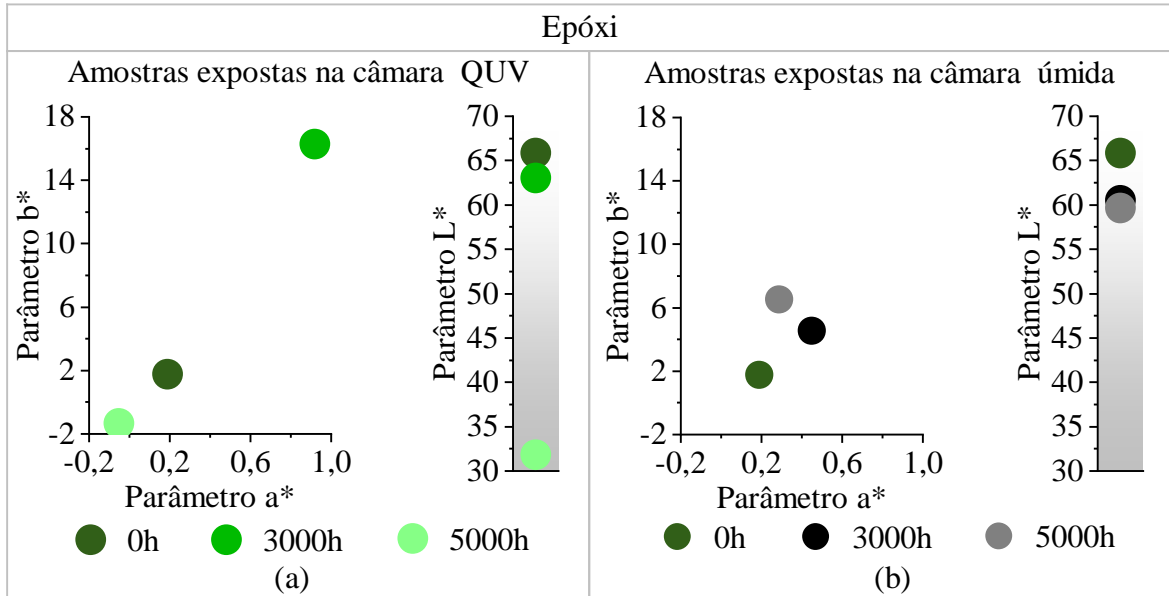


Figura 48: Parâmetros de cor (a^* , b^* e L^*) do sistema aço-verniz epóxi antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação nas câmaras (a) QUV e (b) úmida.

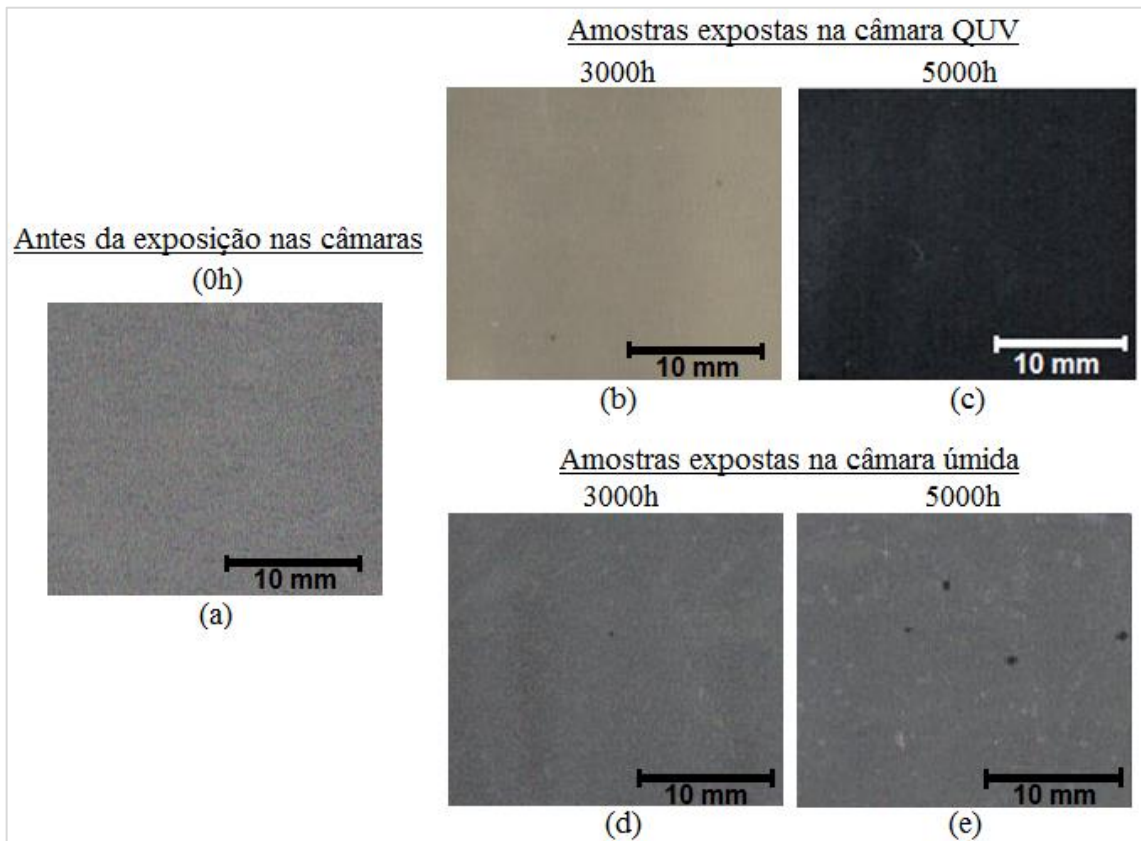


Figura 49: Aspecto visual do sistema aço-verniz epóxi (a) não-degradado, degradado em câmara QUV por (b) 3000h e (c) 5000h e degradado em câmara úmida por (d) 3000h e (e) 5000h.

Na degradação na câmara QUV o valor do parâmetro L* (luminosidade) do sistema aço-verniz epóxi mostrados na Figura 48(a) pouco variou nas primeiras 3000 horas de degradação, partindo de 65,8 (em 0 hora) e chegando em 63, entretanto com o andamento da degradação as amostras tiveram uma queda bastante brusca na luminosidade, chegando a 31,8 quando completadas 5000 horas de exposição. A grande mudança de luminosidade – ocasionada em função da corrosão do aço – nas amostras degradadas na câmara QUV é mais facilmente percebida na Figura 49(c). As luminosidades, mostradas na Figura 48(b), das amostras degradadas na câmara úmida não variaram tanto mesmo tendo havido o aparecimento de pontos pretos (originados devido a corrosão do aço), o que demonstra que a exposição nesta câmara não causou demasiado escurecimento no sistema aço-verniz epóxi. Esta pequena variação em L* pode ser constatada, mais claramente, comparando as Figuras 49(a), 49(d) e 49(e).

Análogo ao que ocorreu com os vernizes acrílico termoplástico e epóxi, como mostra a Figura 50, o verniz poliuretano também variou pouco o parâmetro a* após as degradações nas câmaras, com nenhuma das amostras ultrapassando 1. A Figura 51 corrobora os resultados de a*, pois mostram que as amostras não ficaram avermelhadas e tampouco esverdeadas.

Para o parâmetro b*, indicado na Figura 50, foram observadas mudanças mais significativas no teste de degradação na câmara QUV. Os resultados de b* para todas as amostras degradadas, seja em câmara QUV ou úmida, demonstram que o sistema aço-verniz poliuretano apresentou amarelamento, porém foi bastante sutil ao ponto de visualmente não ficar tão nítido, como mostra a Figura 51.

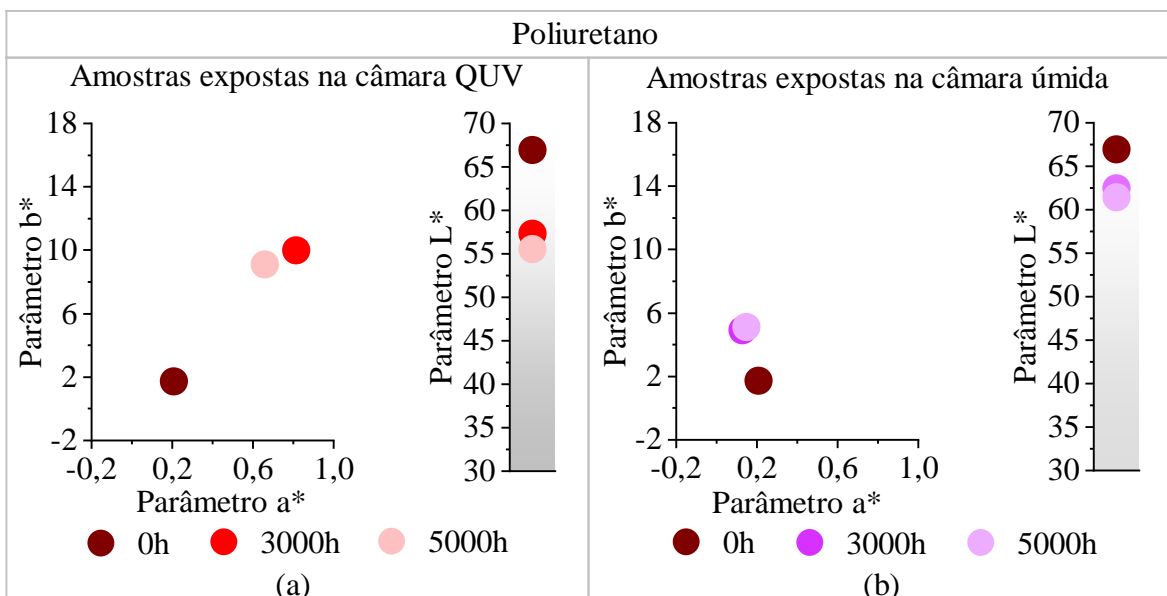


Figura 50: Parâmetros de cor (a^* , b^* e L^*) do sistema aço-verniz poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação nas câmaras (a) QUV e (b) úmida.

