



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)

GIOVANNI URRUTH BRUNO

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO NATURAL E ACELERADA DE REVESTIMENTOS
ORGÂNICOS

PORTO ALEGRE

2018

GIOVANNI URRUTH BRUNO

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO NATURAL E ACELERADA DE REVESTIMENTOS
ORGÂNICOS

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais do 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

PORTO ALEGRE

2018

GIOVANNI URRUTH BRUNO

AValiação DA DEGRADAÇÃO NATURAL E ACELERADA DE REVESTIMENTOS
ORGÂNICOS

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

Aprovado em: 01/03/2018

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana – UFRGS

Prof. Dr. Rodrigo Sanchotene da Silva – UERGS

Dra. Alessandra Baldissera - UFRGS

Dedico este trabalho à minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao apoio financeiro recebido pela CAPES para a realização do trabalho;

Ao meu professor e orientador Álvaro Meneguzzi pelos conselhos e direcionamento durante todo o desenvolvimento do projeto;

Aos meus colegas de profissão e de trabalho acadêmico que emprestaram suas opiniões e disponibilizaram seu tempo para de alguma forma colaborarem com o trabalho;

Aos técnicos e colaboradores do LACOR pela incansável participação e paciência com os ensaios realizados;

Ao apoio recebido pelos professores do LAPOL e pelos recursos disponibilizados por eles;

Aos inúmeros bolsistas de iniciação científica que se dispuseram participar do projeto e fizeram parte do desenvolvimento deste trabalho;

E aos meus amigos, companheira e família, em especial à minha mãe, que sempre estiveram do meu lado.

“Vaut mieux vivre avec des
remords qu'avec des regrets.”

Bigflo & Oli

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	14
LISTA DE ABREVIATURAS.....	15
RESUMO	16
ABSTRACT	17
1. INTRODUÇÃO	18
2. OBJETIVOS	20
2.1. Objetivo Geral	20
2.2. Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1. Resinas.....	21
3.1.1. Resina Alquídica	21
3.1.1.1. Mecanismo de Secagem das Resinas Alquídicas	22
3.1.2. Resina Epoxídica	22
3.1.2.1. Mecanismo de Secagem das Resinas Epoxídicas.....	23
3.1.3. Resina Poliuretânica	23
3.1.3.1 Mecanismo de Secagem das Resinas Poliuretânicas.....	23
3.1.4. Resina Acrílica	24
3.1.4.1. Mecanismo de Secagem das Resinas Acrílicas	24
3.2. Revestimentos Orgânicos de Proteção	24
3.2.1. Preparação da Superfície do Aço Carbono.....	25
3.2.2. Método de Pintura: <i>Dip-Coating</i>	26
3.3. Degradação dos Revestimentos Orgânicos	27
3.3.1. Mecanismo de Degradação da Resina Alquídica	31
3.3.2. Mecanismo de Degradação da Resina Epóxi	32
3.3.3. Mecanismo de Degradação da Resina Poliuretânica.....	34
3.3.4. Mecanismo de Degradação da Resina Acrílica.....	37
3.3.5. Efeitos da Pigmentação	39
3.3.6. A Energia das Radiações e Ligações Químicas	40
3.3.7. Intemperismos Natural e Acelerado	42
3.4. Colorimetria.....	43

3.5. Análise Instrumental de Tintas	46
3.5.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	46
3.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	48
3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
3.5.4. Espectrometria de Raios-x por Dispersão de Energia (EDS)	49
3.6. Ensaio Mecânicos e de Caracterização da Película de Tinta Seca.....	50
3.6.1. Ensaio de Impacto	50
3.6.2. Ensaio de Flexibilidade	50
3.6.3. Rugosidade	51
3.6.4. Teste de Aderência Pull-off.....	51
3.7. Ensaio de Envelhecimento	52
3.7.1. Câmara Úmida.....	52
3.7.2. Névoa Salina.....	52
3.7.3. QUV	52
4. PARTE EXPERIMENTAL	54
4.1. Materiais	55
4.2. Preparação da Superfície para a Pintura	56
4.3. Pintura com o Método <i>Dip-Coating</i>	56
4.4. Exposição Natural.....	57
4.5. Exposição Acelerada	59
4.6. Câmara Úmida e Névoa Salina.....	60
4.7. Cor e Brilho	60
4.8. Ensaio de Impacto	61
4.9. Ensaio de flexibilidade em Mandril Cônico	61
4.10. Rugosidade	61
4.11. Ensaio de Aderência <i>Pull-off</i>	61
4.12. MEV e EDS	61
4.13. FTIR	62
4.14. DSC	62
4.15. Medições de Espessura.....	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1. Espessura	63
5.2. Cor e Brilho	65

5.3. FTIR	72
5.4. DSC	75
5.5. MEV e EDS	76
5.6. Impacto	83
5.7. Rugosidade	84
5.8. Flexibilidade em Mandril Cônico.....	85
5.9. Aderência <i>Pull-off</i>	85
5.10. Microscopia Óptica.....	86
5.11. Câmara Úmida e Névoa Salina.....	92
6. CONCLUSÃO.....	94
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da superfície degradada por UV (Hoch, 2005).	28
Figura 2 – Efeito da degradação na perda de brilho da tinta (Fazenda, 2005).	28
Figura 3 – Mecanismos de interação da radiação UV com a superfície polimérica (Hoch, 2005).	29
Figura 4 – Representação gráfica da geometria envolvida na Lei de Snell.....	42
Figura 5 – Relação entre a intensidade do UV e a altitude (Hoch, 2005).	43
Figura 6 – Parâmetros do sistema CIE Lab.	44
Figura 7 – Representação gráfica do parâmetro de diferença total de cor.	45
Figura 8 – Regiões do espectro eletromagnético e as respectivas interações com a matéria (Stuart, Biological Applications of Infrared Spectroscopy, 1997).	47
Figura 9 – Moléculas de água e dióxido de carbono.	47
Figura 10 – Exemplo de curva de DSC (Jr., 2007).	48
Figura 11 – Esquema de impacto direto e reverso (Fazenda, 2005).....	50
Figura 12 – Espectro da radiação da lâmpada UVA-340 e do sol (ASTM, 2016).....	53
Figura 13 – Espectro de radiação das lâmpadas UVA-340, UVB-313 e do sol (Fazenda, 2005).	54
Figura 14 – Corpos de prova em exposição.	57
Figura 15 – Estrutura posicionada ao lado do equipamento de medição de dados meteorológicos.	58
Figura 16 – Estrutura (<i>rack</i>) de MDF com os corpos de prova expostos.....	58
Figura 17 – Posição da estrutura ao lado do equipamento de monitoramento do centro de meteorologia da UFRGS.	59
Figura 18 – Média das espessuras medidas em seis diferentes pontos do corpo de prova, a cada 108 h e até 1080 h, para os quatro revestimentos ensaiados em exposição acelerada.	64
Figura 19 - Mostra a média das espessuras medidas em seis diferentes pontos do corpo de prova, ao longo de um ano, para os quatro revestimentos ensaiados em exposição natural.	64
Figura 20 – Degradação do corpo de prova de verniz, em exposição natural, ao longo de 65 dias (tempo necessário para corrosão total da superfície).....	65
Figura 21 – Variação dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de PU.....	66

Figura 22 - Variação dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Epóxi.	67
Figura 23 - Variação dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Esmalte Sintético.....	68
Figura 24 - Variação dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com verniz acrílico.....	69
Figura 25 – Comparação das variações dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Esmalte Sintético, Epóxi e PU.	70
Figura 26 - Comparação das variações dos parâmetros a^* e b^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Esmalte Sintético, Epóxi, PU e Verniz Acrílico.	71
Figura 27 - Comparação da variação do parâmetro L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Esmalte Sintético, Epóxi, PU e Verniz Acrílico.	71
Figura 28 – Variação do brilho das amostras degradadas ao longo de um ano na forma natural e 2000 h na câmara acelerada de UV.	72
Figura 29 – Ensaios de FTIR para as amostras de epóxi não degradadas e degradadas de forma acelerada em 1080 h e 2000 h.	73
Figura 30 - Ensaios de FTIR para as amostras de esmalte sintético não degradadas e degradadas de forma acelerada em 1080 h e 2000 h.	74
Figura 31 - Ensaios de FTIR para as amostras de PU não degradadas e degradadas de forma acelerada em 1080 h e 2000 h.	74
Figura 32 - Ensaios de DSC para as amostras de epóxi não degradada e degradada de forma acelerada em 2000 h e degradada de forma natural por 1 ano.	75
Figura 33 - Ensaios de DSC para as amostras de esmalte sintético não degradada e degradada de forma acelerada em 2000 h e degradada de forma natural por 1 ano.	76
Figura 34 - Ensaios de DSC para as amostras de PU não degradada e degradada de forma acelerada em 2000 h e degradada de forma natural por 1 ano.	76
Figura 35 – Imagem de MEV para o revestimento Epóxi não degradado.	77
Figura 36 - Imagem de MEV para o revestimento Epóxi degradado de forma acelerada em UVA por 2000 h.....	78

Figura 37 - Imagem de MEV para o revestimento Epóxi degradado naturalmente por 1 ano.	78
Figura 38 - Imagem de MEV para o revestimento Epóxi degradado naturalmente por 1 ano, evidenciando um local de maior descamação.....	79
Figura 39 - Imagens de MEV para o revestimento Alquídico não degradado.	80
Figura 40 - Imagens de MEV para o revestimento Alquídico degradado de forma acelerada por 2000 h.	80
Figura 41 - Imagens de MEV para o revestimento Alquídico degradado naturalmente por 1 ano.	81
Figura 42 - Imagens de MEV para o revestimento poliuretânico não degradado.	81
Figura 43 - Imagens de MEV para o revestimento poliuretânico degradado de forma acelerada por 2000 h.....	82
Figura 44 - Imagens de MEV para o revestimento poliuretânico degradado naturalmente por 1 ano.	82
Figura 45 - Ensaio de EDS das amostras de PU, esmalte sintético e epóxi dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 2000h, de forma natural durante um ano e amostras não degradadas (0h).....	83
Figura 46 – Ensaio de impacto das amostras de PU, esmalte sintético e epóxi dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 1080h e 2000h, de forma natural durante um ano e amostras não degradadas (0h).	84
Figura 47 - Ensaio de rugosidade das amostras de PU, esmalte sintético e epóxi dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 2000h, de forma natural durante um ano e amostras não degradadas (0h).....	84
Figura 48 - Ensaio de flexibilidade em mandril cônico das amostras de PU, esmalte sintético e epóxi dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 1080 h e amostras não degradadas (0h)	85
Figura 49 - Ensaio de aderência <i>pull-off</i> das amostras de epóxi, PU e esmalte sintético dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 2000h e amostras não degradadas (0h)..	86
Figura 50 – Imagens de microscopia óptica da superfície de epóxi ao longo das primeiras 648h de degradação acelerada.	87
Figura 51 – Imagens de microscopia óptica da superfície de PU ao longo das primeiras 756h de degradação acelerada.	88
Figura 52 – Imagens de microscopia óptica da superfície de esmalte sintético ao longo das primeiras 756h de degradação acelerada, na parte superior do corpo de prova.	89
Figura 53 – Imagens de microscopia óptica da superfície de esmalte sintético ao longo das primeiras 756h de degradação acelerada, na parte inferior do corpo de prova.	90
Figura 54 – Imagem de microscopia ótica da superfície do verniz acrílico com 756 h de degradação acelerada.....	91

Figura 55 – Imagem de microscopia ótica da superfície do verniz acrílico com 1000 h de degradação acelerada.....	91
Figura 56 – Imagem de microscopia ótica da superfície do verniz acrílico com 1000 h de degradação acelerada.....	92
Figura 57 – Imagem de microscopia ótica da superfície do verniz acrílico com 1000 h de degradação acelerada.....	92
Figura 58 - Ensaio de câmara úmida das amostras de PU, esmalte sintético, epóxi e verniz acrílico durante mais de 4000 h de exposição.....	93
Figura 59 - Ensaio de névoa salina das amostras de PU, esmalte sintético, epóxi e verniz acrílico durante mais de 2000 h de exposição.....	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Energia de diferentes tipos de radiação.	40
Tabela 2 – Força da ligação em moléculas poliatômicas.	41
Tabela 3 – Relação de resistência às intempéries de termoplásticos.....	54

LISTA DE ABREVIATURAS

- AA – Absorção Atômica
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- CIE – *Commission internationale de l'éclairage*
- D65 – Padrão de Iluminação
- DSC - *Differential scanning calorimetry*
- EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva
- ES – Esmalte Sintético
- FRX – Fluorescência de Raios-X
- FTIR – *Fourier-transform infrared spectroscopy*
- IV - Infravermelho
- MDF – *Medium-Density Fiberboard*
- MDI - *Methylene diphenyl diisocyanate*
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
- NBR – Norma Brasileira
- NMR – Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear
- PU - Poliuretano
- QUV – Ensaio acelerado de Ultravioleta
- SAE - *Society of Automotive Engineers*
- TDI – Tolueno diisocianato
- UV – Ultravioleta (A, B ou C)
- UV-VIS – Ultravioleta-Luz Visível

RESUMO

A proteção de materiais com alto valor agregado contra as intempéries é de grande importância tecnológica e econômica. Atualmente, a principal defesa diante do desgaste natural destes materiais é o revestimento, seja inorgânico, orgânico ou metálico. Um revestimento pode atuar de diversas formas para proteger o material em questão, atuando como barreira física, metal de sacrifício ou proteção anódica. O desenvolvimento de revestimentos protetores de alta durabilidade e baixo custo é de suma importância para o crescimento da indústria e das cidades em todo o mundo. Diante disso, este trabalho estuda a degradação de quatro revestimentos orgânicos comerciais, de diferentes composições químicas e propriedades físicas, com o objetivo de interpretar os fenômenos que ocorrem durante os ensaios e investigar as falhas apresentadas ao longo do tempo. As análises foram realizadas com uma tinta epóxi branca, uma tinta poliuretânica branca, uma tinta alquídica branca e um verniz acrílico. Cada um dos revestimentos estudados possui um mecanismo diferente de formação do filme sobre o substrato escolhido, aço carbono, e, portanto, possui características individuais específicas. A degradação dos filmes orgânicos foi realizada com a exposição dos corpos de prova à radiação ultravioleta (UV), de forma natural e acelerada, a fim também de avaliar diferenças e o comportamento destes revestimentos. As amostras em exposição natural permaneceram durante um ano em contato com radiações solares, umidade, chuva e variações de temperatura. Já as amostras em exposição acelerada foram ensaiadas em uma câmara de intempéries aceleradas de UV por até 2000 horas. A degradação dos filmes foi acompanhada durante todos os ensaios e analisada por diferentes técnicas de caracterização, tais como: DSC, FTIR, MEV, EDS, FRX, microscopia óptica, espectrofotometria de cor; ensaios mecânicos de impacto, flexibilidade, aderência, rugosidade, além de medições periódicas de espessura. Paralelamente, exposições prolongadas em câmara úmida e névoa salina foram realizadas como parâmetro de comparação. Os resultados demonstram que a tinta poliuretânica sofre menores variações de cor e brilho, após os ensaios de degradação e que o verniz acrílico é o mais afetado na maioria dos casos. A tinta alquídica sofreu alterações significativas em névoa salina, entretanto, teve melhoras em suas propriedades mecânicas após as exposições ao UV. Quanto à comparação entre o ensaio de degradação natural e o artificial, conclui-se que cada ensaio interfere de diferentes maneiras nas propriedades dos revestimentos.

Palavras-chave: UV, degradação, revestimento orgânico, tinta, cor, envelhecimento natural.

ABSTRACT

The protection of materials with high added value against the weather has great technological and economic significance. Currently, the main defense against the natural wear of these materials is the coating, whether inorganic, organic or metallic. A coating can act in various ways to protect the material in question, acting as a physical barrier, sacrificial metal or anodic protection. The development of protective coatings of high durability and low cost is very important for the growth of industry and cities around the world. Therefore, in this work are studied the degradation of four organic coatings, with different chemical compositions and physical properties, in order to interpret the phenomena that occur during the tests and to investigate the failures presented over time. The analyses were performed with a white epoxy paint, a white polyurethane paint, a white alkyd paint and an acrylic lacquer. Each one of the studied coatings has a different mechanism of film formation on the chosen substrate, carbon steel, and therefore has specific individual characteristics. The degradation of the organic films was carried out by exposing the specimens to ultraviolet (UV) radiation, in a natural and accelerated way, in order to clarify their differences and establish comparisons. The samples in natural exposure remained for a year outside, in contact with solar radiation, humidity, rainfall and temperature variations. The accelerated exposure samples were tested in a chamber of accelerated UV for up to 2000 hours. The films degradation were monitored during all the tests and analysed by different characterization techniques, such as: DSC, FTIR, SEM, EDS, FRX, optical microscopy, color spectrophotometry; mechanical impact tests, flexibility, adhesion, roughness, in addition to periodic thickness measurements. At the same time, prolonged exposures in humidity chamber and salt spray were performed as a parameter of comparison. The results demonstrate that the polyurethane paint undergoes smaller variations of its properties after the tests and that the acrylic varnish is the most affected in most cases. About the comparison between the natural and the artificial degradation test, it is concluded that each test interferes in different ways in the properties of the coatings.

Keywords: UV, degradation, organic coatings, paint, color.

1. INTRODUÇÃO

A indústria de tintas no Brasil obteve um faturamento de aproximadamente 12 bilhões de reais em 2016, com 1,5 bilhão de litros produzidos. Este faturamento foi 15% maior que o ano anterior, o que comprova que a área possui crescente potencial econômico. Toda esta movimentação torna o mercado brasileiro de tintas um dos seis maiores do mundo, onde se fabricam tintas com tecnologia de ponta e grau de competência técnica comparável aos mais avançados centros mundiais de produção (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tinta, 2017).

O setor imobiliário apresenta a maior parte do consumo de tintas no país, seguido pelas indústrias em geral e automotiva. Uma das razões que favorece o uso de revestimentos orgânicos para proteção de objetos, imóveis e veículos é a sua eficiência, e por consequência, seu custo-benefício. Entretanto, existem ambientes, geralmente externos, que apresentam características mais agressivas aos revestimentos, como por exemplo: regiões próximas ao mar, a rios e lagos, às indústrias que utilizam produtos químicos voláteis e, principalmente, a exposição prolongada aos raios solares. Estas condições aceleram a degradação dos revestimentos orgânicos de diversas formas, e a compreensão destes mecanismos de degradação se faz necessária para o desenvolvimento de tintas mais resistentes e eficientes.

Muitos materiais poliméricos são usados em aplicações que exigem a sua exposição às condições de um ambiente externo. Qualquer degradação resultante desta exposição é denominada intemperismo, que é principalmente resultado da oxidação iniciada pela radiação ultravioleta do sol. No uso do dia-a-dia, os maiores danos causados a polímeros por radiação devem-se à irradiação UV. O oxigênio, ozônio e outras substâncias podem causar ou acelerar a cisão da cadeia como resultado de reações químicas. Alguns polímeros ainda estão suscetíveis à absorção de água, o que produz uma redução na sua dureza e na sua rigidez. O desenvolvimento de polímeros que podem resistir a esses ambientes é um desafio contínuo e devido à complexidade química dos polímeros, os seus mecanismos de degradação não são bem compreendidos (Callister, 2011).