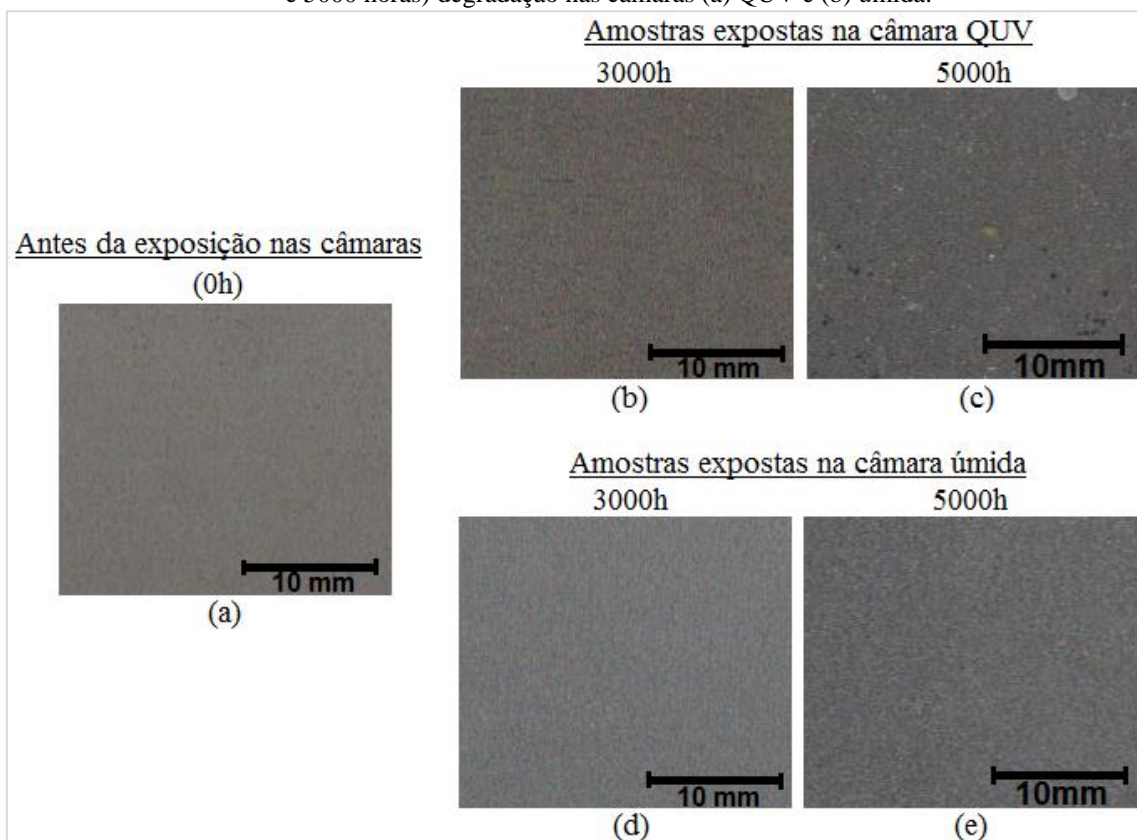


Figura 51: Aspecto visual do sistema aço-verniz poliuretano (a) não-degradado, degradado em câmara QUV por (b) 3000h e (c) 5000h e degradado em câmara úmida por (d) 3000h e (e) 5000h.

As amostras do sistema aço-verniz poliuretano degradadas na câmara úmida variaram o parâmetro L^* mais acentuadamente, mas ainda assim, tais variações foram sutis, como mostra a Figura 50. A Figura 51 evidencia os resultados apresentados na Figura 50, pois mostra que de fato este sistema não apresentou significativa alteração em sua luminosidade.

Klein^[80] diz que mudanças na cor dos polímeros demonstram a evolução da sua degradação. Desta forma, os dados de cor são indicativos que o verniz epóxi foi o mais degradado, sobretudo ao ser exposto na câmara QUV.

Diante dos resultados supracitados, fica claro que não é uma boa prática utilizar revestimentos à base de resina epóxi, principalmente se tal revestimento tiver cunho estético e não apenas protetor, em estruturas/materiais que ficam expostas(os) durante longos períodos de exposição à radiação UV.

Vale salientar que há aditivos que podem auxiliar numa maior resistência dos revestimentos à radiação UV e que são bastante utilizados na composição de revestimentos orgânicos em geral. Logo, fica evidente nos resultados de cor que revestimento à base de resina

epóxi necessitam de fato de tais aditivos para melhora de seu desempenho protetor com o aumento de sua resistência a intempéries, sobretudo à radiação UV.

5.6 – BRILHO

Os resultados de brilho, das Figura 52 e 53, demonstram que os três vernizes estudados se tornaram menos brilhosos após degradação acelerada nas câmaras QUV e úmida.

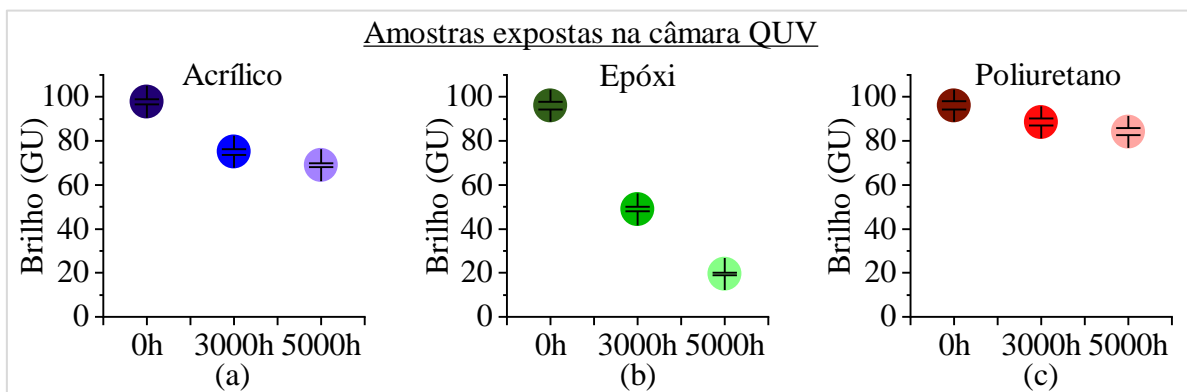


Figura 52: Brilhos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

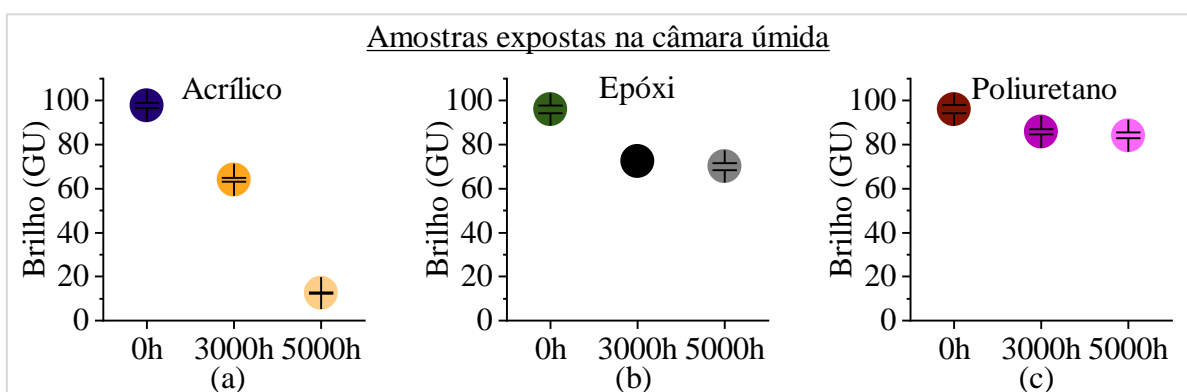


Figura 53: Brilhos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

O brilho do verniz acrílico termoplástico, mostrado na Figura 52(a), reduziu quando exposto na câmara QUV, passando de 97,9 GU (em 0 hora) para 75 GU após 3000 horas e, por fim, para 69 quando completadas 5000 horas de degradação. Comparando a diferença de brilho deste verniz após os testes nas duas câmaras, fica evidente que a câmara úmida agravou de forma mais acentuada esta propriedade, visto que os brilhos, exibidos na Figura 53(a), das amostras após 3000 e 5000 horas de exposição nesta câmara foram, respectivamente, 64 e 12,4 GU. Estes resultados sugerem que a umidade é mais significativa na alteração do brilho do verniz acrílico termoplástico que a radiação UV.

Os resultados do verniz epóxi, mostrados nas Figuras 52(b) e 53(b), revelam que, ao contrário do acrílico termoplástico, o brilho foi alterado mais abruptamente após o teste na câmara QUV, visto que as amostras degradadas por 5000 horas nas câmaras QUV e úmida foram, respectivamente 19,5 e 70 GU.

Os dados das Figuras 52(c) e 53(c) revelam que o verniz poliuretano foi o que teve menores modificações na intensidade de brilho após as degradações nas câmaras QUV e úmida. Não houve uma diferença significativa entre os resultados da degradação em câmara QUV e úmida, então não é possível concluir se a umidade ou radiação UV tiveram maior ou menor preponderância nas variações de intensidade de brilho.

Ainda que o brilho dos vernizes ou tintas possa não ser necessariamente uma propriedade que diminua a proteção ao substrato frente à corrosão, a modificação desta propriedade traz um dano estético aos materiais, algo que costuma ser maléfico em setores como automobilístico, linha branca e até da construção civil, dado que, de acordo com Löbach^[93] e Araújo^[94], a função estética é uma relação entre usuário e produto a nível sensorial que promove sensação de bem-estar e causa identificação entre a pessoa e o objeto e também é decisiva, muitas vezes, na hora da compra de um produto. Logo, se o produto não causa interesse ao usuário isso o fará não querer adquirir o objeto. Diante disto, a depender do ambiente no qual o objeto revestido seja exposto, o verniz poliuretano pode ser mais indicado.

A Figura 20 mostra que o brilho é inversamente proporcional à rugosidade, pois a luz refletida por superfícies com variações topográficas (rugosas) sofre maior espalhamento, causando o que é conhecido como dispersão de luz. Os resultados de rugosidade e brilho obtidos para os vernizes são corroborados por tal afirmação, posto que houve uma correlação negativa entre estas duas propriedades. Tal correlação pode ser mais bem observada nas Figuras 54 e 55.

Amostras expostas na câmara QUV

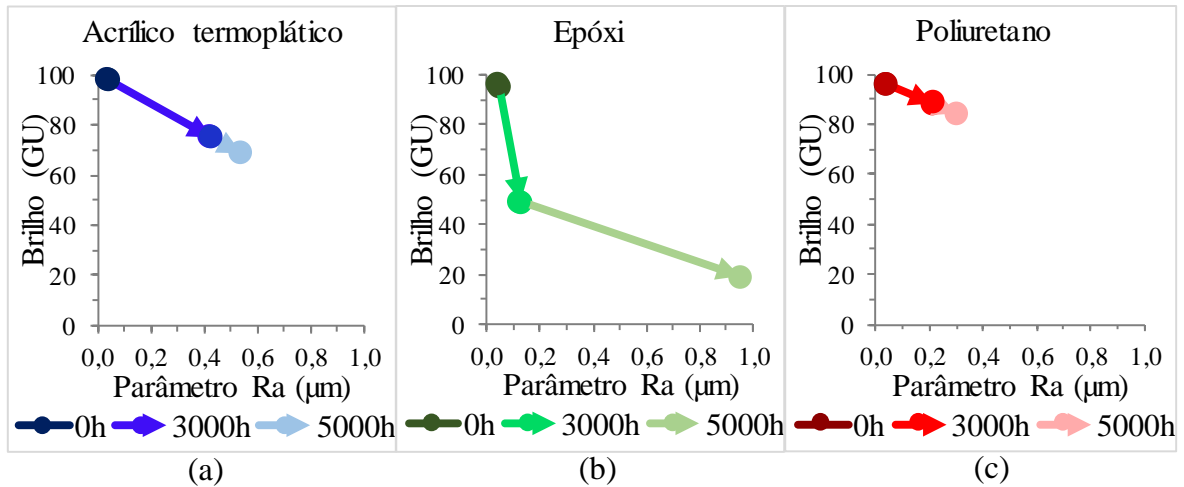


Figura 54: Correlação entre brilho e rugosidade dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

Amostras expostas na câmara úmida

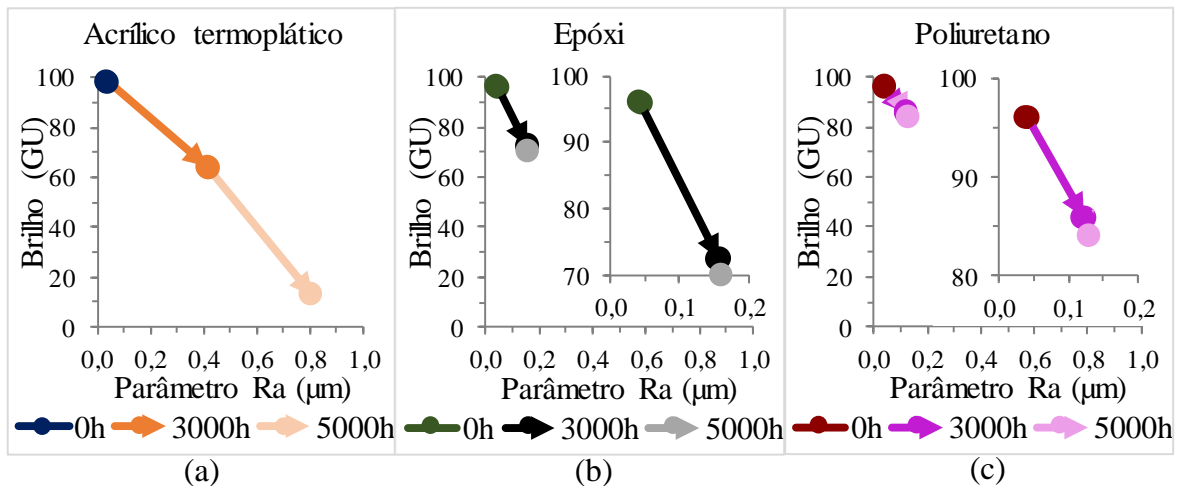


Figura 55: Correlação entre brilho e rugosidade dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

5.7 – RESISTÊNCIA AO IMPACTO

Como supramencionado na metodologia, o equipamento utilizado no teste de impacto só permite avaliar revestimentos que suportem impactos com energias menores ou iguais a 9,04 Joules. Dito isto, é possível observar nos resultados de resistências a impactos, exibidos nas Figuras 56, 57, 58 e 59, que algumas amostras estão com os resultados de resistência assinalados com um asterisco (*), isto indica que tais amostras assumiram valores acima do limite máximo aferido pelo equipamento.

As Figuras 56, 57, 58 e 59 revelam que os 3 vernizes tiveram suas resistências a impactos reduzidas, evidenciando, assim, que estes revestimentos diminuíram a proteção ao substrato

após passarem por intemperismo nas câmaras de degradação. Foi percebido ainda nos resultados que o impacto indireto na maior parte das vezes causou ruptura mais facilmente nos vernizes.

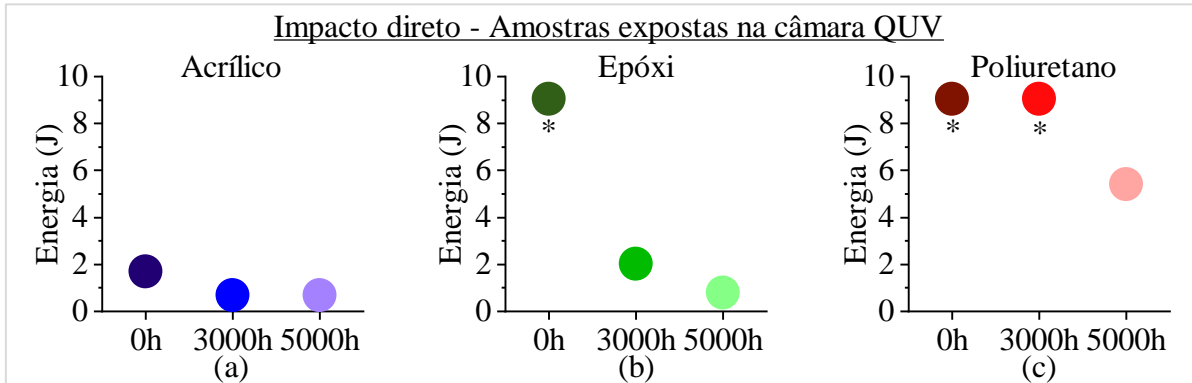


Figura 56: Resistências a impactos diretos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

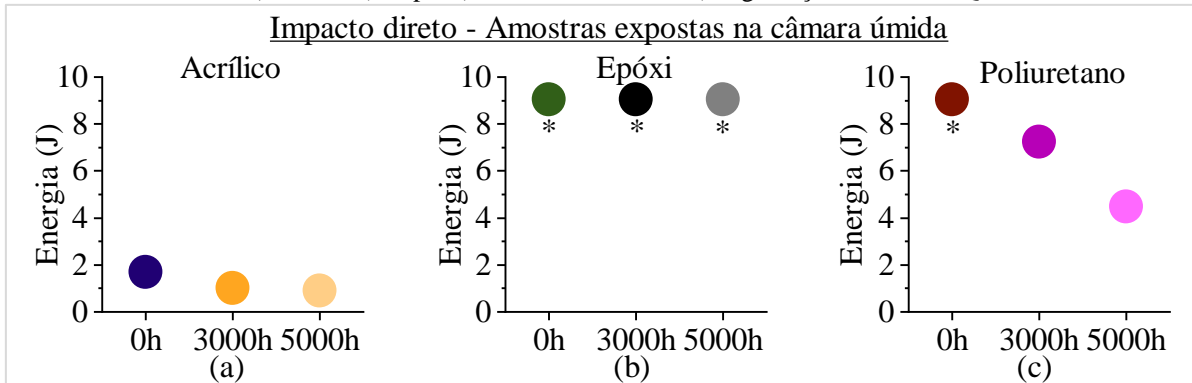


Figura 57: Resistências a impactos diretos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

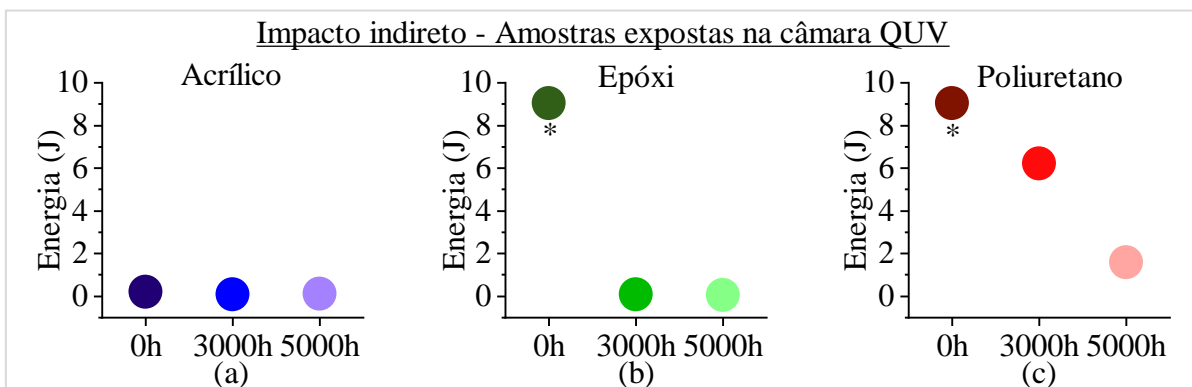


Figura 58: Resistências a impactos indiretos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