A degradação gradual de um revestimento orgânico compromete as suas funções essenciais, sejam elas de proteção ao substrato, promoção de aderência a outras camadas ou efeito estético. Proporcionalmente, o maior agente de degradação de revestimentos orgânicos é o sol. Os raios solares possuem ondas eletromagnéticas que interagem com as cadeias orgânicas e favorecem alterações químicas e físicas que ao longo do tempo comprometem a integridade do filme. Cada tipo de radiação proveniente do sol interage de uma maneira diferente com as cadeias orgânicas, conseqüentemente, quando em contato com raios solares, um revestimento orgânico sofre diversas interações simultâneas em escalas diferentes. As radiações ultravioletas se dividem em UVA, UVB e UVC, e cada uma delas interage preferencialmente com certos segmentos da cadeia ou com certas ligações químicas preferenciais, de acordo com suas energias específicas.

As radiações solares interagem diferentemente com cada tipo de tinta, pois cada filme é formado de uma maneira e possui elementos e características únicas. Além disso, filmes de revestimentos orgânicos podem se formar por diversos mecanismos, como simples evaporação do solvente, pelo processo de cura e ligações cruzadas, cura oxidativa, entre outros. Desta

forma, o primeiro passo para estudar a degradação dos revestimentos ao longo do tempo à exposição de raios solares é identificar o processo de formação do filme e quais são os elementos, componentes e aditivos presentes no sistema.

Após identificar as características de cada tinta, é necessário utilizar um sistema de análise capaz de isolar e emitir um único tipo de radiação. Neste trabalho, a degradação das tintas foi analisada em uma câmara de intempéries aceleradas, com lâmpadas de UVA 340, a fim de estudar os danos causados por esta radiação especificamente. Simultaneamente, outros corpos de prova foram expostos à radiação solar natural, tendo como objetivo comparar o dano causado por todas as radiações solares combinadas com aquele causado pela radiação UVA-340 isolada na câmara. Tal lâmpada é especificamente utilizada por possuir um espectro semelhante ao emitido pelo sol.

A caracterização das tintas antes, durante e depois da exposição à radiação é feita através de técnicas que podem captar as mudanças de diferentes variáveis e trazer informações que indiquem as razões pelas quais estas estão acontecendo. As alterações de cor e brilho, espessura e aparência a nível microscópico foram analisadas semanalmente para os ensaios realizados na câmara de intempéries aceleradas, que tiveram uma duração máxima de 2000 horas. Para interpretar as mudanças de propriedades mecânicas, ensaios de impacto, flexibilidade, rugosidade e aderência foram realizados no início e término de algumas exposições. Finalmente, com o intuito de compreender e interpretar as possíveis mudanças químicas nos filmes, ensaios de FTIR e DSC combinados com análises de MEV e EDS foram realizados para sustentar as mudanças de propriedades encontradas. Cada tipo de tinta possui interações diferenciadas e individuais com as radiações e deve apresentar um perfil característico de mudanças ao longo tempo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é avaliar as variações de propriedades físicas e químicas de três tintas comerciais brancas comerciais (epóxi, PU e alquídica) e de um verniz acrílico ao longo da exposição intensiva e prolongada aos raios ultravioleta.

2.2. Objetivos Específicos

- Avaliar as variações de cor e brilho (CIELab) dos revestimentos e o mecanismo responsável pelas mudanças.
- Analisar as mudanças de propriedades mecânicas e a relação destas com a exposição à radiação UV.
- Verificar a influência da umidade e da salinidade ao longo do tempo de exposição.
- Avaliar a importância da espessura do filme para proteger o substrato enquanto este é degradado.
- Comparar o potencial de degradação do ensaio de exposição natural com o ensaio de exposição acelerada à radiação UV.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Resinas

As resinas sintéticas são assim chamadas por terem características semelhantes às resinas naturais. Na ocasião das tintas, o termo é utilizado para identificar um polímero que irá secar e formar um filme coeso, contendo n aditivos para modificar suas propriedades e aparência. Neste estudo são utilizados quatro tipos de revestimentos orgânicos, sendo três tintas brancas (alquídica, epoxídica e poliuretânica) e um verniz acrílico.

3.1.1. Resina Alquídica

As resinas alquídicas se desenvolveram por causa da necessidade de melhorar as propriedades físico-químicas dos óleos convencionais utilizados em tintas. Os óleos vegetais apresentam uma secagem muito lenta, baixa resistência às intempéries, amarelecimento e termoplasticidade pronunciada, entre outros. Com a evolução das resinas alquídicas, muitas dessas propriedades foram melhoradas em virtude da ampla possibilidade de combinação de matérias-primas.

As resinas alquídicas são classificadas em dois grupos:

- Alquídicas puras: são o resultado da polimerização de uma composição que contém poliálcoois, poliácidos, monoácidos e, eventualmente, monoálcoois. O resultado é a formação de um poliéster (Fazenda, 2005);
- Alquídicas modificadas com óleo: O poliácido é parcialmente substituído por óleos vegetais (óleos secativos).

A qualidade da tinta é definida, em parte, pelo teor de óleo secativo na composição. As tintas industriais, geralmente chamadas "curtas", apresentam de 40 a 50 % de óleo. Em tintas comerciais com menor demanda tecnológica, é possível encontrar teores de até 70 % (Nunes & Lobo, Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva, 2014).

As tintas alquídicas são aquelas formuladas com resina alquídica, as chamadas tintas a óleo e tintas sintéticas, essas últimas também chamadas de esmaltes sintéticos. Diferenciam-se em algumas características da resina, mais flexível e plástica nas primeiras e mais dura nas sintéticas. Dentre as tintas base solvente, as resinas alquídicas estão entre as mais consumidas atualmente, graças à vasta possibilidade de propriedades que se pode produzir.

São características das tintas alquídicas (Hoch, 2005):

- Tintas econômicas, baseadas em óleos naturais, recursos renováveis;
- Fácil aplicação, tanto a pincel quanto a pistola;
- Excelente aderência sobre metais (as sintéticas) e madeira (a óleo);
- Secagem relativamente rápida;
- Fácil repintura;
- Limitada resistência química e física;

- Secagem lenta para aplicação "em linha" na indústria;
- Saponificáveis, isto é, sofrem degradação quando em contato com produtos alcalinos, como cimento, cal, metais alcalinos como zinco (galvanizados), necessitando de um *primer* ou selador resistente.

3.1.1.1. Mecanismo de Secagem das Resinas Alquídicas

O polímero termofixo é insolúvel em solventes. Desta forma a tinta necessita ser formulada com um polímero solúvel em solvente, e depois converter este polímero em termofixo. Neste caso, no processo de secagem ocorre uma conversão química irreversível, pois o filme resultante não é mais solúvel no solvente original. A grande vantagem deste processo é que o filme adquire resistência ao solvente. Por consequência, o processo de secagem, ou cura, é mais lento.

A evaporação dos solventes tem também um papel importante no processo, sendo a etapa inicial da secagem. Além disso, a saída total dos solventes é lenta e gradativa e o filme não adquire a sua resistência máxima até a conversão química ser completada.

O mecanismo de conversão das resinas alquídicas é pelo oxigênio. O oxigênio presente no ar reage com as ligações duplas das cadeias poliméricas dos óleos, assim iniciando um processo de ligações cruzadas que vão, aos poucos, dando resistência mecânica ao filme. Entretanto, os óleos vegetais apresentam antioxidantes naturais para impedir que aconteça este processo dentro dos vegetais e isto faz com que o processo seja muito demorado. A fim de acelerar o processo de conversão, são adicionados catalisadores (secantes) que inibem os antioxidantes e permitem que o oxigênio reaja com as insaturações presentes (Hoch, 2005).

3.1.2. Resina Epoxídica

As resinas epoxídicas são formadas com a reação de um grupo epóxi presente na extremidade de uma cadeia polimérica com um agente de cura bifuncional, que é o responsável pela formação das ligações cruzadas intermoleculares. A escolha do agente de cura é fundamental para as resinas epoxídicas, pois as propriedades finais do polímero estão diretamente ligadas aos seus grupamentos orgânicos (Hoch, 2005). Geralmente, o agente de cura é uma amina ou amida.

As epóxi curadas com aminas apresentam um tempo menor de secagem e ótima resistência a ácidos, álcalis e solventes. Entretanto, este tipo de resina tem suas características finais alteradas em caso de umidade relativa do ar elevada, em função da água reagir com a amina.

As epóxi curadas com amidas tem um desempenho inferior quanto à resistência a ácidos, álcalis e solventes, e também demoram mais a curar. Porém, esta variação é uma ótima solução para ambientes com a umidade relativa do ar elevada, tendo ótima resistência à água. Em comparação com as epóxi curadas com aminas, estas são mais flexíveis e aderentes (Nunes & Lobo, 2014). As amidas mais comuns como agente de cura são aquelas dos ácidos graxos, que são obtidas reagindo ácidos graxos dimerizados com diaminas alifáticas. Nas extremidades das cadeias existem hidrogênios amínicos que reagem com os grupos epóxi.

Os revestimentos protetores epoxídicos convencionais apresentam um comportamento deficiente diante das intempéries, em especial quando expostos à ação da radiação ultravioleta. Existem variações que substituem os núcleos aromáticos, responsáveis por tal deficiência, por núcleos de cicloexano e trazem uma melhoria substancial na sua resistência às intempéries (Fazenda, 2005).

3.1.2.1. Mecanismo de Secagem das Resinas Epoxídicas

Neste caso ocorre uma conversão por agente de cura, que essencialmente são polímeros com grupos funcionais reativos na sua estrutura molecular. Quando adicionados na proporção correta junto ao polímero principal, inicia-se um processo de *cross-linking* que conecta as cadeias e forma uma complexa rede polimérica. Esta reação torna o polímero coeso, fortemente aderido ao substrato e com boa resistência química e física. As tintas epóxi apresentam uma secagem ao toque de 30 a 60 min., e uma secagem completa em poucas horas, isto é, quando quase todo solvente foi evaporado. Entretanto, ainda existe a reação química que pode levar de 5 a 7 dias até atingir 100 % de cura (Hoch, 2005).

3.1.3. Resina Poliuretânica

A denominação "poliuretano" vem da presença de grupos uretano no polímero, entretanto, não significa que monômeros de uretano polimerizam para formar as cadeias. Existem diversos tipos de revestimentos de PU e alguns têm maior importância comercial e tecnológica, como por exemplo: os bicomponentes com isocianato aromático e aqueles com isocianato alifático, PU de altos sólidos, monocomponente curado com a umidade do ar e o sistema PU bloqueado (Nunes & Lobo, Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva, 2014).

Quanto à degradação do polímero quando em contato com o exterior, se destacam as formulações com isocianatos alifáticos. Estas formulações apresentam, além das tradicionais características dos PU (alto desempenho, alta resistência a agentes químicos, resistência à abrasão, belo acabamento), excelente resistência aos raios ultravioleta. Consequentemente, possuem ótima estabilidade de cor e brilho (Fazenda, 2005).

Nos poliuretanos é necessário ter atenção especial na hora de misturar os dois componentes. A proporção de cada um deles deve ser obedecida, pois pequenas alterações podem causar grandes diferenças de propriedades. Além deste fator, existem outras variáveis que podem perturbar a formação de um bom filme de PU: a água, o uso de solventes inadequados e elementos estranhos ou sujeiras. No caso da água, ela reage com o isocianato e pode tanto causar bolhas quanto desequilibrar a reação de cura (Hoch, 2005).

3.1.3.1 Mecanismo de Secagem das Resinas Poliuretânicas

O grupo isocianato é muito reativo, especialmente, quando em contato com compostos que tenham hidrogênios ativos. O hidrogênio precisa ser suficientemente reativo para que a reação ocorra, e os grupos mais comuns com esta característica são: hidroxilas, aminas e ácidos carboxílicos.

As velocidades relativas de reação do isocianato com estes diversos provedores de hidrogênio variam, porém pode-se considerar uma ordem de reatividade:

- 1 - Aminas primárias
- 2 - Álcoois primários
- 3 - Água
- 4 - Ureias
- 5 - Álcoois secundários e terciários
- 6 - Uretanos
- 7 - Ácidos carboxílicos
- 8 - Amidas

A molécula do isocianato utilizado também influencia nas velocidades de reação com estes compostos, favorecendo um ou outro dependendo da maior ou menor atração por elétrons (Fazenda, 2005).

3.1.4. Resina Acrílica

Obtidas com os ácidos acrílico e metacrílico, as resinas acrílicas possuem, em geral, boa resistência aos raios UV e, conseqüentemente, boa retenção de cor e brilho (Nunes & Lobo, Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva, 2014). Existem métodos para se obter estes ácidos, que depois realizam reações de esterificação, e outros métodos que permitem obter os ésteres diretamente. Os acrilatos e metacrilatos obtidos são a base do filme a ser formado. Em muitos casos, utiliza-se estireno e acetato de vinila para formar copolímeros e/ou terpolímeros acrílicos, pois estes compostos reagem facilmente com os acrilatos e metacrilatos (Fazenda, 2005).

A polimerização destes ésteres permite trabalhar com diversas variações, partindo dos polímeros uniformes de poliacrilatos e polimetacrilatos e podendo-se fazer combinações copoliméricas e com novos grupos funcionais a fim de obter propriedades diferentes.

3.1.4.1. Mecanismo de Secagem das Resinas Acrílicas

As resinas acrílicas na sua maioria formam o filme por simples evaporação do solvente que possui a resina dissolvida e acaba por formar um filme coeso. Neste caso, a espessura do filme é diretamente proporcional à razão solvente/sólidos. Existem também processos emulsionados, com secagem oxidativa, entre outros.

3.2. Revestimentos Orgânicos de Proteção

A utilização de tintas como opção de barreira anticorrosiva tem um ótimo custo benefício e possibilita diversas variações para se adequar a cada caso. Embora esta seja sua principal finalidade, as tintas podem ser usadas para impermeabilizações, controle de rugosidade, controles biológicos, etc. As tintas podem ser usadas desde ambientes pouco agressivos, como interiores residenciais, decorações e objetos de arte até ambientes

considerados muito agressivos, como indústrias químicas, equipamentos submersos, máquinas de alto desempenho, veículos automotores, entre outros. Em cada caso, uma espécie de tinta diferente é mais adequada, e esta é selecionada de acordo com as necessidades específicas desta aplicação. De acordo com a demanda de esforços mecânicos, exposição físico-química e o material a ser revestido, pode-se iniciar o processo de seleção da tinta e posteriormente a preparação adequada da superfície (Nunes, 2012).

Na pintura industrial, os revestimentos de proteção são aplicados com espessuras que variam até 500 μm . Esta aplicação obedece um esquema que maximiza o potencial do sistema de proteção, que é definido com as seguintes etapas:

- Preparação da superfície metálica;
- Aplicação de um *primer*;
- Aplicação da tinta intermediária;
- Aplicação da tinta de acabamento.

De acordo com as condições de trabalho do revestimento, uma espessura mínima deve ser aplicada a fim de manter a integridade da proteção pelo tempo estimado. Existe uma orientação inicial, para superfícies metálicas sem corrosão prévia, que indica espessuras geralmente aplicadas em alguns ambientes corrosivos, são elas (Nunes, 2012):

- Atmosfera altamente agressiva – 250 μm ;
- Imersão permanente – 300 μm ;
- Superfícies quentes – 75 a 120 μm ;
- Atmosfera medianamente agressiva – 160 μm ;
- Atmosfera pouco agressiva – 120 μm .

É importante observar que cada sistema deve seguir um método de aplicação adequado às condições de trabalho, considerando as adversidades impostas por cada ambiente.

3.2.1. Preparação da Superfície do Aço Carbono

O preparo da superfície é um dos fatores mais importantes para uma boa aplicação de tinta. Este processo é importante principalmente por dois fatores: eliminar quaisquer produtos que possam de alguma forma prejudicar a manutenção do filme e permitir que ocorram falhas de proteção; e proporcionar um perfil de rugosidade capaz de oferecer uma melhor aderência para o revestimento a ser aplicado.

Diante da necessidade de preparar uma superfície de aço carbono, existem três critérios principais a serem observados: os contaminantes, os compostos solúveis e a presença de carepa de laminação.

Os contaminantes mais comuns são óleos e graxas, que estão presentes em processos de usinagem, prensagem, lubrificação, ou como proteção temporária. Entretanto, quaisquer óleos e gorduras que entrem em contato com o material são considerados contaminantes na hora da

pintura. Em segundo lugar, o suor é um contaminante bem comum e relevante, pois seu pH pode variar entre 4,5 e 7,5 e sua composição pode conter sais, ácidos e compostos orgânicos. A presença destes compostos dificulta a interação da tinta com o metal, pois servem de barreira e impedem que os contatos físicos, químicos e mecânicos aconteçam como o esperado para promover a aderência. É possível removê-los utilizando solventes ou com processos de desengraxe.

Já os compostos solúveis nunca podem ser deixados sob a aplicação da tinta. Estes compostos permitem a formação de bolhas no filme, que surgem por um processo de osmose, iniciado pela migração de água devido à diferença de concentração de sais acima e abaixo do filme. Geralmente este fenômeno é mais comum em locais úmidos ou submersos.

A carepa de laminação é formada em processos a quente, bastando que a peça seja aquecida o suficiente para que o oxigênio reaja diretamente com o ferro e forme uma camada de óxidos de ferro. A remoção desta camada exige por muitas vezes processos mecânicos, que variam de acordo com a dureza, aderência e espessura da carepa e também permitem definir um perfil de rugosidade. Em alguns casos, uma decapagem ácida é suficiente para remover a camada de carepa. Nos casos em que as peças são laminadas a frio, não ocorre a formação de carepas (Fazenda, 2005).

O perfil de rugosidade da superfície de aço a ser pintada evidencia a relação coesão x adesão. Uma vez que o perfil adequado traz uma ancoragem mais eficaz, e vice-versa, quando há um esforço mecânico capaz de remover parcial ou integralmente o filme de tinta, pode-se analisar se a falha foi em razão da coesão ou da aderência. Se o descolamento ocorre entre a superfície metálica e o filme, é uma falha de aderência e a ancoragem não é a ideal. Caso o rompimento ocorra no próprio filme, ao longo da sua espessura, é uma falha de coesão que prova que a aderência é maior que a ligação entre as moléculas do filme polimérico.

3.2.2. Método de Pintura: *Dip-Coating*

Este método é um dos mais antigos utilizados comercialmente para aplicação de revestimentos. É simples e confiável, permitindo uma mínima variação de parâmetros entre amostras e um fácil controle de variáveis do equipamento. Basicamente, o processo pode ser dividido em três estágios mais importantes (Brinker, Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films, 2013):

- Imersão e tempo de permanência: a amostra é mergulhada na solução com uma velocidade constante definida previamente e permanece imersa o tempo suficiente para haver interação e completo molhamento.
- Deposição e drenagem: a amostra é puxada verticalmente, e consigo arrasta o material que aderiu o suficiente para formar o filme, e o excesso é drenado naturalmente de volta para o recipiente.
- Evaporação: o solvente evapora do fluido que foi previamente aderido no substrato, iniciando o processo de secagem.

A velocidade do substrato U_0 (subida), juntamente com a viscosidade η do fluido, definem diretamente a espessura do filme formado. Considerando a força da gravidade e uma constante $c_1 = 0,8 \text{ Kg/N.s}^2$ para fluidos newtonianos, a espessura h (em metros) pode ser estimada pela Equação 1:

$$(1) h = c_1 \left(\frac{\eta U_0}{\rho g} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Em alguns casos, quando a viscosidade e a velocidade são baixas, pode ser necessário utilizar equações que levem em consideração outras variáveis, como a tensão superficial líquido-vapor (Brinker, Frye, Hurd, & Ashley, 1991).