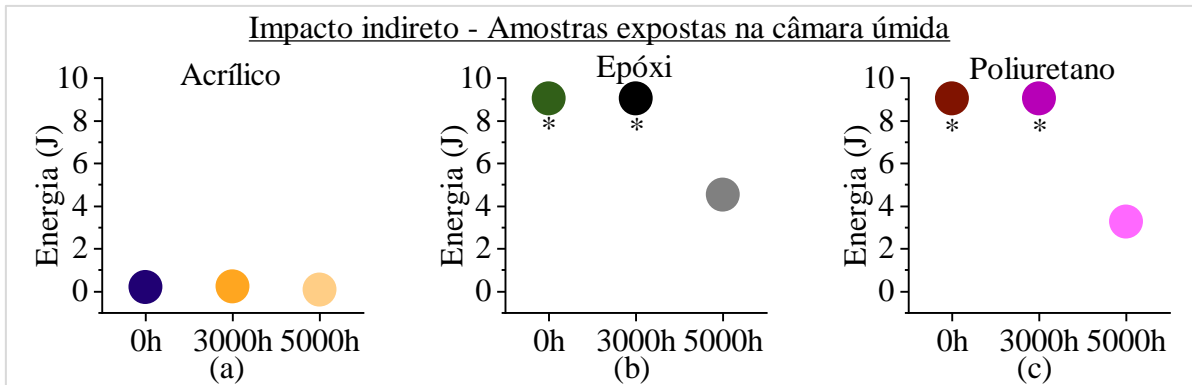


Figura 59: Resistências a impactos indiretos dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

Dos 3 vernizes, o acrílico termoplástico foi o único que exibiu resistência inferior a 9,04 J – apresentando resistências iniciais (em 0 hora) iguais a 1,69 e 0,23 Joules, respectivamente, nos impactos direto e indireto – mesmo antes da degradação nas câmaras. Após as degradações nas câmaras sua resistência a impactos, sejam estes diretos ou indiretos, se tornaram ainda menores, próximas de zero como mostram as Figuras 56(a), 57(a), 58(a) e 59(a).

O verniz epóxi baixou bruscamente sua resistência ao impacto ao ser degradado na câmara QUV, sugerindo, como em outros resultados (cor, rugosidade, brilho, etc.) já mencionados, que a radiação UV, de fato, é mais danosa a este revestimento que a umidade. Isto fica ainda mais evidente nos resultados das Figuras 57(b) e 59(b), que mostram que quase todas as amostras degradadas na câmara úmida suportaram impactos com energias superiores a 9,04 Joules.

Os resultados do verniz poliuretano demonstram que ele foi o menos afetado pela degradação na câmara QUV, sugerindo, deste modo, que foi bastante resistente a impactos mesmo após exposição à radiação UV.

A Figura 60 exhibe o comportamento das amostras dos 3 vernizes – antes da degradação nas câmaras – após o choque no teste de impacto indireto. É possível observar que a deformação ($\epsilon = 1,64$ mm) até a fratura do verniz acrílico foi a menor e que os vernizes epóxi e poliuretano, além de terem deformado mais, não chegaram a romper.

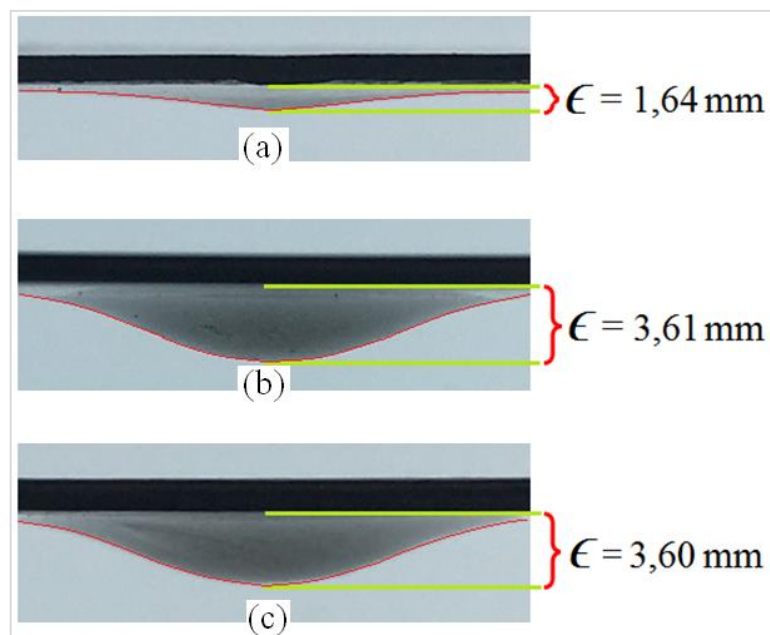


Figura 60: Seção transversal das amostras não degradadas dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano após testes de impacto indireto.

Quanto maior a área sob a curva tensão-deformação maior será a tenacidade do material. Diante desta informação e dos resultados das Figuras 56, 57, 58 e 59, pode-se afirmar que das amostras não degradadas, a de verniz acrílico foi a menos tenaz, pois sua deformação até ruptura foi a menor (1,64 mm) e as energias máximas resistidas por tal verniz no teste de impacto indireto (0,21 J) também foi a menor, enquanto os demais vernizes obtiveram resultados muito superiores, acima de 9,04 joules.

Os resultados do teste de impacto não possibilitam obter o comportamento da curva tensão-deformação das amostras não degradadas (em 0 hora), não obstante, pode-se inferir, pelos resultados da Figura 60, que os vernizes epóxi e poliuretano possuem maior ductilidade ou menor fragilidade, visto que as deformações foram maiores quando comparadas a do verniz acrílico termoplástico.

Essa baixa tenacidade acompanhada pela alta fragilidade ou baixa ductilidade do verniz acrílico e das amostras do verniz epóxi degradadas na câmara QUV não são de interesse prático, uma vez que se uma estrutura pintada com tais revestimentos deformar, estes revestimentos precisarão acompanhar esta deformação, pois, do contrário, o revestimento apresentará falhas de coesão (rachadura/trincas), o que ocasionará não apenas prejuízo estético, mas também menor proteção ao substrato contra a corrosão, posto que as rachaduras/trincas propiciarão que oxigênio, água e outras substância ou elementos difundam mais facilmente até a superfície do material pintado.

5.8 – EMPOLAMENTO

Nas Figuras 61, 62, 63 e 64 são mostradas as densidades (d) e tamanhos (t) de bolhas que os vernizes acrílico termoplástico, epóxi e poliuretano apresentaram no decorrer da degradação nas câmaras QUV e úmida.

Os vernizes acrílico termoplástico e poliuretano apresentaram densidades e tamanhos de bolhas, respectivamente, iguais a d0 e t0 ao final da degradação. Tais resultados são de suma importância, pois, de acordo com Pommersheim et al.^[89], a presença de bolhas pode promover o descolamento dos revestimentos orgânicos do substrato. Com este descolamento da superfície do aço a proteção promovida pelos vernizes ficaria bastante comprometida.

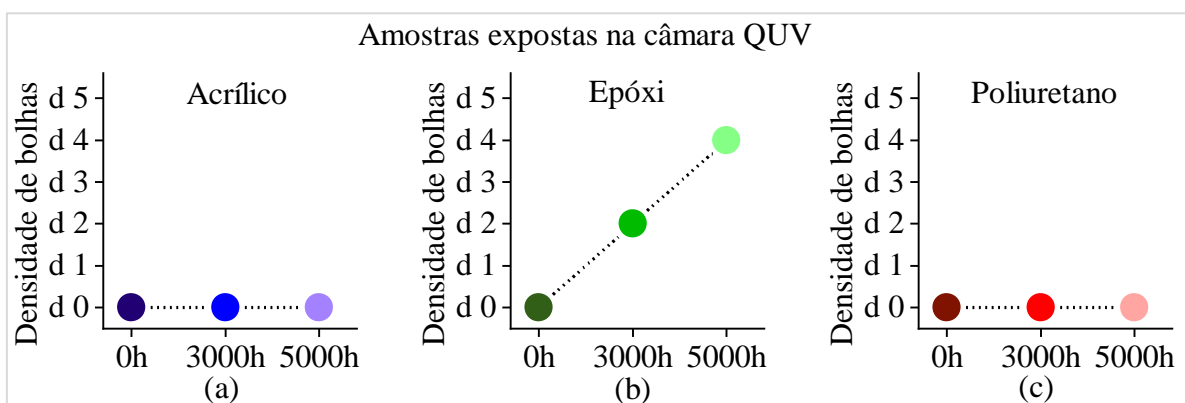


Figura 61: Densidade de bolhas nas amostras de verniz (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano degradados na câmara QUV.

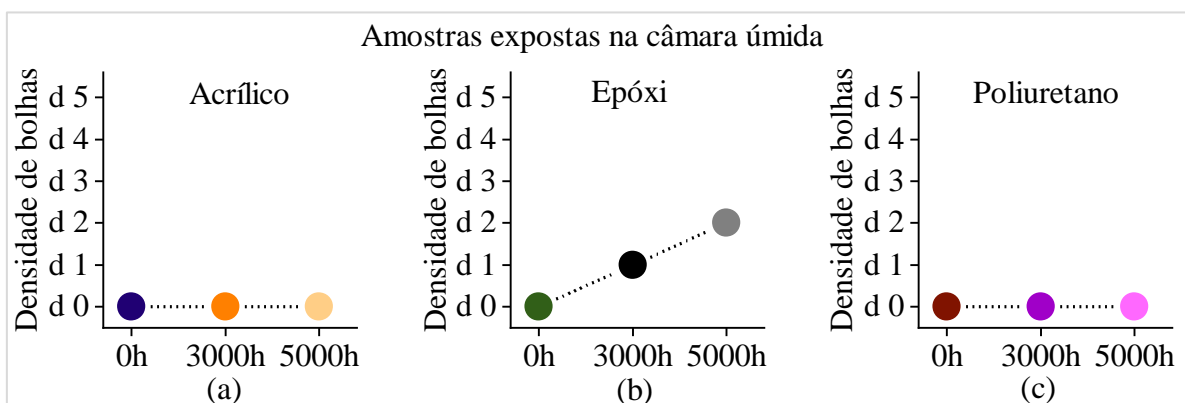


Figura 62: Densidade de bolhas nas amostras de verniz (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano degradados na câmara úmida.

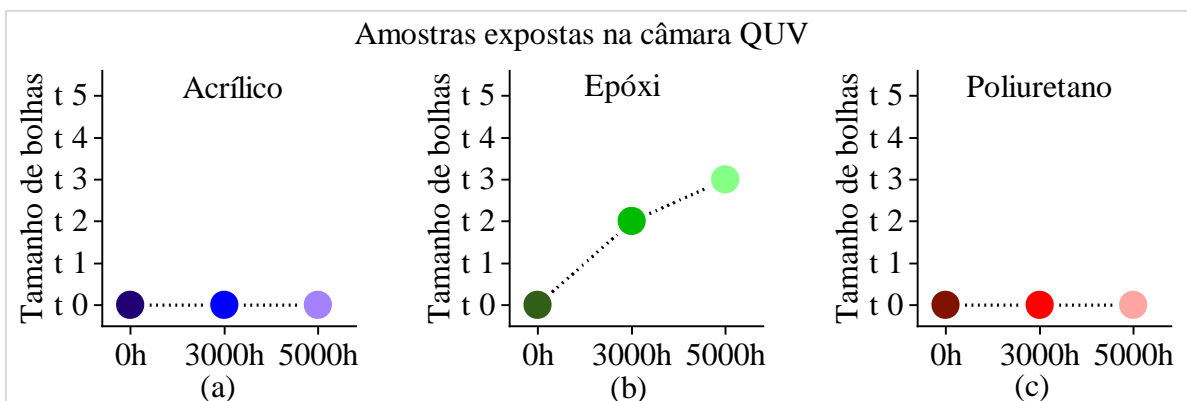


Figura 63: Tamanhos de bolhas dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) de degradação na câmara QUV.

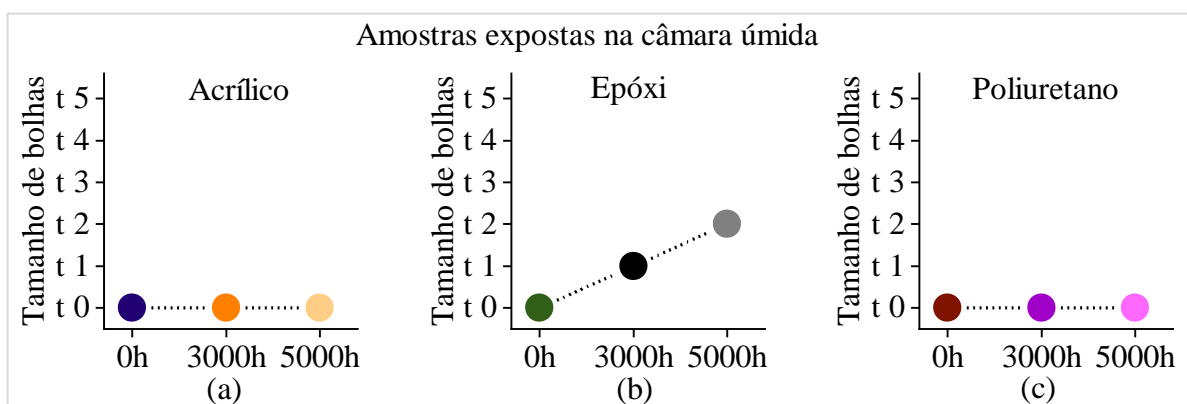


Figura 64: Tamanhos de bolhas dos vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) de degradação na câmara úmida.

Os resultados das Figuras 61(b), 62(b), 63(b), e 64(b) demonstram que o verniz epóxi apresentou empoamento na sua estrutura. Esta presença de bolhas no verniz epóxi, como já mencionado, é prejudicial à proteção do substrato e pode ter sido o carro-chefe na diminuição de sua adesão.

Comparando-se os resultados do verniz epóxi, obtidos após a degradação nas duas câmaras, fica claro que a degradação na câmara QUV promoveu não apenas maior densidade de bolhas, mas também fez com que estas bolhas apresentassem tamanhos maiores. Tal aumento no tamanho de bolhas ocorreu devido ao coalescimento das bolhas adjacentes. Estes resultados não são de todo surpresa, pois, de acordo com Fazenda^[22], os revestimentos à base de resina epóxi possuem comportamento deficiente quando expostos a radiação UV.

5.9 – GRAU DE ENFERRUJAMENTO

As Figuras 65 e 66 mostram, pelo grau de enferrujamento, o quanto as amostras de aço foram protegidas pelos vernizes acrílico termoplástico, epóxi e poliuretano durante a degradação acelerada nas câmaras QUV e úmida.

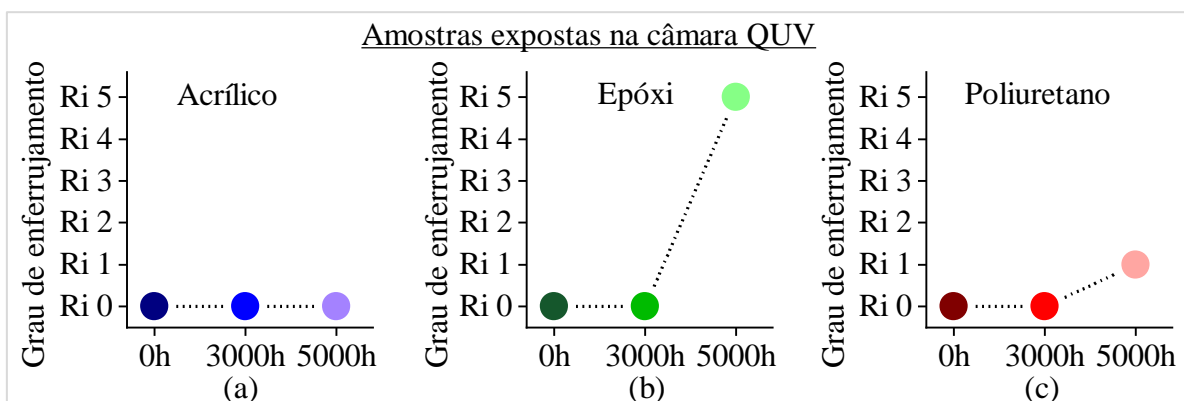


Figura 65: Graus de enferrujamento das amostras de aço pintadas com os vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara QUV.

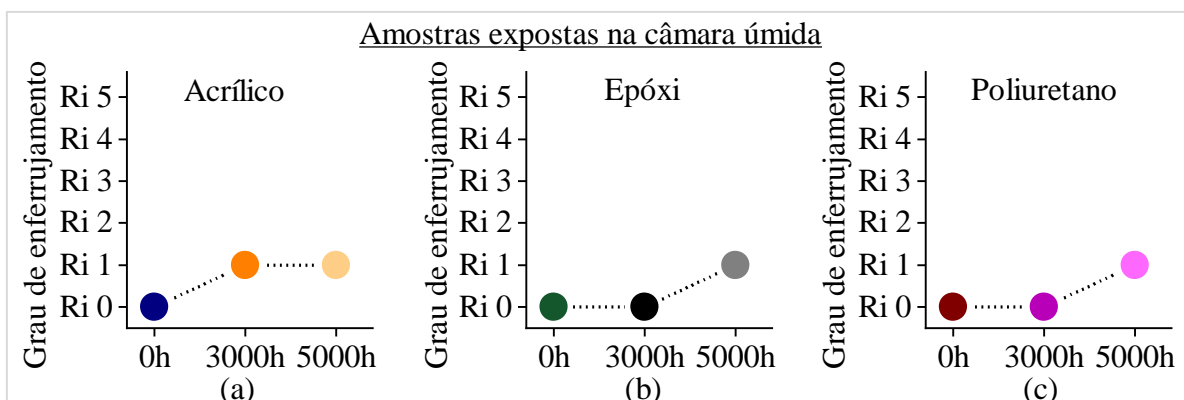


Figura 66: Graus de enferrujamento das amostras de aço pintadas com os vernizes (a) acrílico termoplástico, (b) epóxi e (c) poliuretano antes (em 0 hora) e após (em 3000 e 5000 horas) degradação na câmara úmida.

O verniz acrílico termoplástico protegeu mais eficientemente o aço durante a degradação na câmara QUV, pois na degradação na câmara úmida as amostras atingiram grau de enferrujamento Ri1. Este resultado (Ri1) não quer, necessariamente, dizer que houve grande ineficiência deste verniz na proteção do aço frente à corrosão, dado que o grau de enferrujamento Ri1 indica que a amostra apresentou uma área enferrujada muito pequena, inferior ou igual a 0,05%.

Como mencionado nos resultados de cor o sistema aço-verniz epóxi degradado por 5000 horas na câmara QUV ficou totalmente escuro e quando degradado na câmara úmida por 5000 horas houve aparecimento de pontos pretos sobre o aço. Esta total escuridão e presença de

pontos pretos permaneceu mesmo após a remoção do verniz da superfície do aço, como mostra a Figura 67, comprovando que este fenômeno ocorreu devido a modificações na superfície do aço e não na cor do verniz epóxi.