3.3. Degradação dos Revestimentos Orgânicos

A radiação UV, proveniente do sol, aliada à presença do oxigênio do ar cria um ambiente com potencial de degradação oxidativa para compostos poliméricos. Esta degradação pode levar o revestimento a falhas maiores, expondo o substrato inicialmente protegido. Um dos principais fatores desta degradação é a formação de fissuras, que permitem a penetração de umidade e outros compostos e expõem o substrato à corrosão (Ghasemi-Kahrizangi, Shariatpanahi, Neshati, & Akbarinezhad, 2015).

A umidade também é uma fonte de oxigênio. Os raios UV possuem energia suficiente para quebrar as ligações das moléculas de água e liberar radicais livres de oxigênio para o meio. Este processo ocorre também diretamente nas ligações do polímero, intramolecular e intermolecular. As ligações absorvem energia da radiação e transformam em calor, e, conseqüentemente este processo leva ao rompimento de algumas destas ligações. Este fenômeno pode ocorrer tanto na resina quanto nos pigmentos, levando o revestimento a diferentes degradações simultâneas.

É possível evidenciar a degradação dos revestimentos de diversas maneiras, sendo comuns: engizamento (Figura 1), mudanças de cor e brilho (Figura 2), fissuramento, entre outras. A oxidação, fortalecida pelas radiações UV, é o principal fator de degradação envolvido e o principal causador destas evidências. As resinas que contém anéis aromáticos em suas composições geralmente são mais suscetíveis aos ataques das radiações UV, e necessitam de aditivos específicos para serem usados no exterior. Isto é devido à facilidade de oxidação das ligações duplas existentes no grupo funcional.

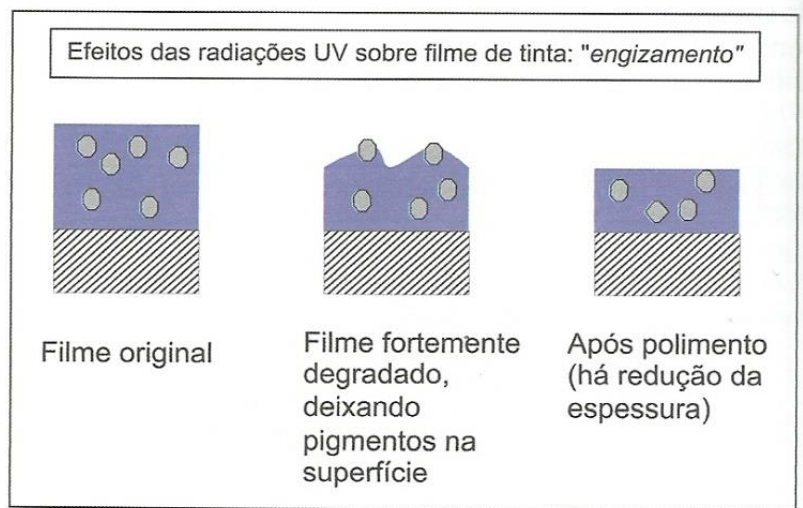


Figura 1 – Ilustração da superfície degradada por UV (Hoch, 2005).

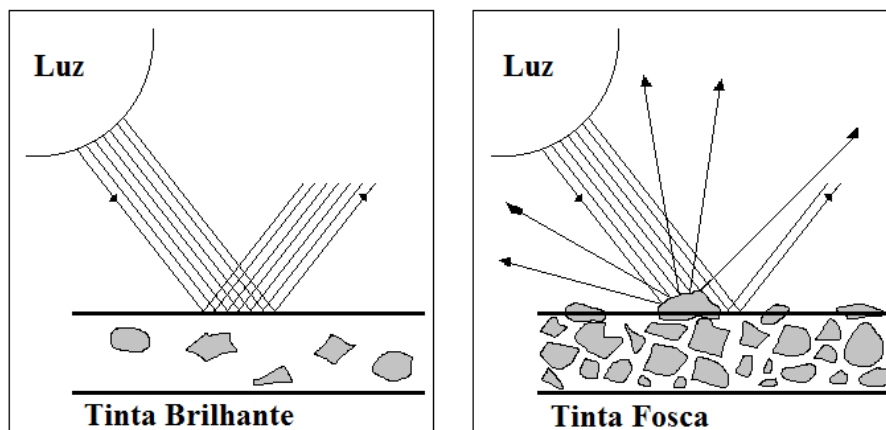


Figura 2 – Efeito da degradação na perda de brilho da tinta (Fazenda, 2005).

O controle da degradação dos filmes de tinta pode ser realizado através de alguns mecanismos, mas não é possível evitar completamente o processo. No momento em que a radiação UV atinge a superfície, ela pode interagir de algumas maneiras distintas, como: atravessar o filme, ser refletida totalmente, ser absorvida e não causar degradação e ser absorvida causando degradação. Esta degradação proposta na última situação é a causa dos efeitos mais conhecidos, como amarelamento, perda de brilho, engizamento, etc. (Hoch, 2005). Em cada caso de interação da radiação com a superfície há um mecanismo que pode levar à proteção da mesma. Para a transmissão e reflexão, simplesmente não há interação, pois a resina e os pigmentos impedem que a degradação se inicie. Nos casos em que a radiação é absorvida, é possível adicionar pigmentos e aditivos absorvedores de UV ou aditivos estabilizantes para amenizar a degradação (Choi & Jang, 2011) (Cristea, Riedl, & Blanchet, 2010). Na Figura 3 estão ilustradas cada uma destas situações.

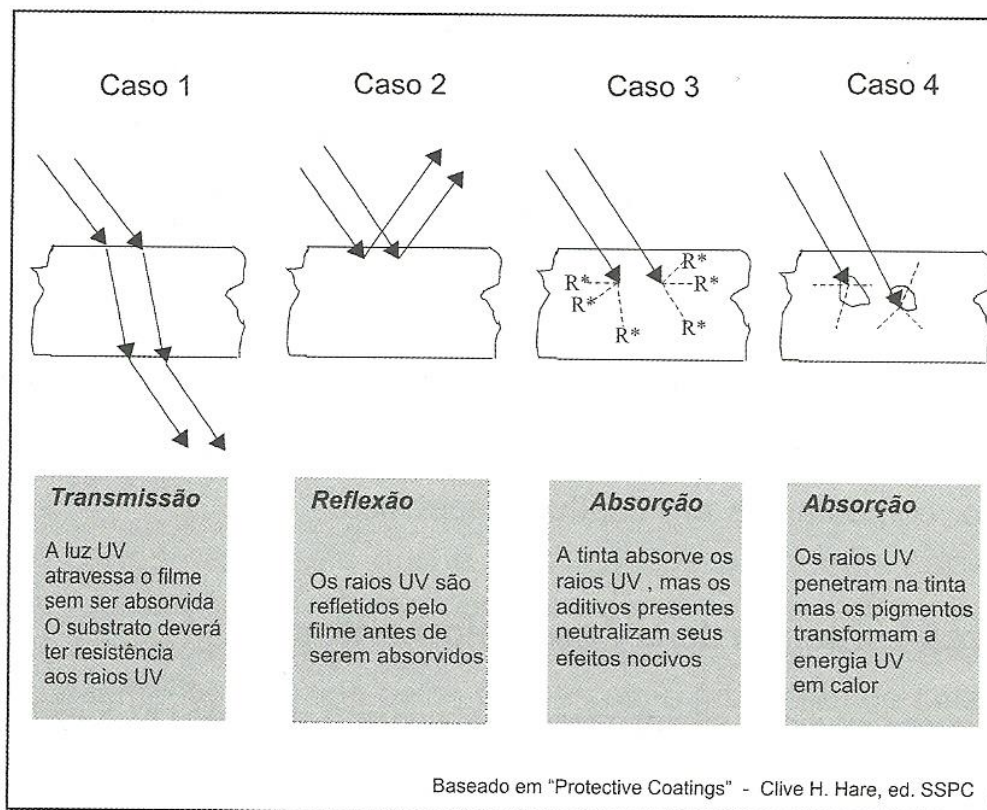


Figura 3 – Mecanismos de interação da radiação UV com a superfície polimérica (Hoch, 2005).

A região do espectro eletromagnético onde se encontram as radiações UV é de 50 a 400 nm, e dentro desta faixa encontramos os três tipos de radiação ultravioleta: UVA, UVB e UVC. A faixa UVC (abaixo de 280 nm) é filtrada pela camada de ozônio e pode ser desconsiderada quando tratamos sobre a exposição de tintas no exterior. Já a UVA e a UVB causam danos aos polímeros e atingem a superfície da Terra com certa facilidade, embora a UVB seja filtrada por vidros de janela, por exemplo. Para simular a exposição solar na câmara acelerada, lâmpadas de ambas (UVA e UVB) podem ser utilizadas, porém o espectro da radiação UVA é mais semelhante com o espectro da luz solar (Fazenda, 2005).

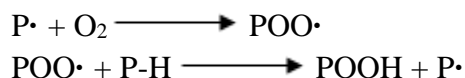
A radiação UVA é a principal responsável por um processo chamado de degradação oxidativa por fotoiniciação. A absorção do UV por um polímero (P) gera estados energéticos fotoexcitados (P^*), que sofrem clivagem nas ligações e formam radicais livres (P^\bullet), mantendo uma reação de oxidação em cadeia e degradando o polímero. Os hidroperóxidos (POOH) e os peróxidos (POOP) são produtos instáveis da oxidação fotoiniciada. Com a radiação solar aliada a uma temperatura moderada, eles geram radicais alcóxi (PO^\bullet) e hidróxi (HO^\bullet), permitindo que a reação seja autocatalítica. Esses radicais são altamente reativos para retirar hidrogênios e formar radicais poliméricos (P^\bullet), acontecendo no estágio da propagação da degradação do polímero. Radicais terciários de alcóxi se dissociam em cetonas e em radicais poliméricos de menor massa molecular (P^\bullet), resultando em cisões do polímero. No Esquema 1 (Wicks & Jones, 2007) a seguir é mostrada a degradação oxidativa fotoiniciada a partir da iniciação feita pela radiação solar.

Esquema 1

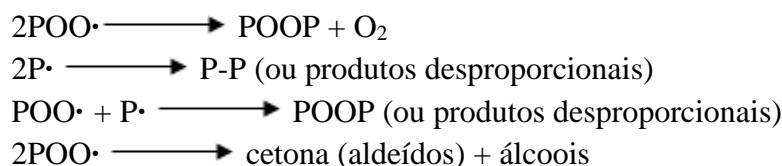
Iniciação:



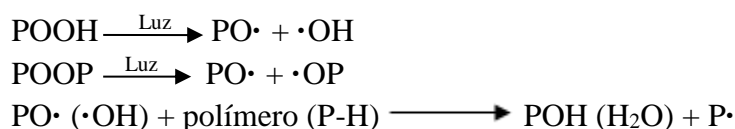
Propagação:



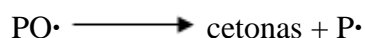
Terminação da cadeia:



Autocatálise:



Cisão do polímero:



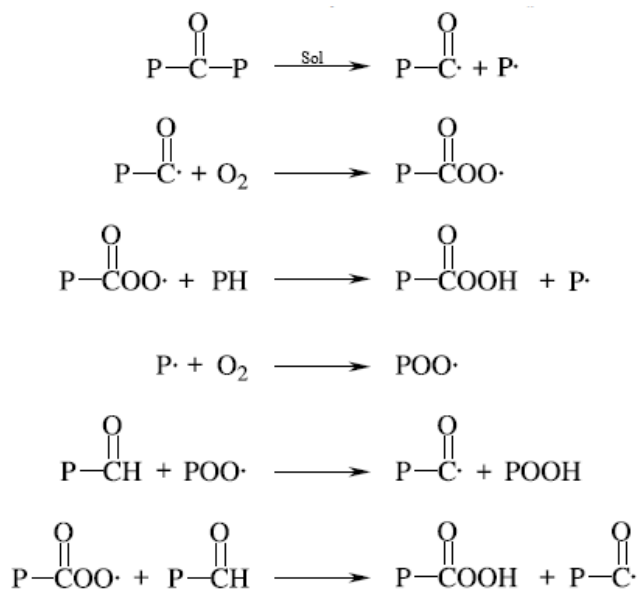
Para melhorar a durabilidade de tintas no exterior, os grupos funcionais vulneráveis a perderem hidrogênios devem ser evitados ou minimizados. Uma ordem geral da vulnerabilidade de grupos CH perderem hidrogênios é elencada abaixo de forma decrescente:

- 1) Amina ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-NR}_2$), Dialil ($-\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}=\text{CH}-$), Alil éter ($-\text{CH}=\text{CH}=\underline{\text{CH}}_2\text{-O-}$)
- 2) Éter ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-O-R}$), Álcool ($\underline{\text{CH}}_2\text{-OH}$), Uretanos ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-NH-CO-OR}$), Alil ($\text{CH}=\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2-$), Benzil ($\text{Ph}-\underline{\text{CH}}_2-$)
- 3) Éster ($-\underline{\text{CH}}_2\text{-CO-O-}\underline{\text{CH}}_2-$), Alquila terciária ($\text{R}_3\underline{\text{CH}}$)
- 4) Alquila secundária ($-\underline{\text{CH}}_2-$)
- 5) Alquila primária ($\underline{\text{CH}}_3$)
- 6) Metilsiloxanos ($-\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_2\text{-O-}$)

A ordem é baseada nas energias de dissociação disponíveis e efeitos de ativação bem estabelecidos de heteroátomos ou grupos aril/vinil. Por exemplo, o fluoreto de polivinilideno $-(\text{CH}_2\text{-CF}_2)_n$ é conhecido por lidar muito melhor com o exterior do que outros polímeros com grupos CH_2 . Grupos que contenham flúor retardam o processo de captação de hidrogênio por estabilizar a carga positiva parcial que pode ser criada com a aproximação de um agente captor. Além disso, quando o polímero contém grupos fluorados, há uma diminuição estatística da possibilidade de se extrair hidrogênios das alquilas terciárias.

Nenhum destes grupos absorvem a luz solar diretamente. Na ausência de grupos aromáticos absorvedores (Zhihua Cui, 2013), a absorção ocorre principalmente nos grupos peróxido e cetona (UV acima de 290 nm). No Esquema 1 é mostrada a formação de peróxidos, cetonas e aldeídos no processo de oxidação fotoiniciada. E como mostrado no Esquema 2, a foto-oxidação de aldeídos e cetonas forma peroxiácidos, que são fortes oxidantes orgânicos. Os peroxiácidos tem um papel significativo na degradação oxidativa (Wicks & Jones, 2007).

Esquema 2



Grupos aromáticos com heteroátomos diretamente ligados, como encontrado em uretanos aromáticos (Ar-NH-CO-OR) e epóxis (Ar-O-R) contendo Bisfenol A (BPA), absorvem UV acima de 290 nm e sofrem diretamente fotoclivagem para formar radicais livres que podem participar da degradação oxidativa. Epóxis de BPA também possuem hidrogênios vulneráveis posicionados no carbono diretamente ligado ao oxigênio do grupo éter ou álcool. Portanto, é esperado que os epóxis de BPA sejam suscetíveis a degradação oxidativa.

Revestimentos constituídos de isocianatos aromáticos amarelam rapidamente após exposição ao UV. Revestimentos baseados em BPA geralmente apresentam engizamento quando expostos. Como cetonas absorvem UV, elas devem ser evitadas. Quando resinas acrílicas são polimerizadas em solventes cetonas, como metil amil cetona, grupos cetona podem ser incorporados na resina por transferência de cadeia. A fim de evitar a introdução de grupos cetona, é preferível usar solventes ésteres ou tolueno (Wicks & Jones, 2007).

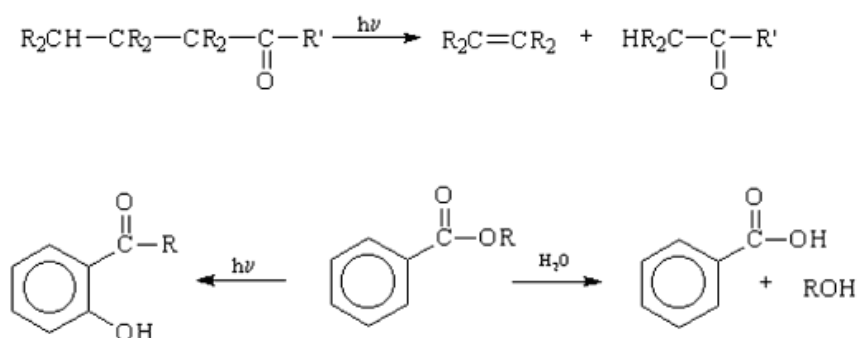
3.3.1. Mecanismo de Degradação da Resina Alquídic

A exposição à condensação de umidade e névoa salina não causa perdas de ligações cruzadas, o que reforça a relativa boa resistência das resinas alquídic à hidrólise. Radiações UV precisam estar presentes para mudanças ocorrerem. Algumas análises de FTIR mostram que podem ocorrer (Perrin, Irigoyen, & Aragon, 2000):

- Uma absorção acentuada na região do grupo carbonila (1729 cm^{-1});
- Um aumento na absorção C=C (1648 cm^{-1} para insaturações olefinicas, $1600\text{-}1500\text{-}1488\text{ cm}^{-1}$ para o anel aromático, e 980 cm^{-1} para =CH);
- Uma perda de intensidade em C=O e C-O de ésteres ftálicos (1729 e 1266 cm^{-1} , respectivamente).

Estas mudanças qualitativas têm ajudado na proposição de mecanismos típicos, que ligações duplas são formadas provavelmente pelo mecanismo Norrish tipo 2, como mostrado no Esquema 3. Uma fotólise subsequente das duplas ligações pode então levar à redução da sua concentração, e a ligação de éster pode ser perdida de duas maneiras.

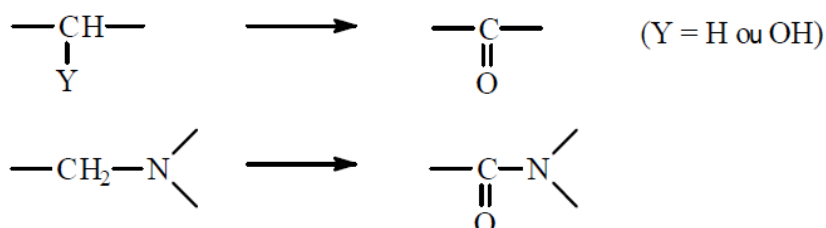
Esquema 3



3.3.2. Mecanismo de Degradação da Resina Epóxi

Em uma resina epóxi curada a base de aminas, são estes os segmentos que receberão a fotoiniciação, pois as aminas absorvem o UV próximo. A foto-oxidação leva à formação de grupos carbonil ou amida, como segue no Esquema 4:

Esquema 4

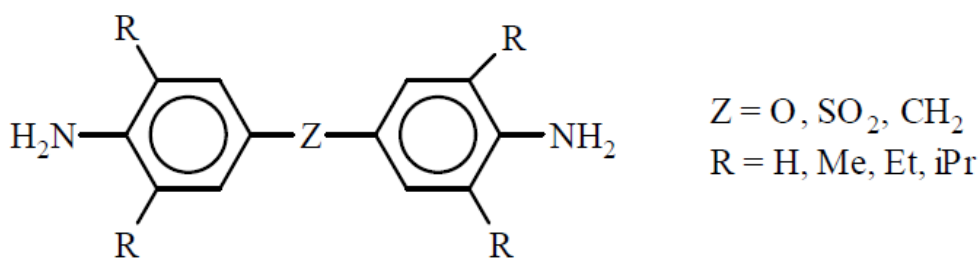


A concentração relativa de grupos carbonil ou amida depende do agente de cura (amina). Por exemplo, a isoforona diamina (agente de cura) produz alta concentração de grupos carbonil e baixa concentração de grupos amida. A amino etil piperazina causa o efeito oposto, enquanto que a dietil triamina tem um efeito intermediário. A dietil triamina e a amino etil piperazina não

possuem os grupos capazes de serem transformados em grupos carbonil (eles se transformam em amidas e outras estruturas), enquanto que a isofozona diamina pode ser convertida em carbonil. Os grupos carbonil são formados não somente das aminas, mas também da resina epóxi propriamente dita (Farbod Mirshahi, 2016).