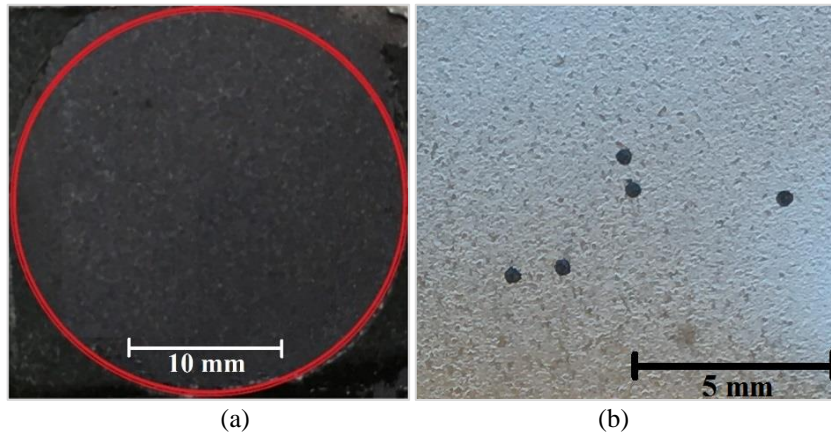


Figura 67: Amostras degradadas por 5000 horas nas câmaras (a) QUV e (b) úmida após a remoção do verniz epóxi da superfície do aço.

Nas amostras degradadas por 5000 horas nas câmaras, exibidas na Figura 68, foi realizada análise de EDS. Os resultados reforçam que este escurecimento de fato decorreu em função o surgimento de produtos de corrosão, posto que a análise de EDS da amostra degradada na câmara QUV por 5000 horas, mostrada na Figura 67(a), demonstrou que a concentração mássica de oxigênio foi igual a 19,3% e para a amostra degradada na câmara úmida por 5000 horas, exibida na Figura 67(b), a concentração de oxigênio nos pontos pretos foi de 20,6%, enquanto no seu entorno (onde não foi observado indicio de corrosão) a concentração de oxigênio foi pouco mais da metade, sendo 11,9%. Isto demonstra que nos locais pretos nas amostras há maior concentração de oxigênio (entre 19,3% e 20,6%) que nos locais adjacentes (11,9%) e, como consequência, também de óxidos. Estes resultados reforçam que de fato houve formação de produtos de corrosão e que a proteção ao aço foi comprometida, sobretudo quando o sistema aço-verniz epóxi foi degradado na câmara QUV por 5000 horas, dado que a superfície apresentou não apenas alguns pontos pretos, mas sim que sua superfície ficou totalmente preta.

Foi realizada também espectroscopia Raman sobre a superfície das amostras degradadas por 5000 horas nas câmaras. Os resultados, indicados na Figura 68, sugerem que houve sobre a superfície do aço a formação de produto de corrosão, mais precisamente de magnetita, pois as amostras analisadas exibiram 3 picos localizados nos comprimentos de onda 305, 534 e 662 cm^{-1} . Estes mesmos picos foram obtidos em Faria^[95] e Ruff^[96] para a magnetita, como mostram

as Figuras 68(c) e 68(d). A formação da magnetita não é incomum e, de acordo Leite^[97], é até esperada para o aço carbono.

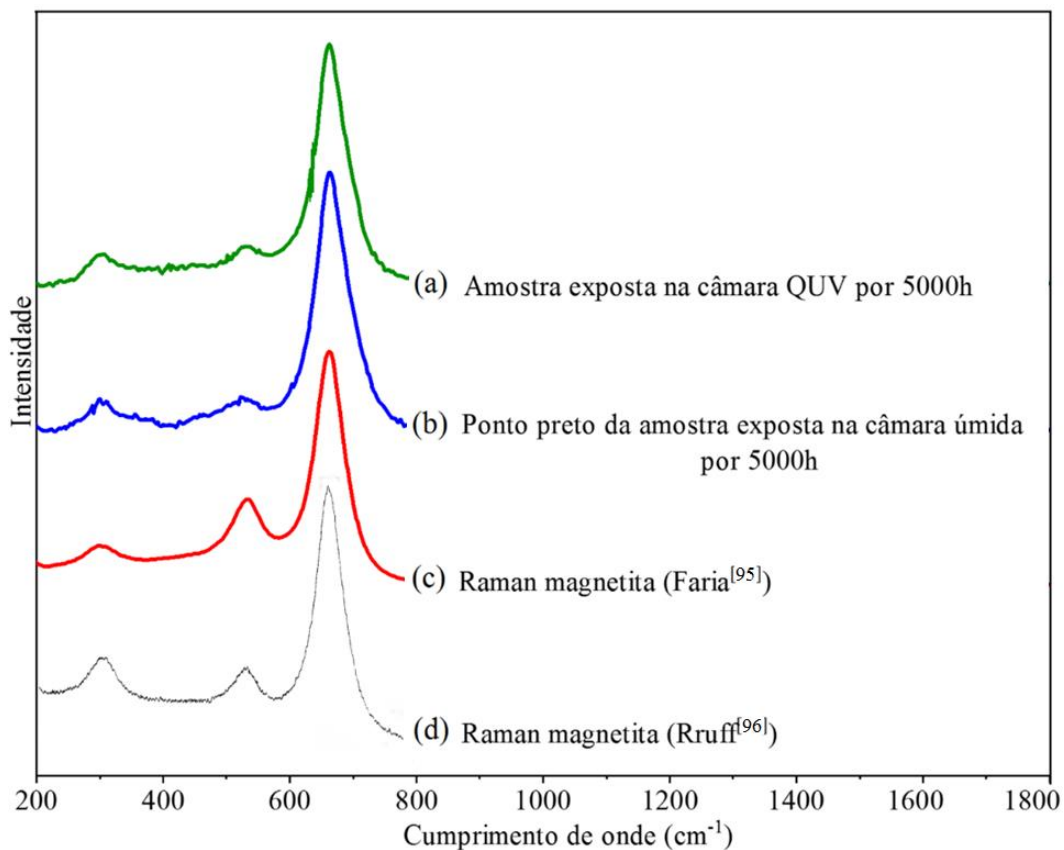


Figura 68: Espectros Raman das amostras de aço pintadas com verniz epóxi e degradadas por 5000 horas nas câmaras QUV e úmida.

As amostras de aço pintadas com verniz poliuretano apresentaram, ao término da degradação nas câmaras QUV e úmida, graus de enferrujamento Ri1, como mostram as Figuras 66(c) e 67(c), demonstrando que não houve alta ineficácia na proteção do aço como no caso de verniz epóxi degradado na câmara QUV, pois este resultado (Ri1), como supracitado, equivale à área enferrujada igual ou inferior a 0,05%.

Knudsen e Forsgren^[23] mencionam que a propriedade de barreira do revestimento é importante para a proteção do substrato contra corrosão. Logo, de acordo com os resultados das Figura 66 e 67 fica claro que os vernizes mantiveram boas propriedades de barreira, a exceção das amostras pintadas com verniz epóxi degradadas na câmara QUV que atingiram grau de enferrujamento Ri5.

6 – CONCLUSÕES

Todas as propriedades avaliadas dos vernizes acrílico termoplástico, epóxi e poliuretano apresentaram variação significativa durante e após a degradação nas câmaras, com exceção apenas da espessura.

As propriedades de rugosidade e molhabilidade apresentaram correlação positiva, visto que as duas aumentaram com o andamento da degradação nas câmaras. A literatura corrobora este resultado, pois mostra que há entre estas duas propriedades não apenas correlação, mas também causalidade.

Todos os vernizes apresentaram decréscimo acentuado nas suas adesões, à exceção do poliuretano degradado na câmara úmida. Tal decréscimo ficou ainda mais evidente no verniz epóxi, visto que este apresentou inicialmente (antes da degradação) adesão maior que os demais, contudo, ao término da degradação, mostrou-se igual ou até menos aderente que o acrílico e poliuretano.

Não houve variações tão expressivas nas cores dos vernizes após a degradação nas câmaras, a exceção das amostras de aço pintadas com verniz epóxi quando degradadas na câmara QUV.

O brilho apresentou resultados similares aos de rugosidade, o que era esperado, pois a primeira propriedade possui grande dependência da segunda. Os vernizes acrílico termoplástico e epóxi tiveram maiores decréscimos nos seus brilhos, enquanto o poliuretano pouco variou, muito em função de baixa modificação na rugosidade após degradação nas câmaras.

As resistências aos impactos dos vernizes poliuretano e epóxi foram bastante superiores as do verniz acrílico termoplástico tanto antes quanto após a degradação nas câmaras QUV e úmida. No geral, a resistência aos impactos indiretos dos três vernizes foi menor que ao impacto direto.

Quanto ao empolamento, ficou claro que o verniz epóxi foi o único a ser afetado ao término dos ensaios, o que sugere ter sido a causa propulsora da diminuição tão acentuada nos seus resultados de adesão.

Dado que as amostras permaneceram um tempo relativamente longo (5000 horas) nas câmaras, então pode-se inferir que os 3 vernizes foram eficazes na proteção ao aço, posto que os graus de enferrujamento de todas as amostras foram Ri0 ou Ri1, sendo a única exceção as amostras pintadas com verniz epóxi degradadas por 5000 horas na câmara QUV que alcançaram grau igual Ri5.

O verniz acrílico, em grande medida, teve suas propriedades modificadas mais abruptamente quando exposto na câmara úmida, sugerindo ser mais susceptível à degradação quando exposto em ambientes de alta umidade. As propriedades do verniz epóxi variaram consideravelmente quando exposto na câmara QUV, indicando que a radiação UV foi o carro-chefe na degradação deste revestimento. O verniz poliuretano teve as propriedades de rugosidade, adesão e cor mais afetadas quando degradado em câmara QUV, sugerindo uma breve, mas ainda assim, maior susceptibilidade a modificações deste revestimento quando exposto em ambientes com radiação UV a ambientes úmidos.

7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar teste de degradação em ambiente natural e comparar com os resultados obtidos em câmaras de degradação acelerada;

Utilizar camadas mais espessas de vernizes sobre o substrato para que possa ser feito o teste de dureza nos revestimentos;

Realizar teste de FTIR para observar se há variações nas bandas de absorção dos revestimentos antes e após a degradação;

Fazer teste de impedância eletroquímica.

8 – REFERENCIAS

- [1] V. Gentil, *Corrosão*, 3rd ed., no. 345. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- [2] P. A. Schweitzer, *Paint and coatings: applications and corrosion resistance*. Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [3] A. R. Oliveira, *Corrosão e Tratamento de Superfície*. Belém, 2012.
- [4] P. A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, and C. E. Weinell, “Anticorrosive coatings: A review,” *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 135–176, 2009, doi: 10.1007/s11998-008-9144-2.
- [5] W. Callister and D. Rethwisch, *Ciência e engenharia dos materiais - uma introdução*, 8th ed. Rio de Janeiro: LTC editora Ltda., 2012.
- [6] H. Leidheiser, “Corrosion of Painted Metals - a Review.,” *Corrosion*, vol. 38, no. 7, pp. 374–383, 1982, doi: 10.5006/1.3581899.
- [7] Corrosionpedia, “Organic coating.” <https://www.corrosionpedia.com/definition/5743/organic-coating> (accessed Dec. 11, 2019).
- [8] R. R. Myers, “History of coatings science and technology,” *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. A15, no. 6, pp. 1133–1149, 2009, doi: 10.1080/10601320903340515.
- [9] R. P. Pilcher GR, “The global paint and coatings industry,” *Eur. Coatings J.*, no. 10, pp. 8–14, 2018, [Online]. Available: https://chemquest.com/wp-content/uploads/2018/10/ECJ_10_2018_Market_Report_ChemQuest_Pilcher.pdf.
- [10] A. G. Roberts, *Organic coating - properties, selection and uses*. Washington: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards; for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1968, 1968.
- [11] A. Goldschmidt and H.-J. Streitberger, *Basics of Coating Technology*, 2nd ed. Hannover: Vincentz Network, 2007.
- [12] Z. W. Wicks, F. N. Jones, S. P. Pappas, and D. A. Wicks, *Organic Coatings: Science and Technology*. 2006.
- [13] M. KV, *Varnishes -An Introduction*. Munique: GRIN Verlag, 2016.
- [14] B. J, “PAINT AND SURFACE COATINGS Theory and Practice R LAMBOURNE and T A STRIVENS,” in *Paint and Surface Coatings: Theory and Practice*, 2nd ed., R. Lambourne and T. . Striverens, Eds. Woodhead Publishing Ltd., 1999, p. 800.
- [15] P. Chenier, *Survey of Industrial Chemistry*, 3rd ed. Springer US, 2002.
- [16] J. Fink, *Reactive polymers: fundamentals and applications: A concise guide to industrial polymers.*, 3rd ed. Elsevier Inc, 2013.
- [17] M. Boyle, C. Martin, J. Neuner, and H. Corporation, “Epoxy resins,” in *Composites*, vol. 21, D. Miracle and S. Donaldson, Eds. ASM International, 2001, pp. 78–89.
- [18] G. Gibson, “Epoxy Resins,” in *Brydson’s Plastics Materials*, 8th ed., M. Gilbert, Ed. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 773–797.
- [19] W. R. Ashcroft, “Curing agents for epoxy resins,” in *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, B. Ellis, Ed. Dordrecht: Springer, 1993, pp. 37–71.

- [20] K. Hood, "Epoxy Resins," in *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, G. Allen and J. Bevington, Eds. Uxbridge: Elsevier BV, 1996, pp. 667–699.
- [21] P. A. Giudice CA, *Tecnología De Pinturas Y Recubrimientos Componentes, Formulación, Manufactura Y Control De Calidad*. Buenos Aires: edUTecNe, 2009.
- [22] J. Fazenda, *Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia*, 3rd ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2005.
- [23] A. Knudsen, OØ; Forsgren, *Corrosion control through organic coatings*, 2nd ed. Boca Raton: CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
- [24] G. Gündüz, "Chemistry, Materials, and Properties of Surface Coatings: Traditional and Evolving Technologies," p. 751, 2015, [Online]. Available: <https://books.google.com/books?id=DTVECQAAQBAJ&pgis=1>.
- [25] Bayer Material Science AG, "The chemistry of polyurethane coatings." p. 31, 2005.
- [26] J. Guzmán, "Protección frente a la corrosión metálica con recubrimientos poliméricos: estudio electroquímico y microelectroquímico," Universidade de La Laguna, 2010.
- [27] F. Deflorian, "Mechanisms of corrosion protection with organic coatings," Ref. Modul. Chem. Mol. Sci. Chem. Eng., pp. 1–7, 2016, doi: 10.1016/b978-0-12-409547-2.12191-2.
- [28] "Barrier properties of polymers," Polymer Database, 2015. [https://polymerdatabase.com/polymer physics/Permeability.html](https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Permeability.html) (accessed Aug. 27, 2019).
- [29] Teknos, *Handbook for Corrosion Protection of Steel Surfaces by Painting*, 2nd ed. Helsinki: Teknos Oy, 2013.
- [30] A. D. Dayan and A. J. Paine, "Mechanisms of chromium toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the literature from 1985 to 2000.," *Hum. Exp. Toxicol.*, vol. 20, no. 9, pp. 439–451, Sep. 2001, doi: 10.1191/096032701682693062.
- [31] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd ed. Taylor & Francis, 2003.
- [32] C. J. Brinker, "Dip Coating," in *Chemical solution deposition of functional oxide thin films*, T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, and D. Payne, Eds. Springer-Verlag Wien, 2013, p. 769.
- [33] A. C. Brinker CJ, Hurd AJ, Frye GC, Schunk PR, "Sol-gel thin film formation," *Ceram. Soc. Japan*, vol. 99, no. 10, pp. 862–877, 1991, [Online]. Available: https://www.jstage.jst.go.jp/article/jcersj1988/99/1154/99_1154_862/_pdf.
- [34] S. Canevarolo Jr, *Ciência dos Polímeros. Um Texto Básico Para Tecnólogos e Engenheiros*, 2nd ed., vol. 1. São Paulo, 2006.
- [35] T. KB, "Organic Coatings and Linings," in *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, vol. 13A, no. 5, C. B. Cramer SD, Ed. Geauga County: ASM International, 2003, p. 2597.
- [36] M. De Paoli, *Degradação e estabilização de polímeros*, 1st ed. São Paulo: Artliber, 2009.
- [37] H. Wilczura-Wachnik, "Combustion and thermal degradation of polymers," 2010. http://beta.chem.uw.edu.pl/people/AMyslinski/Polimery_i_biomaterialy/PB6_theory.pdf.
- [38] S. Madorsky and S. Straus, "Thermal degradation of polymers at high temperatures," *J.*

- Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem., vol. 63A, no. 3, pp. 261–268, 1959, doi: 10.6028/jres.063a.020.
- [39] W. Hawkins, *Polymer degradation and stabilization*, 1st ed., vol. 8. Springer Verlag, 1984.
- [40] C. Beyler and M. Hirschler, “Thermal decomposition of polymers,” in *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, vol. 2, P. DiNenno, Ed. Quincy: National Fire Protection Association, 2002, pp. 111–131.
- [41] S. Ray and R. P. Cooney, “Thermal Degradation of Polymer and Polymer Composites,” in *Handbook of Environmental Degradation of Materials: Second Edition*, 2nd ed., M. Kutz, Ed. Auckland: Elsevier Inc., 2012, pp. 213–242.
- [42] J. Arnold, “Environmental Effects on Crack Growth in Polymers,” in *Comprehensive Structural Integrity*, Swansea: Elsevier Pergamon, 2007, pp. 281–319.
- [43] Y. Moiseev, V. Markin, and G. Zaikov, “Chemical Degradation of Polymers in Corrosive Liquid Media,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 45, no. 3, pp. 246–266, 1976, doi: 10.1070/rc1976v045n03abeh002632.
- [44] C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, 5th ed. Munique: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2014.
- [45] H. Bhuvaneshwari. G, *Degradability of Polymers*. Elsevier Inc., 2018.
- [46] M. Niaounakis, *Properties. Biopolymers: Applications and Trends*, no. 1. William Andrew, 2015.
- [47] E. Yousif and R. Haddad, “Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review,” *Springerplus*, vol. 2, no. 1, pp. 1–32, 2013, doi: 10.1186/2193-1801-2-398.
- [48] J. Rabek, *Polymer Photodegradation: Mechanisms and experimental methods*, 1st ed. Estocolmo: Springer Netherlands, 1995.
- [49] H. S.M., “Weathering of plastics glazing materials,” 1994.
- [50] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics materials and processes - a concise encyclopedia*, 1st ed., vol. 20, no. 4. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003.
- [51] D. Hill, J. O’Donnell, and P. Pomery, “Fundamental Aspects of Polymer Degradation By High-Energy Radiation,” *ACS Sym. Ser.*, vol. 266, pp. 125–149, 1984, [Online]. Available: <http://www.ichtj.waw.pl/ichtj/publ/monogr/sun2017/sun-vol1.pdf#page=184>.
- [52] S. Kale, A. Deshmukh, M. Dudhare, and V. Patil, “Microbial degradation of plastic: a review,” *J Biochem Tech*, vol. 6, no. 2, pp. 952–961, 2015, [Online]. Available: <https://jbiochemtech.com/storage/models/article/RLVOybv0ejQcKcpQrrJRX6AaXOgj4YN8AcbTDS2FzqLBjMD84buciQL8J332/microbial-degradation-of-plastic-a-review.pdf>.
- [53] J. Glaser, “Biological Degradation of Polymers in the Environment,” in *Plastics in the Environment*, A. Gomiero, Ed. IntechOpen, 2019, pp. 1–22.
- [54] R. Antunes, “Correlação entre ensaios acelerados e ensaios de campo em corpos-de-provas de aço carbono de campo em corpos-de-provas de aço carbono e aço patinável, sem e com revestimento.” Universidade de São Paulo, 2002.
- [55] ASTM International, “ASTM G154-16. Standard practice for operating fluorescent