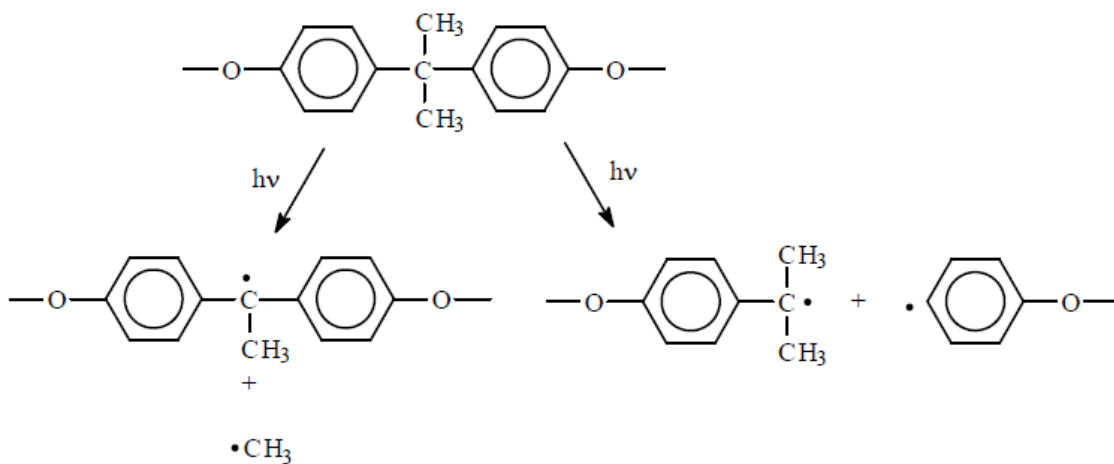
Os efeitos da ponte Z, e do substituinte alquídic, R, em aminas aromáticas foi estudado (Bellenger & Verdu, 1984). Como mostrado no Esquema 5, a menor taxa de formação de amida e carbonil ocorreu com a ponte SO₂:

Esquema 5



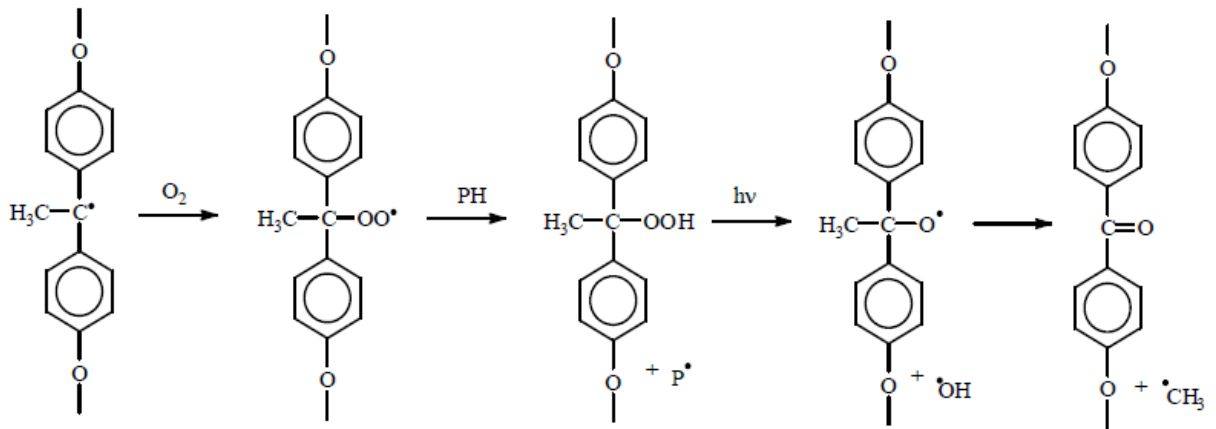
A absorção de energia da radiação na faixa de 300-330 nm leva à formação de radicais, de acordo com o Esquema 6:

Esquema 6



Pares de radicais são formados por qualquer uma das duas reações apresentadas no Esquema 6, mas aquela apresentada no lado direito leva a quebra de cadeias e redução de peso molecular. A formação de um macroradical leva a outras mudanças, mais provavelmente envolvendo o oxigênio (Monney, Bole, & Dubois, 1999). No Esquema 7 é apresentado este caso:

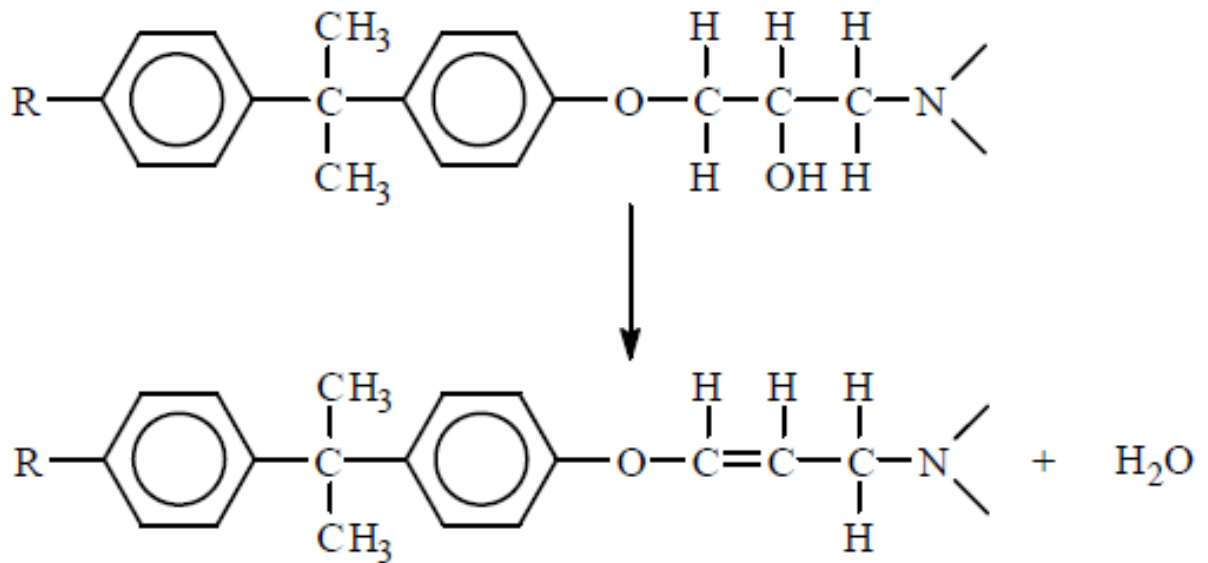
Esquema 7



A quebra de cadeias e a conversão subsequente destes produtos de baixo peso molecular resultam em uma variedade de compostos voláteis, como benzeno, estireno, ácido benzoico, benzaldeído e benzofenona.

A presença de produtos alcalinos provenientes de corrosão metálica leva à degradação da resina epóxi, com o desprendimento de uma molécula de água, de acordo com o Esquema 8:

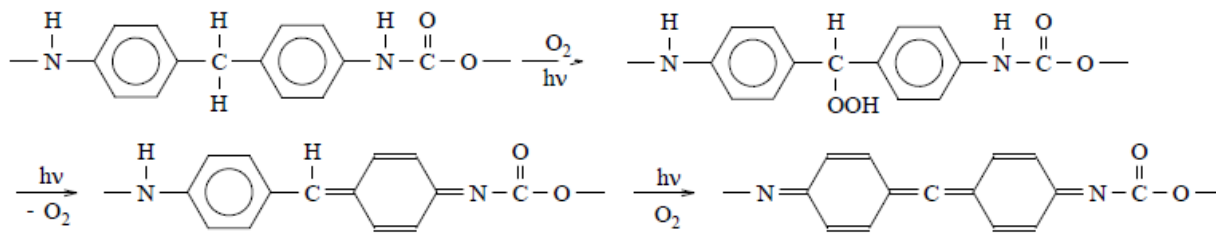
Esquema 8



3.3.3. Mecanismo de Degradação da Resina Poliuretânica

A sequência de mudanças em poliuretanos, baseada no difenilmetano diisocianato (MDI) (Schollenberger & Stewart, 1971) (Schollenberger & Stewart, 1972) (Nevskii, Tarakanov, & Belyakov, 1968), é mostrada no Esquema 9:

Esquema 9



Este modelo explica porque poliuretanos feitos de alguns isocianatos aromáticos (MDI) frequentemente descolorem, entretanto, falha em explicar as mudanças de propriedades mecânicas e de flexibilidade que também são observadas na degradação do PU (Yongyan Pang, 2014). Além do mais, mudanças de cor em polímeros com base de TDI não podem ser explicadas por este mecanismo.

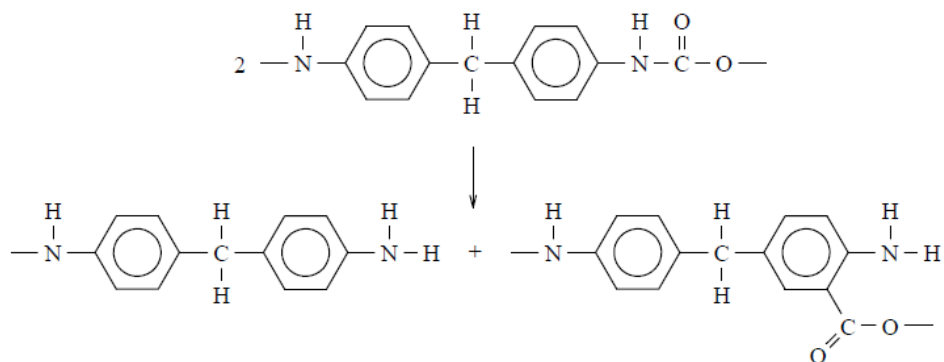
Existem resultados que trazem mais informações sobre a mudança de cor dos poliuretanos (Esquema 10) (Ulrich, 1986). Isso mostra que ainda existe muita incerteza sobre a degradação de poliuretanos aromáticos. O mecanismo mais aceito inclui dois processos acontecendo simultaneamente: 1) Esquema 9; 2) A mudança de estrutura molecular descrita no Esquema 11.

Esquema 10

	Irradiância	
	4 h	12 h
	AMC	AC
	AC	A
	A	Â

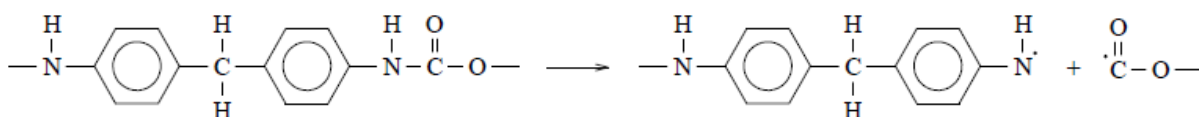
M - Muito, C - Claro, A - Amarelo, Â - Âmbar

Esquema 11

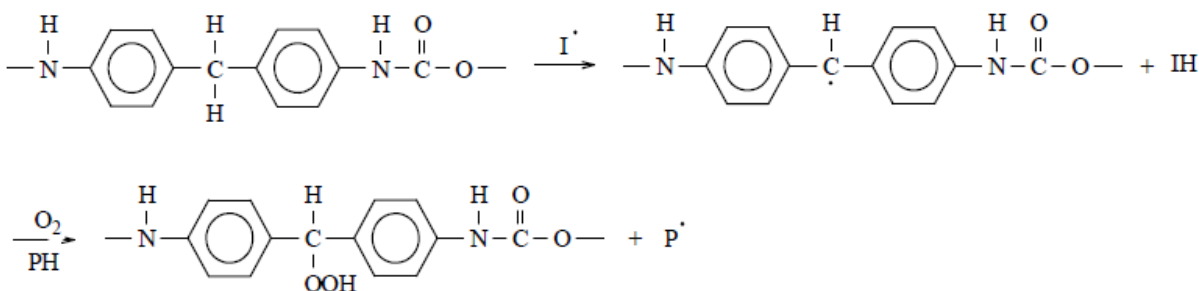


Em alguns aspectos isto é consistente com as observações relacionadas aos poliuretanos que contém MDI. Dois outros mecanismos são confirmados por estudos de FTIR: O rompimento direto da ligação C-N (Esquema 12) e a degradação de hidroperóxidos (Esquema 13) (Gardette, Mailhot, Posada, Rivaton, & Wilhelm, 1999). A quebra da ligação C-N ocorre em irradiâncias acima de 340 nm.

Esquema 12



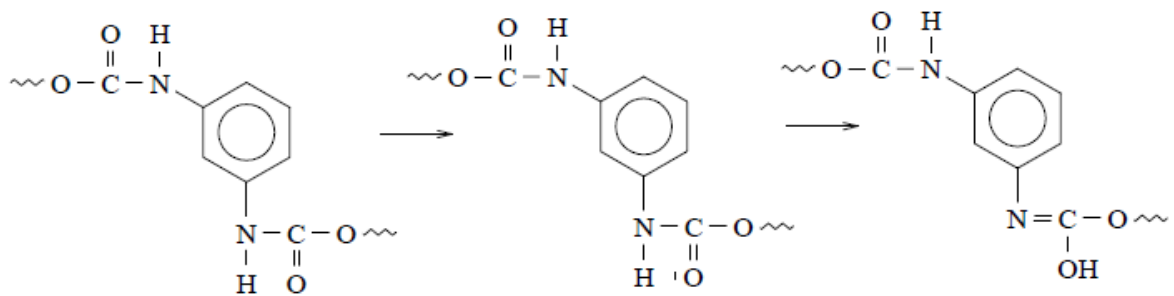
Esquema 13



Este mecanismo (Esquema 13) explica porque polímeros a base de MDI podem ser mais vulneráveis à foto-oxidação. Um grupo metileno é necessário para que a reação ocorra. Este grupo não está presente, por exemplo, no TDI.

A fim de complementar a discussão sobre as mudanças de cor, utiliza-se o TDI para mostrar que o mecanismo proposto é consistente para todos os isocianatos aromáticos (incluindo MDI). A reação do Esquema 14 explica o mecanismo de amarelamento proposto (Wypych G.).

Esquema 14



Quando a energia é absorvida, o PU é isomerizado para a forma enol, que possui mais de três ligações duplas conjugadas e, portanto, colorida. Mudanças similares em sistemas totalmente alifáticos não resultam em mudanças de cor. Aqui, somente parte do PU é isomerizado porque as mudanças ocorrem rapidamente durante a primeira exposição à energia, então novos desenvolvimentos de cor são inibidos. Antes de serem degradados, os poliuretanos têm uma pequena fluorescência no UV, mas quando a degradação começa, existe um pulso para um nível dez vezes maior que a fluorescência inicial.

Polímeros baseados em isocianatos alifáticos não descolorem porque não formam uma sequência adequadamente longa de ligações duplas para atuarem como cromóforas. Extensos estudos em pré-polímeros alifáticos curados com aminas aromáticas e pré-polímeros curados com aminas alifáticas e aromáticas têm sido capazes de trazer entendimentos sobre as mudanças observadas (Rabello & White, 1997):

- Se pelo menos um componente (agente de cura ou isocianato) é aromático, o material resultante irá apresentar mudanças de cor quando exposto ao UV mas terá uma boa retenção de propriedades mecânicas;
- Se ambos componentes forem alifáticos (isocianatos e amina – alifática ou ciclo alifática), o material resultante perde propriedades mecânicas quando exposto ao UV mas retém bem a sua cor inicial.

A cristalinidade tem um papel importante, pois existem evidências que relacionam a taxa de corrosão com a estrutura cristalina do polímero. Quanto mais amorfo (elástico) é o polímero, maior a taxa de degradação.

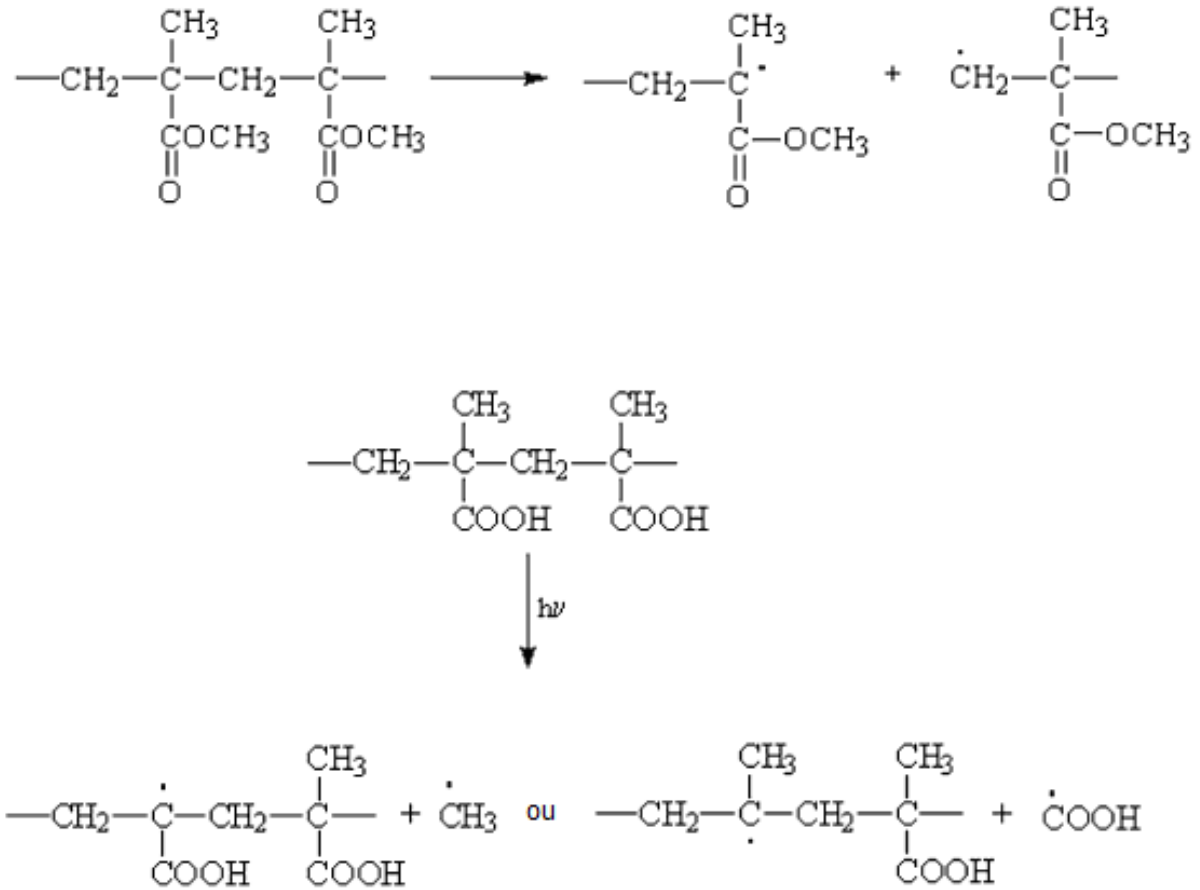
3.3.4. Mecanismo de Degradação da Resina Acrílica

Geralmente, polímeros acrílicos podem ser usados com segurança em aplicações no exterior. Eles têm boas características em relação às intempéries. Entretanto, estas características dependem da composição específica do polímero, que pode variar significativamente.