- ultraviolet (UV) lamp apparatus for exposure of nonmetallic materials,” *ASTM Int.*, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1520/G0154-16.2.
- [56] M. Rabello, *Aditivos de polímeros*. São Paulo: ArtLiber, 2000.
- [57] E. Pimentel, “Protective organic coatings - An introduction,” *Corros. Mater.*, vol. 37, no. 3, pp. 42–45, 2012, [Online]. Available: <https://membership.corrosion.com.au/wp-content/uploads/2017/08/CM-June-2012-Protective-Organic-Coatings-an-Intro-Tech-Intro-1.pdf>.
- [58] G. Bierwagen, J. Li, L. He, and D. Tallman, “Fundamentals of the measurement of corrosion protection and the prediction of its lifetime in organic coatings,” in *Service Life Prediction: methodology and metrologies*, vol. 805, D. Martin, JW; Bauer, Ed. Washington: American Chemical Society, 2001, pp. 316–350.
- [59] H. Ochs, J. Vogelsang, and G. Meyer, “Enhanced surface roughness of organic coatings due to UV-degradation: An unknown source of EIS-artifacts,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 46, no. 3, pp. 182–190, 2003, doi: 10.1016/S0300-9440(03)00004-3.
- [60] G. Bruno, “Avaliação da degradação natural e acelerada de revestimentos orgânicos,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [61] C. Hagen, A. Hognestad, O. Knudsen, and K. Sørby, “The effect of surface roughness on corrosion resistance of machined and epoxy coated steel,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 130, pp. 17–23, 2019, doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.01.030.
- [62] “Tian, D., Song, Y. & Jiang, L. Patterning of controllable surface wettability for printing techniques,” vol. 5209, p. 5209, 2013.
- [63] T. Huhtamäki, X. Tian, J. T. Korhonen, and R. H. A. Ras, “Surface-wetting characterization using contact-angle measurements,” *Nat. Protoc.*, vol. 13, no. 7, pp. 1521–1538, 2018, doi: 10.1038/s41596-018-0003-z.
- [64] T. Young, “An essay on the cohesion of fluids,” *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 95, 1805, doi: 10.5962/bhl.title.36978.
- [65] L. Duta, P. AC, I. Zgura, P. N, and I. Mihailescu, “Wettability of nanostructured surfaces,” in *Wetting and Wettability*, M. Aliofkhaezai, Ed. IntechOpen, 2015, p. 13.
- [66] R. Bačovská, P. Wissian-Neilson, M. Alberti, J. Příhoda, L. Zárybnická, and Z. Voráč, “Phenyl-methyl phosphazene derivatives for preparation and modification of hydrophobic properties of polymeric nonwoven textiles,” *React. Funct. Polym.*, vol. 100, pp. 53–63, 2016, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2015.12.013.
- [67] G. Barnes and I. Gentle, *Interfacial science: An introduction*, 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2011.
- [68] A. P. Luz, S. Ribeiro, and V. C. Pandolfelli, “Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários,” *Cerâmica*, vol. 54, pp. 174–183, 2008, [Online]. Available: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132008000200007&nrm=iso.
- [69] C. H. Simpson, C. J. Ray, and B. S. Skerry, “Accelerated corrosion testing of industrial maintenance paints using a cyclic corrosion weathering method,” *J. Prot. Coatings Linings*, vol. 8, no. 5, pp. 28–36, 1991, [Online]. Available: <https://www.q-lab.com/documents/public/d9e1c480-c2d2-450a-8df7-d577c03d22bb.pdf>.

- [70] ASTM International, “ASTM D3359-17 Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test,” *ASTM Int.*, no. 6, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1520/D3359-17.
- [71] T. Bullett and J. Prosser, “The measurement of adhesion,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 1, no. 1, pp. 45–71, 1972, [Online]. Available: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/0300944072850033?token=288B77ED6AE4C356145F3BCC63B9173B0A9E5AD66E29CE1F033F7F2A7FF117C9EC75C2A1AAA7BE83E7211FB8F82CE7D9>.
- [72] W. Funke, “Organic coatings in corrosion protection,” in *Surface Coatings—2*, A. Wilson, J. Nicholson, and H. Prosser, Eds. Dordrecht: Springer, 1988, pp. 107–135.
- [73] M. McLean, “Encyclopedia of materials science and technology,” *International Materials Reviews*, vol. 31, no. 1, pp. 289–290, 2012, doi: 10.1179/0950666086790324285.
- [74] M. Pfeifer, *Materials Enabled Designs*. Butterworth-Heinemann, 2009.
- [75] Polymerdatabase, “Adhesion of polymers,” *Polymer Properties Database*, 2015. <https://polymerdatabase.com/polymer physics/Adhesion.html> (accessed Jun. 25, 2019).
- [76] DeFelsko, “Visual analysis and recording of test results.” <https://www.defelsko.com/adhesion-tester/fractures> (accessed Jan. 20, 2020).
- [77] M. Ferreira, S. C. Jr., B. M. Barbosa, R. V. Gomes, M. G. Lachtermacher, and J. Quintela, “Propriedades Mecânicas de Epóxis Utilizadas no Recobrimento Interno de Oleodutos e Gasodutos,” *Polímeros*, vol. 12, pp. 180–187, 2002, [Online]. Available: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282002000300010&nrm=iso.
- [78] A. Gilchrist and J. Nobbs, “Colorimetry, Theory,” in *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3rd ed., vol. 7, J. Lindon, G. Tranter, and D. Koppenaal, Eds. Elsevier Ltd., 2017, pp. 328–333.
- [79] M. Vik, *Colorimetry in textile industry*, 1st ed. Liberec: VÚTS, a.s., 2017.
- [80] F. R. Klein, “Estudo da degradação térmomecânica e fotooxidativa de poli(acrilonitrila-butadienoestireno) para fins de reciclagem primária,” *Universidade Federal de Santa Catarina*, 2009.
- [81] R. Silvennoinen, K. E. Peiponen, and K. Myller, *Specular Gloss*. Elsevier Science, 2010.
- [82] H. Bennett and J. Porteus, “Relation Between Surface Roughness and Specular Reflectance at Normal Incidence,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 51, no. 2, pp. 123–129, 1961, doi: 10.1364/josa.51.000123.
- [83] Polymerdatabase, “Transmission, reflection, and absorption behavior of polymers,” 2015. <https://polymerdatabase.com/polymer physics/Gloss.html> (accessed Jul. 20, 2020).
- [84] N. T. Group, “Измерение блеска покрытий (теория и практика). Блескомеры TQC.” <http://www.ndt-td.ru/katalog/izmereniya-tsveta-i-sveta/statsionarnoe-i-portativnoe-oborudovanie-dlya-izmereniya-tsveta/bleskomeri/izmerenie-bleska-pokrytij.html> (accessed Jun. 19, 2020).
- [85] ASTM, “D2794-19 - Standard Test method for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation,” *Astm*, vol. 93, pp. 6–8, 2020, doi: 10.1520/D2794-

- 93R19.2.
- [86] J. F. Shackelford, *Ciência dos materiais*, 6th ed. Pearson Prentice Hall, 2008.
- [87] Y. P. J. P. T. Tan and C. Y. Loh, “Effect of microstructures and material compositions on blister formation,” *Mater. Sci. Appl.*, vol. 01, no. 03, pp. 158–161, 2010, doi: 10.4236/msa.2010.13025.
- [88] T. J. Chuang, T. Nguyen, and S. Lee, “Micro-mechanic model for cathodic blister growth in painted steel,” *J. Coatings Technol.*, vol. 71, no. 895, pp. 75–85, 1999, doi: 10.1007/bf02697925.
- [89] J. Pommersheim, T. Nguyen, Z. Zhang, C. Lin, and J. Hubbard, *A mathematical model and blistering of cathodic delamination in paint processes films on steel*. Washington, 1992.
- [90] K. B. Tator, “Coating Deterioration,” *Prot. Org. Coatings*, vol. 5, pp. 462–473, 2018, doi: 10.31399/asm.hb.v05b.a0006073.
- [91] R. Cardoso, “Pintura para metais como proteção anticorrosiva,” *Serviço Brasileiro de Respostas técnicas*. p. 32, 2013, [Online]. Available: <http://www.sbirt.ibict.br/dossie-tecnico/downloadsDT/Mjc2ODc=>.
- [92] N. Giovambattista, P. G. Debenedetti, and P. J. Rossky, “Effect of Surface Polarity on Water Contact Angle and Interfacial Hydration Structure,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 32, pp. 9581–9587, Aug. 2007, doi: 10.1021/jp071957s.
- [93] B. Lobach, *Design industrial Bernd Lobach*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda., 2001.
- [94] F. S. Araújo, F. H. Beuren, M. G. Gomes Ferreira, and C. B. da Silva, “Projeto para a durabilidade baseado nas funções estéticas e simbólicas do produto,” *An. do XXIX ENEGEP*, pp. 1–12, 2009.
- [95] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, and M. T. de Oliveira, “Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 28, no. 11, pp. 873–878, 1997, doi: doi:10.1002/(SICI)1097-4555(199711)28:11<873::AID-JRS177>3.0.CO;2-B.
- [96] Rruff Project, “Magnetite.” <https://rruff.info/magnetite/display=default/R060191> (accessed Jun. 22, 2020).
- [97] Leandro Alberto da Silva Leite, “Estudo da corrosão de aço-carbono e patinável durante 39 meses de exposição em ambiente,” *Universidade Federal do Espírito Santo*, 2007.