As resinas acrílicas podem ser feitas de uma variedade muito grande de monômeros. Isto faz com que seja importante analisar o efeito do UV diretamente nos grupos laterais da estrutura. A radiação UV abaixo de 300 nm pode causar quebra de cadeias, reduzindo o peso

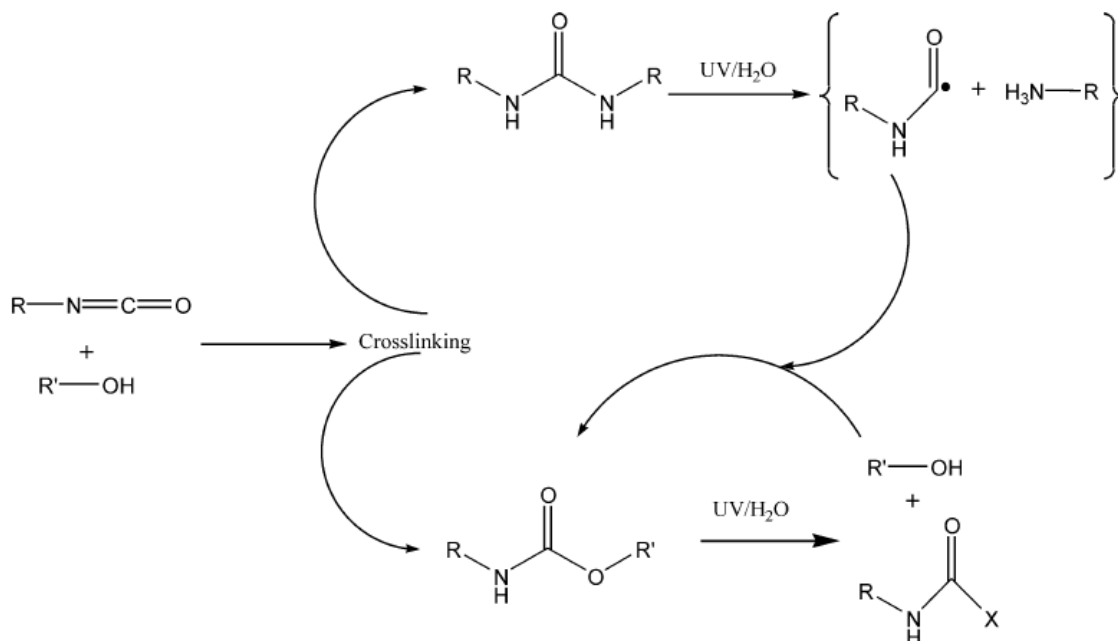
molecular. Frequentemente, este fenômeno forma radicais livres. O Esquema 15 mostra os dois casos (Wypych G. , 2013).

Esquema 15



Se o ácido acrílico é um componente, um radical de hidrogênio é formado. Quando o grupo carboxílico é substituído pelo grupo éster, três padrões de dissociação são possíveis (Esquema 16). Radicais de baixo peso molecular podem recombinar entre si, continuar dissociando (este é geralmente o caso), formando produtos frequentemente detectados como voláteis e também formar gases como CO e CO₂.

Esquema 16:



Quando o oxigênio está presente, ele causa tanto a formação de ligações cruzadas quanto quebra de cadeias. Quando radicais reagem com oxigênio, eles formam hidroperóxidos que, depois de decompostos pelo UV, produzem grupos carbonil e hidroxila.

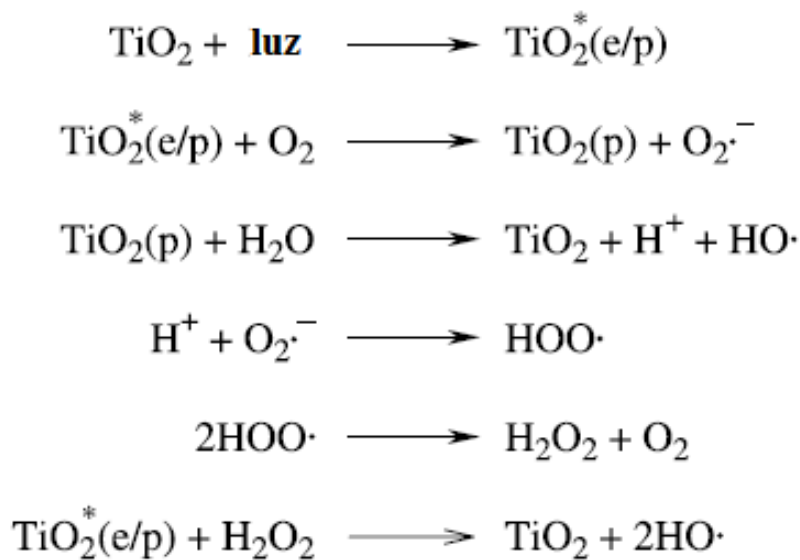
3.3.5. Efeitos da Pigmentação

O dióxido de titânio rutilo (TiO₂) é um pigmento branco que absorve UV fortemente. A absorção é função não somente do comprimento de onda e da concentração, mas também do tamanho de partícula do pigmento. O tamanho de partícula ideal para absorção de UV pelo TiO₂ rutilo é de 0,05 µm para 300 nm de radiação até 0,12 µm para 400 nm de radiação. O TiO₂ rutilo com um tamanho de partícula médio de 0,23 µm ainda absorve UV fortemente. O TiO₂ anatase também absorve UV, embora não tanto quanto o rutilo no UV próximo. Portanto, TiO₂, especialmente o rutilo, pode ser considerado um absorvedor de UV em revestimentos. Entretanto, o TiO₂ pode acelerar a fotodegradação de filmes expostos no exterior, causando engizamento: isto é, degradação da resina orgânica e exposição de partículas de pigmento não ligadas na superfície do filme que saem facilmente ao esfregar.

Existem relatos de que partículas nanométricas de TiO₂ diminuem a perda de massa ao longo da degradação (M. Sangermano, 2007). Ao contrário dos estabilizadores, os absorvedores de UV permitem que a radiação rompa ligações químicas no polímero (Shah, 2007). A degradação da resina é favorecida pela interação de TiO₂ fotoexcitados com oxigênio e água para formar oxidantes, como mostrado no Esquema 17. A fotoexcitação do TiO₂ resulta na promoção de um elétron de uma banda de valência de baixa energia para uma banda condutora de maior energia, deixando uma lacuna na banda de valência. Este fenômeno é representado por TiO₂* (e/p), sendo que o elétron excitado é representado por 'e' e a lacuna por 'p'. O oxigênio captura o elétron e sofre redução, enquanto que a lacuna é capturada pela água e sofre

oxidação. Este processo leva o TiO₂ a retornar ao seu estado inicial e à formação de radicais hidróxi e hidroperóxi que podem participar da degradação oxidativa, como mostrado no Esquema 16. O TiO₂ anatase é mais ativo na promoção da degradação oxidativa que o rutilo, tanto que o anatase geralmente não é usado para revestimentos para exteriores (Wicks & Jones, 2007).

Esquema 17:



O engizamento de filmes pode levar à redução de brilho, pois há um aumento de rugosidade. A formulação de revestimentos para uso exterior pode ser complicada pelas interações pigmento-resina. Em alguns casos, um pigmento mostra excelente retenção de cor depois de exposto ao exterior quando formulado com uma resina, mas baixa retenção quando formulada com outra (Wicks & Jones, 2007).

3.3.6. A Energia das Radiações e Ligações Químicas

O princípio da degradação diz: que “a quantidade de energia absorvida por uma molécula deve exceder a energia da ligação para causar degradação”. Este princípio carrega duas importantes mensagens: que a energia deve ser absorvida pela molécula; e que a mudança da energia da radiação afetará a resistência às intempéries. Na Tabela 1 é apresentada a energia para diversos tipos de radiação, mostrando que quanto menor o comprimento de onda, maior é a energia envolvida.

Tabela 1 – Energia de diferentes tipos de radiação.

Tipo de radiação	Comprimento de onda (nm)	Energia (kJ/mol)
UV longínquo (Far UV)	100	1196
UV de vácuo (VUV)	200	598
Lâmpada de mercúrio	254	471
Solar – mínima	295	406
UV médio	350	341
Fim do UV	390	306
Luz azul/verde	500	239
Luz vermelha	700	171
IV próximo	1000	120
IV	5000	24

Observando a energia das radiações podemos estimar se esta é suficiente para quebrar ligações químicas. Portanto, considerando a energia envolvida em cada ligação é possível prever, para casos gerais, se a radiação incidente é capaz de causar rompimentos na molécula. A energia proveniente do sol, após ser filtrada pela atmosfera, atinge a superfície terrestre com um mínimo de 295 nm, e, conseqüentemente, com um máximo de energia de 406 kJ/mol. Na Tabela 2 são identificadas algumas ligações químicas e apresenta a provável interação com a radiação solar.

Tabela 2 – Força da ligação em moléculas poliatômicas.

Ligação	Força/energia	A radiação solar tem energia para quebrar a ligação?
C – H	420-560	Não
C – C	300-720	Depende dos substituintes
C – Cl	320-460	Depende dos substituintes
C – N	120-300	Sim
C – O	~1000	Não
C = O	500-700	Não
O – H	370-500	Na maioria dos casos não
O – O	150-210	Sim
S – O	>550	Não
Si – Si	330-370	Sim

Dois processos, reflexão e espalhamento, determinam a quantidade de energia incidente em uma superfície exposta à radiação. A relação geométrica entre os raios incidentes, transmitidos e refletidos é dada pela Lei de Snell (Equação 2) e apresentada na Figura 4:

$$(2) n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$$

Onde: n_1 e n_2 são os índices de refração e θ_1 e θ_2 são os ângulos envolvidos.

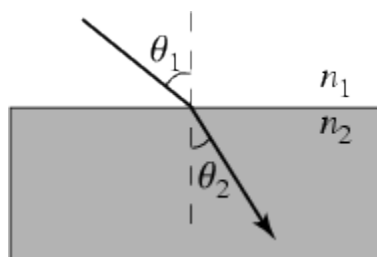


Figura 4 – Representação gráfica da geometria envolvida na Lei de Snell.

Para polímeros comuns, o índice de refração varia de 1,34 a 1,65. Entretanto, é necessário observar que algumas amostras possuem fundo de metal, vidro, ou outros materiais. Nestes casos, o índice de refração precisa ser considerado com cuidado quando se avalia a reflexão interna da cobertura transparente ou da retenção de energia no material que foi revestido. É importante reparar que o índice de refração depende do comprimento de onda (o índice geralmente diminui com o aumento do comprimento de onda do UV ao IV).

Os materiais recebem um vasto espectro de níveis de energia quando expostos à luz solar. Estão inclusas a alta energia da radiação UV, uma menor energia de luz visível e uma menor energia ainda de radiação IV. A quantificação da energia recebida ocorre quando a absorção acontece em um e somente um passo, em que toda a energia de um único fóton é absorvida ou rejeitada (um quantum de energia não pode ser dividido). Esta restrição determina qual comprimento de onda específico de radiação é absorvido. Quando a radiação UV é absorvida por uma molécula, a molécula atinge um estado excitado, mas somente quando a diferença de energia entre os estados antes e depois da absorção for igual a $h\nu$. A quantidade de energia absorvida determina se uma ligação pode ser quebrada (Tabela 2). A quantidade de energia carregada por um fóton em particular (determinada pelo comprimento de onda) deve corresponder exatamente com o nível de energia requerido pela estrutura eletrônica da molécula para absorver este fóton e atingir o estado excitado. Consequentemente, a diferença de energia entre o estado normal e o excitado deve ser $h\nu$. Isto explica a seletividade do processo de exposição, mas não expõe totalmente sua complexidade.

3.3.7. Intemperismos Natural e Acelerado

As tintas modernas podem apresentar sinais de deterioração quando expostas ao intemperismo natural, ou seja, luz solar, umidade e temperatura. Entretanto, analisar sistemas de revestimentos muito eficientes com ensaios de exposição natural se torna inviável pela questão de o tempo ser muito longo, questão de anos. Para os fabricantes de tinta, é essencial que os sistemas não falhem antes do previsto, e, portanto, foram desenvolvidos métodos de análise acelerados. As câmaras de intemperismo acelerado (QUV) foram criadas para levar os revestimentos a condições extremas, a fim de simular uma longa exposição natural. Não existe uma boa correlação temporal entre os resultados obtidos no ensaio acelerado e no ensaio natural, por isso os resultados devem ser sempre observados com cautela. Existem, entretanto, relatos de que com baixa intensidade de radiação UVA é possível obter certa compatibilidade com os ensaios naturais (Xudong Yang, 2006) e aproximações estatísticas que tentam prever o intemperismo e o tempo de vida dos revestimentos (S.G. Croll, 2006).

É importante considerar questões físicas que podem influenciar na análise dos resultados naturais. Por exemplo, a altitude da cidade onde estão sendo ensaiadas as amostras é diretamente proporcional à intensidade de exposição ao UV (F. Deflorian, 2007). Quanto mais alto, há menos proteções atmosféricas e, portanto, maiores danos aos revestimentos. Na Figura 5 são comparadas as intensidades ao nível do mar e a 200 km de altitude.

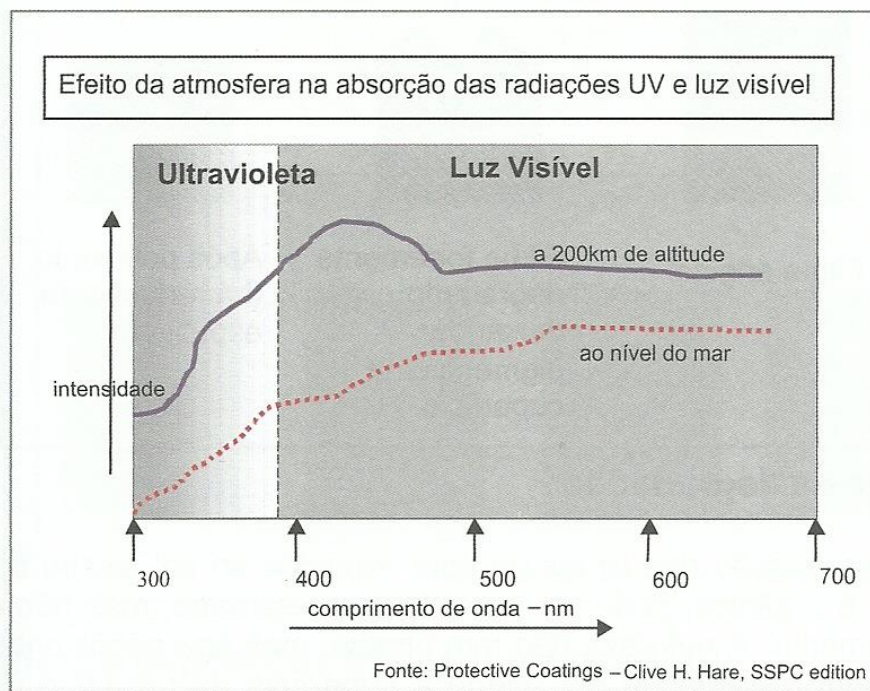


Figura 5 – Relação entre a intensidade do UV e a altitude (Hoch, 2005).

O QUV realiza ensaios que podem atingir milhares de horas de exposição, com ciclos programados de exposição de radiação UV, umidade, *spray* e temperatura. Os ciclos são pensados para simular a exposição natural, porém sempre de uma forma mais intensa e contínua. As amostras são avaliadas periodicamente durante o ensaio, e podem ser analisadas em diversos critérios, como: cor e brilho, engizamento, fissuramento, corrosão, erosão, etc. (Paint and Surface Coatings - Theory and Practice, 1984).

3.4. Colorimetria

A definição exata de uma cor na indústria de tintas é complexa, tendo muitos fatores de erro, como por exemplo: a comunicação dos profissionais de venda com os clientes usando cartelas de cores e também a interpretação individual de cada observador. Cada pessoa enxerga e percebe as cores de uma maneira diferente, sendo pouco confiável como garantia apenas uma aprovação visual. Por isso, foram criados padrões de cores (espaços de cor) para minimizar os erros e aperfeiçoar a obtenção de cores iguais em locais diferentes do mundo (Fazenda, 2005).

A colorimetria é o ramo da ciência da cor preocupado com a especificação numérica de um estímulo visual fisicamente definido. Isto implica que um observador com condições normais de visão perceba um estímulo de uma cor especificada de forma confiável, que cores

parecidas tenham especificações parecidas ou iguais e que os números que compõem as especificações são funções contínuas de parâmetros físicos que definem o espectro de radiação das cores (Wyszecki & Stiles, 1982).

A CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage*) é uma organização que assumiu a padronização dos sistemas colorimétricos em 1913. Esta comissão criou e aperfeiçoou diversos métodos de avaliação e notação de cores utilizando números. Em 1976, criou o espaço de cor CIELAB, que atualmente é um dos mais populares espaços de cor utilizados na indústria mundial e nos seguimentos de pesquisa. O espaço de cor CIELAB define a cor de um objeto por três escalas: L^* , a^* e b^* e parte do princípio que uma cor não pode ser vermelha e verde ao mesmo tempo e também não pode ser azul e amarela ao mesmo tempo. Estas escalas fazem parte de um sistema de coordenadas tridimensional e são definidas por:

- L^* - luminosidade: escala de 0 a 100, que vai do preto ao branco respectivamente;
- a^* - coordenada vermelho/verde: negativo (-a) tende ao verde e positivo (+a) ao vermelho;
- b^* - coordenada amarelo/azul: negativo (-b) tende ao azul e positivo (+b) ao amarelo.

Este sistema permite uma fácil comparação entre as cores de diferentes objetos, podendo ser realizada de diversas formas. Os parâmetros L^* , a^* e b^* de dois objetos diferentes podem ser comparados diretamente, como definidos abaixo e ilustrados na Figura 6:

- ΔL^* - define o mais claro e o mais escuro;
- Δa^* - define o mais verde ou o mais vermelho;
- Δb^* - define o mais azul ou o mais amarelo;

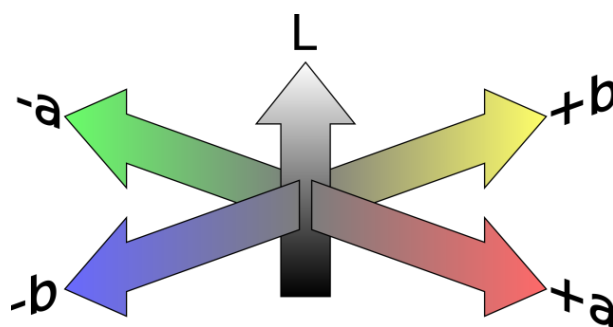


Figura 6 – Parâmetros do sistema CIE Lab.

Entretanto para comparar a cor final de um objeto com a de outro, é necessário utilizar uma definição chamada de diferença total de cor. Este valor apenas indica a magnitude da diferença total de cor, quantificando a distância das referências no sistema de coordenadas (Josip Mikleci c, 2015). A diferença total de cor é calculada de acordo com a Eq. 3 e ilustrada na Figura 7:

$$(3) \Delta E^* = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

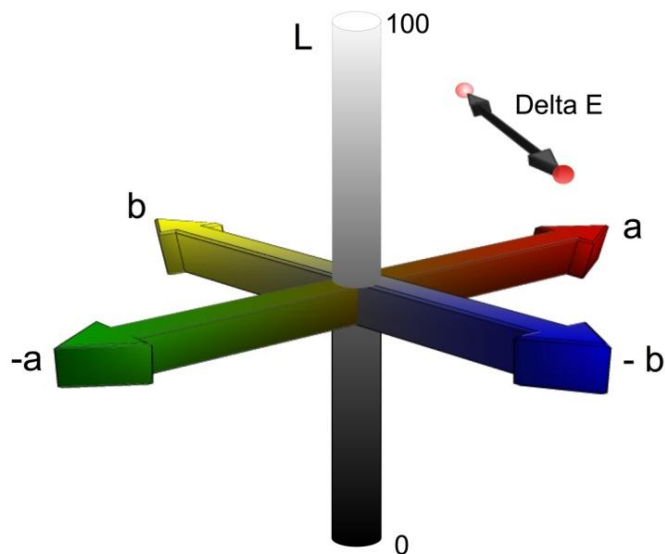


Figura 7 – Representação gráfica do parâmetro de diferença total de cor.

Estes três parâmetros são facilmente obtidos com um espectrofotômetro ou colorímetro, que mede a luz refletida dos objetos em cada comprimento de onda da faixa de luz visível do espectro eletromagnético (Konica Minolta, s.d.).

A determinação da cor dos objetos pode ser feita levando em consideração diversas variáveis, como a luz do dia (altura do sol), geolocalização, umidade relativa do ar, maior ou menor presença de UV. Para realizar uma medição com uma fonte de luz semelhante à do sol, é necessário utilizar o iluminante D65, que é definido pela CIE (CIE, s.d.) como:

Em tradução livre:

“Iluminador padrão CIE D65:

Destinado a representar a luz diurna média com uma temperatura de cor correlacionada de aproximadamente 6500 K. O iluminador padrão CIE D65 deve ser usado em todos os cálculos colorimétricos que requerem luz diurna representativa, a menos que existam razões específicas para usar um iluminante diferente. Podem ocorrer variações na distribuição de energia espectral relativa da luz do dia, particularmente na região espectral ultravioleta, em função da estação, hora do dia e localização geográfica. No entanto, o iluminador padrão CIE D65 deve ser usado na pendência da disponibilidade de informações adicionais sobre essas variações.”

O iluminante D65, que simula a luz do dia, é utilizado com dois diferentes ângulos de observação: o observador a 2° (padrão CIE 1931) e o observador a 10° (padrão CIE 1964) (ASTM, 2016).

Na maioria das vezes, os espectrofotômetros realizam a medição do brilho da superfície simultaneamente com a avaliação da cor. Para o brilho, o detector pode ser configurado para simular um observador em diferentes ângulos, a fim de otimizar o resultado obtido em

comparação com a vida real. Os ângulos de medição mais comuns são: 20°, 60° e 85°. Geralmente, os menores ângulos são usados para superfícies mais brilhosas (Hunt, 1989).

O feixe de luz incidente na superfície do corpo de prova é refletido com o mesmo ângulo, como uma imagem especular, e é recebido no fotodetector. O fotodetector recebe a luz e identifica o quão brilhante é o corpo de prova. Um espelho perfeito refletiria totalmente a luz recebida. Considerando que um espelho perfeito tenha 1000 unidades de brilho, uma tinta muito brilhante possui cerca de 98 (9,8% do brilho de um espelho perfeito).

Para tintas brilhosas ou foscas, há uma característica principal envolvida: as tintas que possuem pouco pigmento são mais brilhosas, pois as partículas ficam submersas na resina e a luz é refletida com maior qualidade; nas tintas com muito pigmento, a superfície fica mais rugosa, e conseqüentemente estas irregularidades dispersam os raios de luz refletidos (Fazenda, 2005).

3.5. Análise Instrumental de Tintas

Existem diversas técnicas instrumentais que permitem a obtenção de informações adicionais sobre as tintas. As mais utilizadas são as análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear (RMN) e as de espectroscopia: no infravermelho (IV), no ultravioleta e visível (UV-VIS) e de absorção atômica (AA). Baseadas na interação de energia com a matéria, elas permitem obter informações acerca das ligações químicas existentes nas moléculas da tinta, identificar elementos químicos presentes e quantificá-los de forma eficiente.

As análises térmicas também têm um papel importante na obtenção e interpretação das propriedades das tintas, principalmente a técnica de calorimetria de varredura diferencial (DSC). A análise termomecânica (TMA) e a análise termogravimétrica (TGA) complementam esta classe, adicionando informações sobre dilatação e temperaturas de volatilização e degradação.

Quando se faz necessário um estudo detalhado sobre os componentes de uma tinta, sendo preciso realizar uma separação das moléculas da composição, as técnicas de cromatografia apresentam uma solução viável (Fazenda, 2005).

3.5.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica é baseada na interação da radiação infravermelha com as ligações químicas das moléculas presentes. Cada ligação possui uma energia característica a ser absorvida para vibrar, seja por estiramento ou por deformação. Sendo assim, cada grupo funcional absorve uma quantidade de energia específica e em diferentes comprimentos de onda, permitindo que o equipamento obtenha um espectro detalhado do produto. Nesta curva pode-se identificar os grupos funcionais presentes, como também indícios de suas interações intra e intermoleculares. Entretanto, algumas vezes é necessária a realização de ensaios complementares para esclarecer dúvidas de sobreposição ou caracterizações imprecisas. O FTIR, em comparação com o método tradicional, é mais rápido (cerca de 60x), mais sensível e tem maior exatidão. Praticamente todos os compostos orgânicos e inorgânicos utilizados na produção de tintas podem ser analisados com esta técnica.

Assim com o infravermelho, as outras regiões do espectro eletromagnético interagem com a matéria de formas independentes (Hande Madra, 2009). De acordo com o comprimento de onda há um tipo de interação diferente, sendo que menores comprimentos de onda tem a capacidade de causar impactos em partículas cada vez menores da matéria (C. Chiavari, 2015). Na Figura 8 são ilustradas as diferentes interações das regiões do espectro eletromagnético com a matéria.

Varição do <i>spin</i>	Mudanças de orientação	Mudanças de configuração	Mudanças na distribuição eletrônica	Mudanças na distribuição eletrônica	Mudanças na configuração nuclear
Ondas de rádio	Micro-ondas	Infravermelho	Visível e Ultravioleta	Raios-X	Raios- γ
	10	10^3	10^5	10^7	10^9
Energia (J mol ⁻¹)					

Figura 8 – Regiões do espectro eletromagnético e as respectivas interações com a matéria (Stuart, Biological Applications of Infrared Spectroscopy, 1997).

As moléculas poliatômicas que contém muitos (N) átomos tem $3N$ graus de liberdade. Considerando primeiramente o caso das moléculas que possuem apenas 3 átomos, dois tipos podem ser distinguidos: lineares e não lineares (Pilch-Pitera, 2014). Dois exemplos simples destas moléculas triatômicas são representados por CO_2 e H_2O , respectivamente ilustrados na Figura 9.

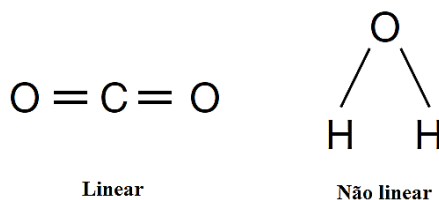


Figura 9 – Moléculas dióxido de carbono e de água.

Tanto a molécula de CO_2 quanto a de H_2O possuem três graus de liberdade translacionais. A água tem três graus de liberdade rotacionais, mas a molécula linear de dióxido de carbono possui apenas duas, pois não há energia detectável quando ela rotaciona ao redor do eixo $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Subtraindo estes de $3N$, temos $3N - 5$ graus para o CO_2 (ou qualquer molécula linear) e $3N - 6$ para a água (ou qualquer molécula não linear). N é 3 nos dois exemplos, portanto o dióxido de carbono possui quatro modos vibracionais ($3 \cdot 3 - 5$) e a água tem três ($3 \cdot 3 - 6$).

As vibrações podem envolver tanto uma mudança no comprimento da ligação (*stretching*) ou no ângulo da ligação (*bending*). Considerando estes conceitos, é possível analisar mudanças simétricas e assimétricas, de acordo com a variação de elementos presentes na molécula (S. Norouzi, 2016). Existem movimentações de dobramentos no próprio plano da molécula ou para fora deste plano, e estas possuem diferentes quantidades de energia envolvidas (Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, 2004).

Considerando a complexidade das moléculas poliméricas, existem fatores que podem complicar a interpretação do espectro obtido. Muitas vezes as moléculas vibram em regiões semelhantes por diferentes motivos, ocasionando sobreposições de picos. Estas interferências podem mascarar resultados e dificultar a interpretação exata das vibrações.

3.5.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Esta é uma técnica calorimétrica que registra e integra a diferença de temperatura entre a amostra e uma referência ou registra a energia necessária para que a diferença de temperatura entre a amostra e a referência seja zero. A DSC é uma análise térmica que mede a quantidade de energia, em calorías, absorvida ou liberada por uma amostra enquanto ela é submetida à variação de temperatura. No primeiro caso, ambas são colocadas em cápsulas idênticas e posicionadas sobre um disco termoelétrico que será aquecido conforme a programação. Com a transferência de calor do disco para as cápsulas, são medidas por meio de termopares as variações de temperatura. Este método é a DSC de fluxo de calor. Já para o segundo caso, são utilizados dois fornos separados idênticos, e a medição é feita sobre a energia necessária para manter a condição isotérmica. Este método é a DSC de compensação de potência.

Diversos eventos térmicos podem ser identificados nas curvas DSC, sendo transições de primeira ou de segunda ordem. Os eventos que apresentam variação de entalpia geram picos endo ou exotérmicos, e são considerados de primeira ordem. Por exemplo, fusão, perda de massa e reações de redução formam picos endotérmicos. Eventos como cristalização, cura, polimerização, oxidação, entre outros, são exemplos de picos exotérmicos. As transições de segunda ordem apresentam variação de capacidade calorífica, sem variações de entalpia. Estas transições não formam picos nas curvas DSC, mas apresentam uma variação na linha de base do gráfico. Por exemplo: transição vítrea (Canevarolo, 2007). Na Figura 10 são demonstrados eventos de primeira e segunda ordem.

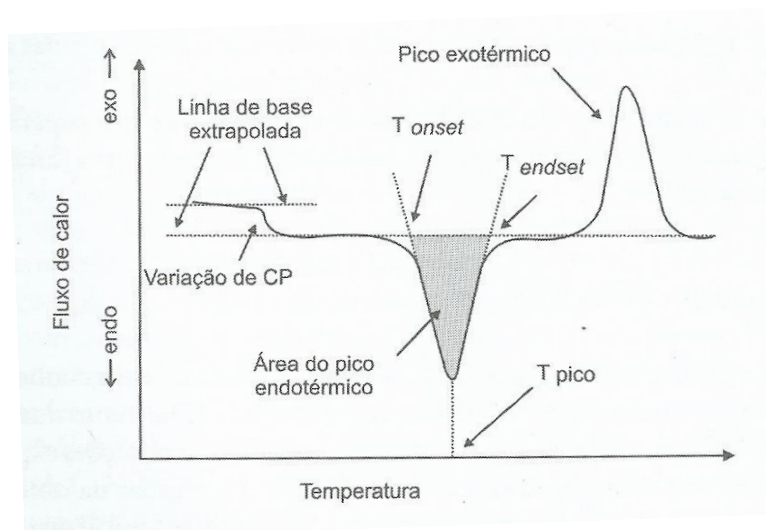


Figura 10 – Exemplo de curva de DSC (Canevarolo, 2007).

3.5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica está baseada na interação dos elétrons com a amostra, produzindo sinais que serão a base das imagens formadas. Os elétrons são lançados por uma fonte em direção à superfície da amostra, interagem com estes átomos e escapam para formar a imagem. É importante observar que nem sempre são os elétrons emitidos que retornam. As interações dos elétrons com a matéria podem ser observadas com dois comportamentos: espalhamento inelástico e espalhamento elástico. Os dois processos se caracterizam por manter ou modificar a energia do elétron ao longo de sua trajetória, e cada um destes possui um papel importante na formação da imagem. Por exemplo, o contraste é diretamente ligado ao espalhamento elástico (Canevarolo, 2007).

Para observar materiais não condutores, como a maioria dos polímeros, é necessário revestir a superfície com materiais condutores. Este revestimento tem como finalidade evitar o acúmulo de cargas negativas na superfície observada. Os elementos mais utilizados como condutores são ouro, ouro-paládio, platina, alumínio e carbono. A escolha do metal (ou carbono) é importante para se adequar à finalidade da imagem, como o ouro ou a liga ouro-platina, por exemplo, que são usados para produzir imagens de topografia geradas por elétrons secundários com alto rendimento (Canevarolo, 2007).

3.5.4. Espectrometria de Raios-x por Dispersão de Energia (EDS)

Para identificar os elementos presentes na superfície do objeto analisado durante o MEV, muitos equipamentos contam com um acessório de EDS. Esta combinação permite uma análise dos elementos presentes em locais escolhidos pelo operador em tempo real e na escala micrométrica, qualitativa e semiquantitativamente. O processo básico de detecção nesta técnica é a conversão da energia do fóton em um sinal elétrico. Os sistemas de EDS atuais são extremamente flexíveis quanto à extensão do seu espectro e a resolução dos picos apresentados (Goldstein, 1992). A energia (potência) utilizada nos raios-x lançados sobre a amostra deve ser adequada à energia dos elementos procurados para se obter um melhor resultado, e também para obter uma melhor penetração na superfície. Se a superfície não apresenta possibilidade de ser degradada pelos raios de elétrons, pode-se usar uma potência maior (15 – 30 keV) para uma melhor resolução. Porém, se o material pode ser degradado, é necessário ajustar a potência para evitar danos.

Na análise de EDS quantitativa, as frações de massa dos elementos presentes são calculadas. O espectro é processado para remover interferências e os raios-x característicos são comparados com banco de dados do *software* do equipamento. Neste caso, a preparação da amostra é extremamente importante, pois caso seja malfeita pode causar problemas de detecção. Um dos principais fatores é o recobrimento da superfície com materiais condutores, para evitar acúmulo de cargas. Um dos elementos mais comuns usados para o recobrimento é o carbono, exceto nos casos em que a medição deste elemento seja um dos objetivos, quando pode-se usar ouro, por exemplo (Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility, 2017).

3.6. Ensaio Mecânicos e de Caracterização da Película de Tinta Seca

Os ensaios podem ser classificados como destrutivos ou não destrutivos. Os primeiros são definidos por ter como consequência qualquer sinal ou modificação no material após sua realização. Os não destrutivos oferecem a possibilidade de obter informações sem causar qualquer dano ao material. Estão inclusos nesta categoria testes de espessura, medições de cor e brilho e microscopias óptica e eletrônica.

3.6.1. Ensaio de Impacto

Em muitos casos, os objetos são pintados para serem protegidos contra batidas e pancadas que podem causar danos à integridade do material. As tintas devem oferecer uma resistência ao impacto satisfatória, levando em consideração a sua coesão, aderência e flexibilidade. Existem dois métodos de análise: o impacto direto e o reverso (Figura 11).

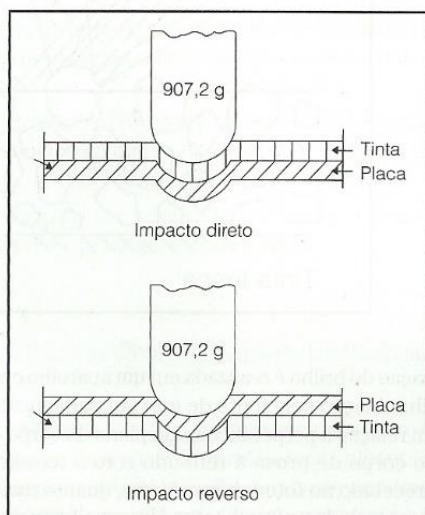


Figura 11 – Esquema de impacto direto e reverso (Fazenda, 2005).

A informação obtida é referente ao lado que recebe o impacto e como o filme pode falhar. No caso direto, que é o mais comum, a película de tinta recebe o impacto e deve proteger o substrato de maneira eficaz.

O teste considera a energia potencial gravitacional que gera algum rompimento do filme, sendo testado de baixo para cima, ou seja, aumentando a altura do ensaio gradativamente.

3.6.2. Ensaio de Flexibilidade

Este teste simula as situações em que o substrato sofre flexões, torções ou modifica suas dimensões de alguma maneira. Desta forma, uma tinta que possui pouca flexibilidade pode sofrer fissuras e/ou trincas durante a deformação. É importante determinar a resistência ao dobramento das tintas para fazer a correta seleção de materiais.

O ensaio pode ser realizado de duas maneiras: em mandril cônico ou em mandril cilíndrico. O mandril cônico é o mais utilizado, pois simplifica o procedimento e diminui o consumo de corpos de prova. Esta opção permite obter a informação do alongamento do filme quando o material é dobrado sobre um cone, e, portanto, permite a avaliação de diversos diâmetros no mesmo ensaio. Já para o mandril cilíndrico, são necessários vários ensaios com diferentes cilindros, com a finalidade de se analisar diferentes diâmetros de dobramento.

Existe uma correção necessária neste ensaio que leva em consideração a espessura do filme. Ela considera um aumento de 10^{-3} % de flexibilidade por μm de espessura (Fazenda, 2005).

3.6.3. Rugosidade

A rugosidade de uma superfície pode ser a causa e/ou indicar os motivos pelos quais existe alguma propriedade deste material. Por exemplo, o brilho de uma superfície está diretamente ligado à sua rugosidade. A degradação de polímeros pode levar a rompimentos de cadeias, que, por consequência, pode levar ao aumento da rugosidade.

Existem diversos parâmetros que podem ser analisados para se estimar a rugosidade de uma superfície, por exemplo: Ra, Rz, Ry. Para avaliar tais parâmetros, um rugosímetro de superfície é utilizado.

O parâmetro Ra é definido pela média aritmética dos valores absolutos do esboço do desvio (variação dos picos de rugosidade em Y) da média dentro da duração de amostragem. Rz trata-se da soma da altura média dos cinco picos mais altos do esboço e a profundidade média dos cinco vales mais profundos do esboço da média dentro da duração da amostragem. Já Ry é dado pela soma da altura do pico mais alto do esboço em relação à linha mediana e a profundidade do vale mais profundo do esboço em relação à linha mediana dentro da duração da amostragem (INSTRUTHERM).

3.6.4. Teste de Aderência Pull-off

O substrato revestido recebe colada na sua superfície uma peça de metal, que será arrancada e será capaz de medir a força necessária para retirar o revestimento do substrato. Pode ser considerado um ensaio de resistência à tração. Para que seja possível realizar esta análise, é necessário garantir que a coesão do filme e do material usado como cola seja maior que a aderência do filme com o substrato. Geralmente, utiliza-se uma resina epóxi super coesiva como cola, a fim de garantir a eficácia do ensaio (Garbassi, Morra, & Occhinello, 1996).

3.6.5. Espessura

A espessura é um parâmetro importantíssimo para se iniciar qualquer trabalho com tintas, pois afeta a maioria dos ensaios que serão realizados posteriormente. Desta forma, não é indicado realizar ensaios em tintas sem conhecer previamente sua espessura. Existem métodos destrutivos e não destrutivos para se avaliar a espessura de um filme de tinta, sendo sempre preferível a opção não destrutiva, se esta for possível. Para substratos magnetizáveis e camadas

de revestimento não magnéticas, é recomendado o uso de aparelhos magnéticos. Eles criam um fluxo magnético que varia proporcionalmente com a distância entre o substrato e o equipamento, tornando possível estimar a espessura da camada de tinta (Fazenda, 2005).

3.7. Ensaio de Envelhecimento

Com o objetivo de simular os agentes causadores de intempéries, foram criados ensaios que isolam cada um destes agentes ou combinam alguns deles simultaneamente. Fatores como a umidade, vento, sol, ambiente salino ou industrial, agentes biológicos, etc., são isolados em sistemas controlados para compreender o comportamento das tintas nestes ambientes. Em geral, o objetivo destes ensaios é testar a tinta quanto à sua capacidade de proteção contra a corrosão.

3.7.1. Câmara Úmida

Para simular um ambiente com a umidade relativa alta, onde ocorrem deposições de água sobre os objetos, sem poluentes atmosféricos, como por exemplo, a formação de orvalho pela manhã, criou-se a câmara úmida. Este ensaio mantém as amostras em um ambiente fechado com a umidade relativa de 100% e a temperatura de até 43°C. Os maiores efeitos causados por esta exposição contínua são variações de cor e brilho, formação de bolhas e aparecimento de oxidação (Fazenda, 2005).

3.7.2. Névoa Salina

Este ensaio simula um ambiente próximo ao mar, com concentrações relevantes de sais no meio. Estes sais são eletrólitos capazes de acelerar e causar processos corrosivos. O ensaio de névoa salina contém uma solução de 5% de NaCl em água desmineralizada, que é pulverizada da maneira mais uniforme possível sobre as amostras em exposição. É recomendado expor o metal base pintado para poder ter uma melhor compreensão do efeito causado, com uma maior rapidez. Para isso, existem diversos tipos de incisões que podem ser feitas, ditadas por diferentes normas de procedimento. Os efeitos mais comuns são formação de bolhas, aparecimento de oxidação e mudança de cor e brilho (para casos sem incisão).

3.7.3. QUV

A câmara de intempéries aceleradas de UV é uma das formas mais adequadas de se analisar e simular a exposição de revestimentos ao sol de forma intensiva. A possibilidade de se trabalhar com sistemas variáveis permite adequar a simulação a diferentes ambientes, regulando a temperatura, umidade e precipitação (To Thi Xuan Hanga, 2015). O equipamento permite a configuração de programas em ciclos, que variam em tempo, função e temperatura. O ciclo mais comum para analisar revestimentos tem 12 h de duração, sendo 4 h de condensação de água a 50° C e 8 h de radiação UVA a 60° C.

O equipamento padrão possui oito lâmpadas, quatro de cada lado. Existem diversos tipos de lâmpadas que emitem espectros específicos, como por exemplo, lâmpadas de UVA-

340 ($\lambda > 295$ nm) e lâmpadas de UVB-313 ($280 < \lambda < 315$ nm). Emissões abaixo de 280 nm não são consideradas, pois este é um comprimento de onda não natural. As lâmpadas UVA-340 são recomendadas para simulação de exposição direta ao sol, possibilitando a correlação de resultados com uma exposição real. Na Figura 12 é apresentada uma comparação dos espectros da lâmpada UVA-340 com o sol.

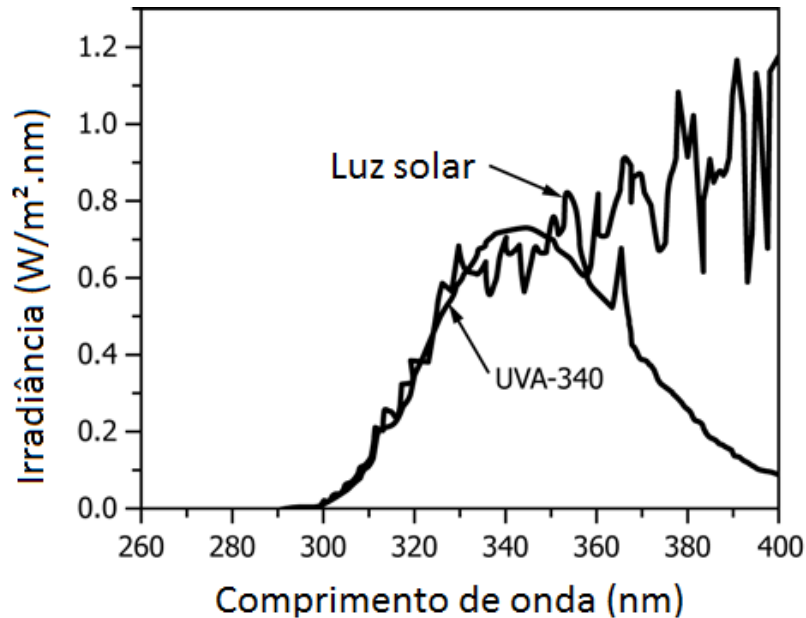


Figura 12 – Espectro da radiação da lâmpada UVA-340 e do sol (ASTM, 2016).

Embora a lâmpada de radiação UVB interaja de forma agressiva com polímeros expostos, sua faixa de irradiância não se aproxima tanto com a do sol. Portanto, para simulação de exposição externa, a lâmpada UVB-313 não é adequada. Na Figura 13 são comparadas ambas as lâmpadas com o sol, e pode-se ver que o ponto alto da curva de UVB não consta na radiação solar.

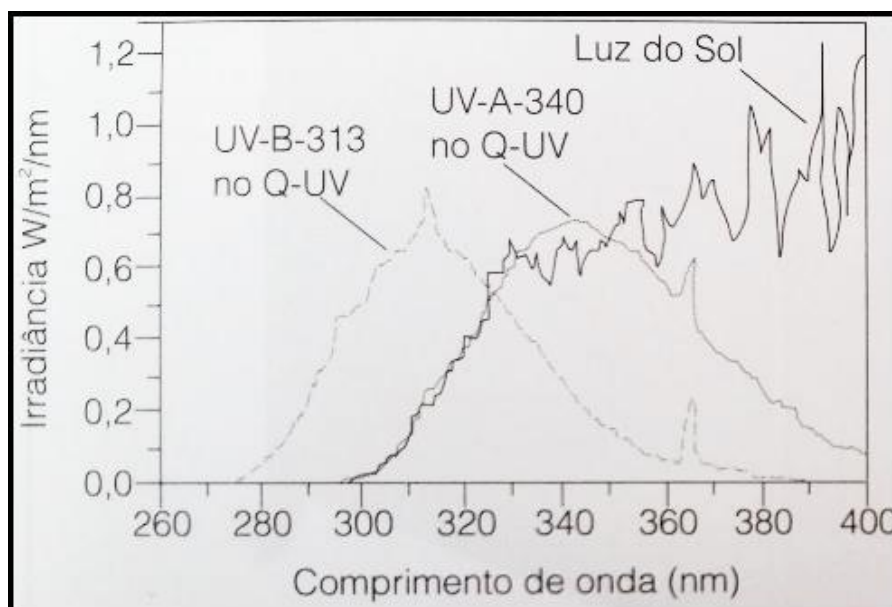


Figura 13 – Espectro de radiação das lâmpadas UVA-340, UVB-313 e do sol (Fazenda, 2005).

É considerado aceitável entre os pesquisadores, indústrias e usuários que os dados obtidos na degradação acelerada não são facilmente correlacionados com a degradação natural. Entretanto, um ranking preciso da resistência às intempéries de vários materiais foi criado com métodos e equipamentos sofisticados. Na Tabela 3 é apresentado este ranking.

Tabela 3 – Relação de resistência às intempéries de termoplásticos não modificados (Shah, 2007).

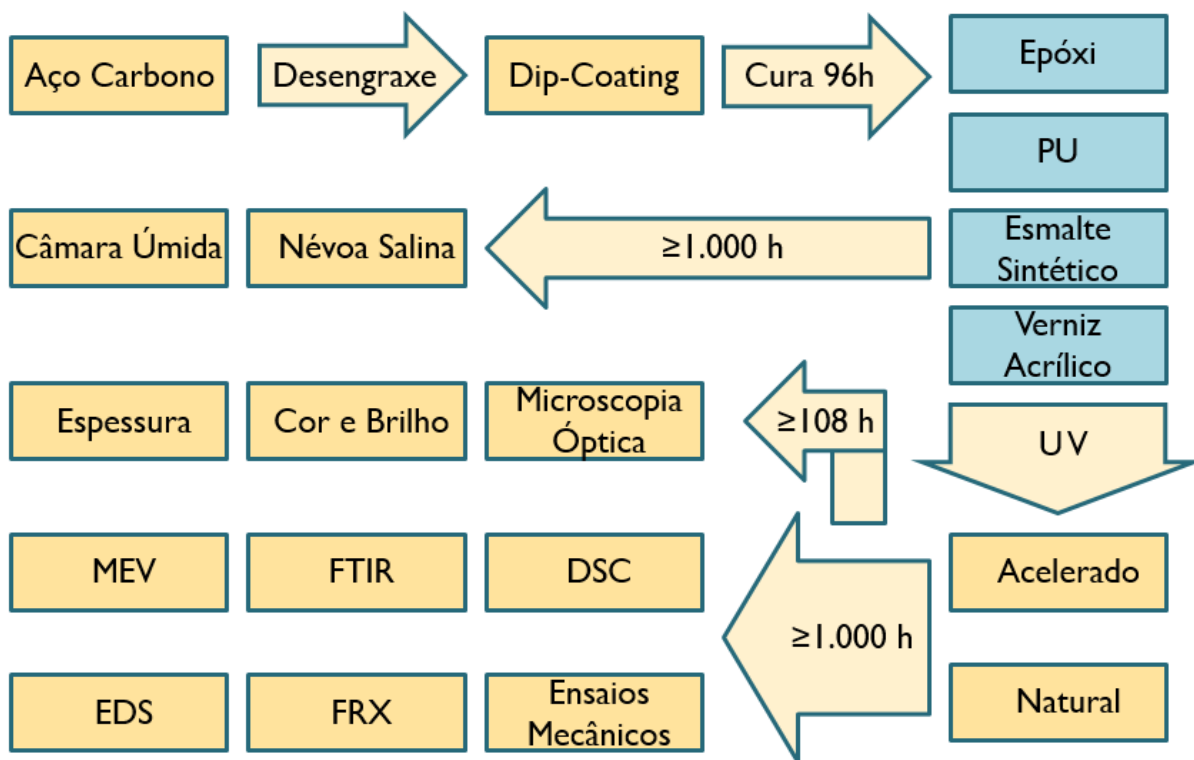
Polímero	Resistência
Acrílico	Alta
PFTE e derivados	Alta
Policarbonato	Média
Poliéster termoplástico	Média
Acetato butirato celulose	Média
Nylons	Média
Poliuretanos	Média
PVC rígido	Média
PVC flexível	Baixa
ABS	Baixa
Polietileno	Baixa
Poliestireno	Baixa
Polipropileno	Baixa
Acetato de celulose	Baixa

4. PARTE EXPERIMENTAL

Para analisar a degradação dos revestimentos orgânicos escolhidos, foram realizados ensaios de exposição natural no exterior ao longo de um ano. Simultaneamente à exposição na câmara de intempéries aceleradas, amostras semelhantes eram ensaiadas intensivamente para acompanhar o comportamento das tintas em ambas as situações. Para controlar as mudanças ao longo do tempo, foram realizadas avaliações de cor, brilho, rugosidade, espessura e microscopia óptica periodicamente durante os ensaios. Em tempos-chave (1000 h) mais espaçados também foram realizados ensaios de FTIR, DSC, MEV, EDS para identificar as mudanças físico-químicas ocorridas ao longo da degradação e ensaios mecânicos de impacto, aderência e flexibilidade em mandril cônico para avaliar as mudanças de propriedades mecânicas ocorridas. De forma complementar, foi acompanhado em câmara úmida e névoa salina foram realizados para se obter resultados comparativos.

A logística das análises e ensaios realizados ao longo do estudo seguiu o formato simplificado apresentado no Esquema 18, que detalha o fluxograma dos procedimentos realizados ao longo do estudo de degradação dos revestimentos orgânicos:

Esquema 18



4.1. Materiais

Uma chapa metálica de aço SAE 1020 de espessura de 1 mm, laminada a frio, cortada em retângulos de 10 cm x 5 cm, foi utilizada como substrato para os revestimentos selecionados. As tintas e o verniz foram doados pela Tintas Killing, com a finalidade de se estudar o comportamento em degradação UV de revestimentos que formam o filme por mecanismos distintos. Desta forma, três tintas brancas e um verniz foram escolhidos para serem ensaiados:

- Acabamento Epóxi Branco (550) – 3,6 L
 - Catalisador 4x1 (60EP401) – 900 mL
 - Diluente (Klack993) – 900 mL
- Acabamento Poliuretano Branco (11KD071) – 3,6 L
 - Catalisador 2x1 (60PO997) – 1,8 L
 - Diluente (90SO507) – 900 mL
- Esmalte Sintético Branco (Klux2501) – 3,6 L
 - Diluente (Klux9003) – 900 mL
- Verniz Acrílico (Klack5506AC) – 3,6 L
 - Diluente (Klux9003) – 900 mL

Os revestimentos foram aplicados de acordo com as recomendações do fabricante, utilizando as proporções de catalisador exatas e sem diluições. Como as pinturas foram realizadas em um mesmo lote, as amostras receberam a camada de tinta com as mesmas condições de viscosidade.

4.2. Preparação da Superfície para a Pintura

As amostras de aço já cortadas tiveram suas bordas e cantos vivos lixados a fim de eliminar quaisquer irregularidades suficientemente grandes e capazes de romper o revestimento que viria a ser aplicado. Receberam um furo na parte superior central para que pudessem ser ancoradas ao equipamento de *Dip-Coating* onde seriam pintadas e penduradas para secar.

Uma limpeza superficial com detergente neutro marca comercial e uma esponja macia foi aplicada, seguida de enxágue com água deionizada. Em seguida, as amostras foram desengraxadas em Saloclean 667N (Klintex Insumos Industriais Ltda) à 70° C por 5 minutos, lavadas, enxaguadas com álcool etílico anidrido e secas a frio com ar comprimido.

4.3. Pintura com o Método *Dip-Coating*

Os corpos de prova de aço foram pintados com os mesmos parâmetros para todos os revestimentos. Várias velocidades de subida e descida foram testadas a fim de obter um resultado satisfatório (com menor número de defeitos aparentes). O revestimento de epóxi apresentava muitas bolhas em velocidades mais baixas, defeito que foi minimizado com os seguintes parâmetros:

- Velocidade de descida: 420 mm/min
- Tempo de imersão: 15 s
- Velocidade de subida: 420 mm/min

Portanto, todos os revestimentos foram pintados com estes parâmetros, tais que minimizaram os defeitos superficiais (bolhas) do revestimento epóxi. Todos os corpos de prova permaneceram por 96 h em capela para secar/curar.

4.4. Exposição Natural

Os corpos de prova foram expostos no Campus do Vale da UFRGS, bairro Agronomia, Porto Alegre/RS, ao lado do Centro Estadual de Pesquisas em Sensoriamento Remoto e Meteorologia (CEPSRM) (Figura 14 à 17). Este local é distante de vegetações altas e possui ótima exposição à luz solar. O procedimento foi realizado baseado nas normas ASTM D1014 e ASTM G7/G7M, com os seguintes parâmetros:

- Ângulo de fixação: 45°
- Altura do solo: 1 m
- Direção: face para o equador
- Tempo de exposição: 1 ano

A estrutura foi construída em MDF (Figura 16) e fixada ao solo com hastes de aço. A face superior da estrutura, onde foram fixados os corpos de prova, cobre a parte de trás das chapas e deixa apenas um lado para exposição. Os corpos de prova foram fixados com massa epóxi marca comercial, criando um espaçamento de 1 cm entre a estrutura e a chapa. Desta forma, pode-se evitar acúmulo de materiais, eletrólito e umidade, prevenindo a iniciação de corrosão por frestas.



Figura 14 – Corpos de prova em exposição.



Figura 15 – Estrutura posicionada ao lado do equipamento de medição de dados meteorológicos.



Figura 16 – Estrutura (*rack*) de MDF com os corpos de prova expostos.



Figura 17 – Posição da estrutura ao lado do equipamento de monitoramento do centro de meteorologia da UFRGS.

Para garantir que não houvessem interferências de possíveis defeitos nas bordas dos corpos de prova, todas as bordas foram revestidas com uma tinta rica em óxidos de ferro para proteção. É possível observar esta cobertura nas bordas nas figuras acima.

Para minimizar discrepâncias de exposição, os corpos de prova foram dispostos de forma alternada. Como foram expostas quatro amostras de cada tinta, foram colocadas na ordem (Figura 16): Epóxi (fita azul), PU (fita amarela), Esmalte Sintético (Fitas amarela e azul) e o verniz acrílico (fita preta), e sucessivamente alternados. O total de 16 amostras iniciaram o processo de exposição, que durou um ano.

Embora todos os procedimentos para evitar interferências, de acordo com as normas, terem sido realizados, ainda assim existiram pequenos contatos. Durante a manutenção do gramado, pequenos corpos são jogados nas amostras e causaram danos mínimos. Também, apesar de estar instalada a mais de 5 m da vegetação alta, houveram interações com alguns animais, como a presença de pequenas aranhas e pássaros.

A avaliação da degradação foi feita com o passar do tempo, medindo-se: cor, brilho e espessura. Ao final da exposição, ensaios de MEV, EDS e DSC foram realizados para identificar possíveis mudanças físico-químicas. Para avaliar as mudanças de propriedades mecânicas, ao final da exposição foram realizados ensaios de aderência *pull-off*, flexibilidade em mandril cônico, impacto e rugosidade.

4.5. Exposição Acelerada

O ensaio de exposição acelerada obedeceu uma série de parâmetros para que os corpos de prova fossem avaliados ao longo do tempo. Os ensaios duraram até 2000 h, entretanto, foram divididos em duas etapas. Na primeira, de 0 h até 1080 h, o ensaio era pausado a cada 108 h de exposição para avaliações visuais em microscopia óptica e medições de cor, brilho e espessura.

A partir de 1080 h, o ensaio foi continuado diretamente até 2000 h, quando finalmente foram realizadas novas medições e avaliações. Ao final das duas etapas, ensaios de FTIR, DSC, MEV e EDS foram realizados para avaliar possíveis mudanças físico-químicas. Da mesma forma, ensaios mecânicos de aderência *pull-off*, flexibilidade em mandril cônico, impacto e rugosidade foram realizados para avaliar mudanças de propriedades mecânicas.

O ciclo de exposição foi estabelecido de acordo com a norma ASTM G154, com as seguintes etapas:

- 8 h de UV a 60° C
- 4 h de condensação a 50° C

Repetindo-se o ciclo de 8 h de UV e 4 h de condensação 9 vezes, se atinge as 108 h de cada pausa. Portanto, a cada 9 repetições do ciclo, o equipamento parava para avaliações. Estas medições demoravam no máximo 1 h, devolvendo os corpos de prova à câmara de ensaios acelerados o mais rápido possível (S. M. Cambier, 2014).

O ensaio foi realizado com 8 lâmpadas UVA-340, executando a rotatividade de posições dos corpos de prova e das lâmpadas, a fim de minimizar discrepâncias de exposição. Foram degradados quatro corpos de prova para cada revestimento estudado.

4.6. Câmara Úmida e Névoa Salina

Amostras foram colocadas em umidade por até 4000 h e em névoa salina por até 2000 h para se obter informações complementares do comportamento das tintas. Foram realizados ensaios de forma padrão, analisando o grau de corrosão de acordo com a NBR 8094, no *LACOR – Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais* da UFRGS.

Existe, entretanto, um fator que interfere nas comparações realizadas com base nestes ensaios: a espessura. Como os revestimentos foram aplicados de acordo com as instruções do fabricante e não houve controle sobre a viscosidade da tinta, cada tinta apresentou uma espessura diferente. Esta característica não permite que sejam feitas comparações razoáveis entre os revestimentos, mas apenas obter informações individuais de cada um.

4.7. Cor e Brilho

As medições de cor foram realizadas com um aparelho *BYK SpectroGuide*, adquirindo-se dados referentes ao espaço de cor CIELab. As medições consideraram um iluminante D65 com o observador a 10°. Os dados obtidos foram utilizados para avaliar a mudança de cor dos revestimentos ao longo da degradação sob UVA. As mudanças dos parâmetros L^* , a^* e b^* foram consideradas como reflexo da degradação, sendo consequência de mudanças físico-químicas na superfície das tintas.

As análises e gráficos sobre as variações de cor usam as médias dos dados obtidos em todos os corpos de prova de uma mesma tinta. Para os ensaios de degradação, natural e acelerada, o número de corpos de prova de cada tinta era quatro. Assim é possível minimizar

quaisquer alterações ocorridas individualmente, por motivos desconhecidos, por mínimas que sejam (Anderson C., 2011).

O brilho foi medido com observador a 20°, indicado para superfícies mais brilhantes, sendo adequado para os quatro revestimentos estudados.

4.8. Ensaio de Impacto

Segundo a norma ASTM D2794 (ASTM, 2010), o resultado relaciona a altura de um corpo de 2 libras de massa que cai e é capaz de romper o revestimento, com a energia resultante em Joules. Os resultados foram analisados quanto ao seu impacto direto, ou seja, o lado que recebe o impacto é o lado revestido. Amostras expostas de forma acelerada em 1080 h e 2000 h foram analisadas, assim como amostras expostas de forma natural. Todas foram comparadas com um revestimento sem qualquer tipo de degradação (sem quaisquer contatos com o ambiente durante mais de um ano).

4.9. Ensaio de flexibilidade em Mandril Cônico

A fim de observar a mudança de comportamento em situações de torções e/ou dobramentos, este ensaio foi realizado em mandril cônico. Esta opção também permite uma perda menor de corpos de prova, visto que não é necessário ensaiar uma amostra para cada diâmetro. Os resultados foram corrigidos de acordo com a norma para considerar a espessura de cada revestimento específico. O procedimento foi realizado baseado na norma ASTM D 522.

Amostras de exposição acelerada de 1080 h e amostras não degradadas foram ensaiadas.

4.10. Rugosidade

Os ensaios de rugosidade foram realizados com um *Rugosímetro de Superfície Digital Modelo RP-200*. A avaliação foi baseada na norma ISO 4287 (ISO, 2002) e o parâmetro observado para as análises foi a média aritmética dos desvios da superfície (Ra).

Amostras de exposição acelerada de 2000 h, amostras de exposição natural com 1 ano de exposição e amostras não degradadas foram ensaiadas.

4.11. Ensaio de Aderência *Pull-off*

O ensaio de aderência foi realizado de acordo com a norma ASTM D4541 (ASTM, 2017). Um equipamento *DeFelsko PosiTest AT-A* foi utilizado. A taxa de aumento de carga sobre a peça metálica colada ao revestimento foi de 0,2 MPa/s.

4.12. MEV e EDS

Inicialmente se tentou observar a mudança na superfície dos revestimentos com técnicas de microscopia óptica. Com o andamento dos ensaios de degradação, observou-se que o equipamento era ineficiente em gerar imagens detalhadas para compreender qualquer tipo de

variação. Portanto, a fim de evidenciar as mudanças ocorridas na superfície dos revestimentos, novas imagens foram obtidas por MEV. Aumentos de 1000 x e 5000 x foram utilizados, em todos os casos com uma potência de 5 kV.

Utilizando a área total mostrada por um aumento de 1000 x, uma análise de EDS foi realizada para se quantificar a composição da superfície em termos de carbono, oxigênio e titânio. O objetivo desta quantificação é de demonstrar que houve degradação da superfície, iniciada pelo processo de oxidação fotoiniciada. Da mesma maneira, utilizou-se uma potência de 5 kV. As amostras foram metalizadas com ouro e o equipamento utilizado foi um MEV de bancada Phenom ProX disponibilizado pelo LAPOL da UFRGS.

Amostras de exposição acelerada de 2000 h, amostras de exposição natural com 1 ano de exposição e amostras não degradadas foram ensaiadas.

4.13. FTIR

Os corpos de prova foram raspados com lâminas de aço duro para que o material estivesse em pedaços suficientemente pequenos para serem colocados nas pastilhas de KBr do ensaio.

Os ensaios de FTIR foram realizados com um equipamento *FTIR Spectrometer Spectrum 1000 – Perkin Elmer*. A faixa de aquisição dos espectros varia de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 scans. O *software* utilizado foi o *Spectrum v5.0.1*.

4.14. DSC

Os corpos de prova foram raspados com lâminas de aço duro para que o material estivesse em pedaços suficientemente pequenos para serem ensaiados.

Os ensaios de DSC foram realizados com um equipamento *TA DSC Q20 v24.11 Build 124*, com o *software* de aquisição de dados *Advantage for Q Series Version Thermal Advantage Release 5.5.3*. Os parâmetros utilizados foram: taxa de aquecimento de 10° C/min; atmosfera com 50,0 mL/min de N₂ e 50 mL/min de O₂ em compartimentos de alumínio; variando a temperatura de -30° C até 300° C; utilizando aproximadamente 5 mg de material. Os ensaios foram realizados com uma corrida para os corpos de prova não degradados e degradados em 2000 h na câmara acelerada, e com duas corridas para os corpos de prova expostos de forma natural. O objetivo de se fazer um ensaio com duas corridas é confirmar a natureza dos fenômenos apresentados, se físicos ou químicos (reversíveis ou não).

4.15. Medições de Espessura

As medições periódicas de espessura foram realizadas com um equipamento *Fischer Permascope mp0r*. Este equipamento mede revestimentos não metálicos sobre substratos magnetizáveis. Os valores são obtidos com o método de indução magnética e de acordo com as normas ISO 2178 (ISO, 2016) e ASTM D7091 (ASTM, 2013).

Em função do método de pintura e secagem utilizados (*dip-coating* e após secagem em varal) os filmes possuíam uma variação de espessura ao longo do comprimento do corpo de

prova, pois há um escorrimento do material não curado por ação da gravidade. Para minimizar este efeito nas aferições de espessura, foram realizadas medições em seis locais diferentes do corpo de prova: dois na parte superior, dois na parte central e dois na parte inferior. Em cada ponto destes foram realizadas três medições de espessura, totalizando 18 valores totais por medição em cada corpo de prova. A média aritmética destes 18 pontos foi utilizada como referência em cada medição e comparada com os valores subsequentes das análises feitas ao longo do tempo de degradação.

Para os corpos de prova ensaiados na câmara de intempéries aceleradas, as medições eram feitas a cada 108 h, até 1080 h. Os corpos de prova expostos de forma natural receberam medições quatro vezes ao longo de um ano.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios foram realizados com a finalidade de interpretar algumas das causas e das consequências da degradação dos revestimentos orgânicos em exposições acelerada (UVA-340) e natural. De forma complementar, observou-se o comportamento em câmara úmida e em névoa salina, onde vários resultados podem ser correlacionados entre si, de forma a reforçar o acontecimento de um certo fenômeno. Assim, inicialmente, temos que o fator com maior influência em várias propriedades da tinta é a sua espessura. Este estudo não tentou manipular a espessura e nem a viscosidade das tintas utilizadas. Os corpos de prova foram pintados de acordo com as instruções do fabricante e com apenas uma demão.

Por tratar-se de revestimentos comerciais, que têm suas composições divulgadas apenas parcialmente na FISPQ dos produtos, uma análise de fluorescência de raios-x foi realizada para identificar o pigmento presente nas três tintas brancas (PU, Epóxi e Esmalte Sintético). O ensaio foi realizado com um equipamento *Fluox* portátil *Thermo Scientific Niton xl 3t* e indicou que, em todos os casos, o pigmento presente era majoritariamente TiO_2 . Pois para as tintas Epóxi, Alquídica e PU foram obtidos 26,16% de Ti e 69,70% de Fe, 11,41% de Ti e 85,26% de Fe e 27,22% de Ti e 67,45% de Fe, respectivamente.

5.1. Espessura

O valor apresentado como espessura é a média dos valores medidos em seis diferentes pontos do corpo de prova. A espessura do revestimento se relaciona com propriedades importantes, como a elasticidade, a resistência ao impacto, entre outras. Quando uma demão de tinta é aplicada, a sua espessura é proporcional à sua viscosidade, sendo que quanto mais viscosa a tinta, mais espessa tenderá a ser a camada do revestimento. Na Figura 18 são apresentados os dados obtidos nas medições de espessura para os corpos de prova ao longo do ensaio de exposição acelerada, por 1080 h.

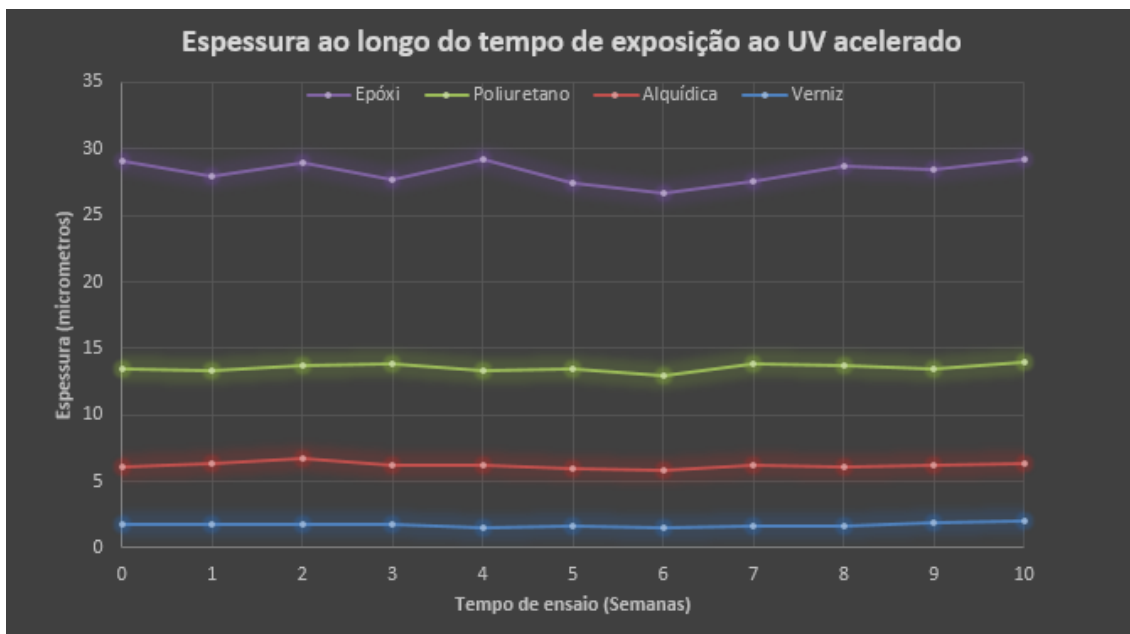


Figura 18 – Média das espessuras medidas em seis diferentes pontos do corpo de prova, a cada semana (108 h) e até 10 (1080 h), para os quatro revestimentos ensaiados em exposição acelerada.

Constatou-se que o revestimento de epóxi é o mais espesso, com uma espessura média que varia sempre próxima de 30 μm , praticamente o dobro do revestimento de PU, que apresenta uma média que se aproxima de 15 μm . O esmalte sintético (revestimento alquídico) manteve uma média próxima de 6 μm e o verniz acrílico manteve uma média próxima de 1,6 μm . Diferentemente de casos da literatura (Monney, Dubois, & Chambaudet, 1997), não houve decréscimo de espessura para os revestimentos ao longo dos meses (dezembro/15 à dezembro/16). Na Figura 19 é apresentada a variação de espessura no ensaio de exposição natural. Durante um ano de exposição foram realizadas quatro medições.

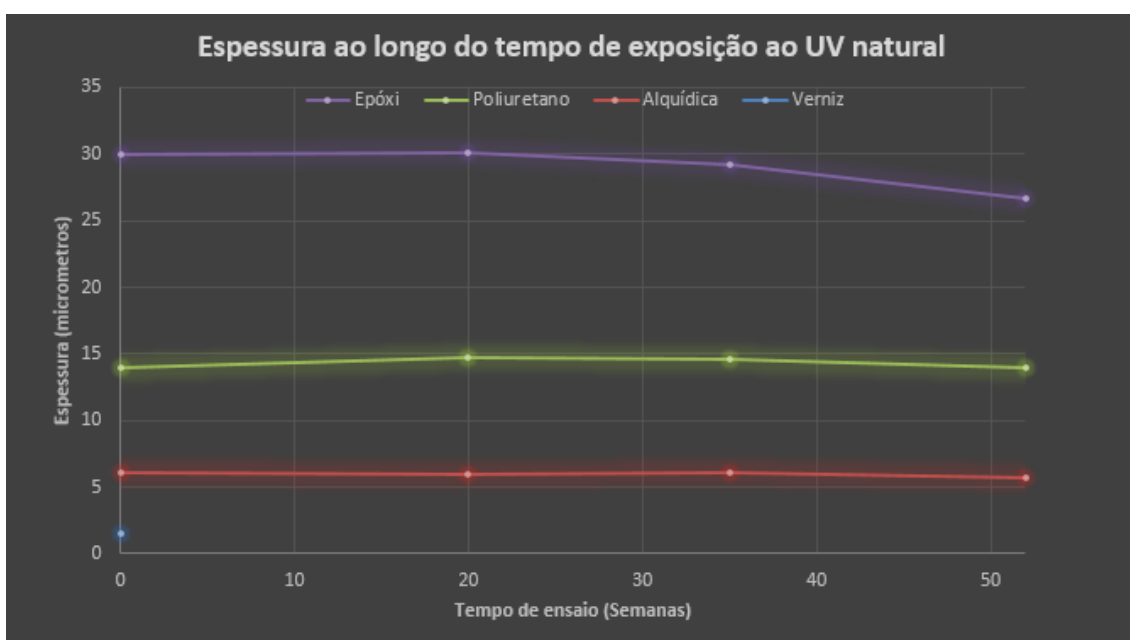


Figura 19 - Média das espessuras medidas em seis diferentes pontos do corpo de prova, com quatro medidas ao longo de um ano, para os quatro revestimentos ensaiados em exposição natural.

Os valores da espessura das amostras ao longo do envelhecimento natural, de forma semelhante ao envelhecimento acelerado, não tiveram grandes variações ao longo do tempo. No caso do acompanhamento das espessuras no ensaio de envelhecimento natural, há duas informações importantes. Primeiro: embora houvesse, principalmente nas medições do ensaio acelerado, pequenas variações, nenhuma medida foi tão pequena quanto à variação final do revestimento epóxi no ensaio natural (26,6 μm). Isto indica que há um início de diminuição, que será evidenciado pelo desgaste mostrado nos resultados de MEV. O menor valor médio medido ao longo do ensaio acelerado foi de 27,4 μm , e se mostrou dentro da variação acompanhada. Segundo: os corpos de prova revestidos com verniz acrílico não resistiram ao intemperismo e oxidaram totalmente antes da segunda medição. Dos quatro corpos de prova expostos e revestidos com verniz acrílico, o que resistiu por mais tempo é mostrado na Figura 20.

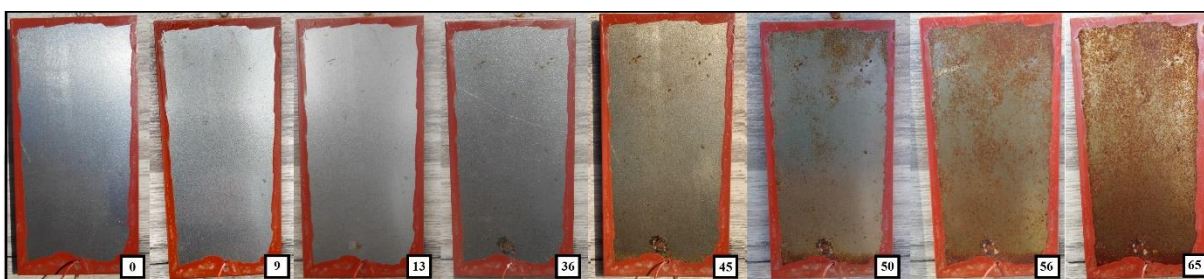


Figura 20 – Degradação do corpo de prova de verniz, em exposição natural, ao longo de 65 dias (tempo necessário para corrosão total da superfície).

Este comportamento dos corpos de prova de verniz acrílico é devido, entre outras razões, à sua espessura. Em comparação com os outros revestimentos, o verniz acrílico apresenta uma espessura significativamente menor. Entretanto, no ensaio de degradação acelerada o revestimento de verniz foi capaz de manter sua integridade por até 1080 h. Constata-se, portanto, que o revestimento de acrílico foi afetado de maneira contundente pelos outros fatores envolvidos no ensaio natural: diferentes radiações provenientes do sol, vento, variações de temperatura e longos períodos com alta umidade (noite).

Durante o ensaio acelerado, a temperatura mínima atingida no sistema é a temperatura ambiente. Já para o ensaio natural, durante as noites mais frias, podem-se atingir temperaturas ligeiramente abaixo de 0° C. Esta também pode ser uma das razões para que o filme de verniz acrílico tenha falhado mais rapidamente no ambiente externo. Com a diminuição da temperatura, há uma pequena variação nas dimensões do aço, por conta da contração térmica, que não é acompanhada pelo filme. Desta forma, o filme recebe uma variação de tensões que pode levar a rachaduras mais precocemente. Embora em alguns casos a temperatura máxima do ensaio acelerado (60° C) influencie (M. Irigoyen, Perrin, & Vernet, 2007), aparentemente para o verniz acrílico não teve efeitos tão significativos quanto a baixa temperatura.

5.2. Cor e Brilho

Ao longo das degradações natural e acelerada dos corpos de prova revestidos, foram observadas as variações dos parâmetros de cor a^* , b^* e L^* . A fim de tornar mais compreensível a tendência de variação de cor dos revestimentos, as variações foram plotadas com fundos representativos das cores de a^* e b^* e a variação do parâmetro L^* foi plotada separadamente. Na Figura 21 é mostrada a média da variação de cor dos revestimentos de PU. As medições do ensaio acelerado foram realizadas até 2000 h de exposição, enquanto que o ensaio natural durou 1 ano e o ensaio de câmara úmida 4000 h. Pode-se, portanto, comparar o efeito causado pelas três diferentes formas de degradação e constatar suas diferentes consequências.

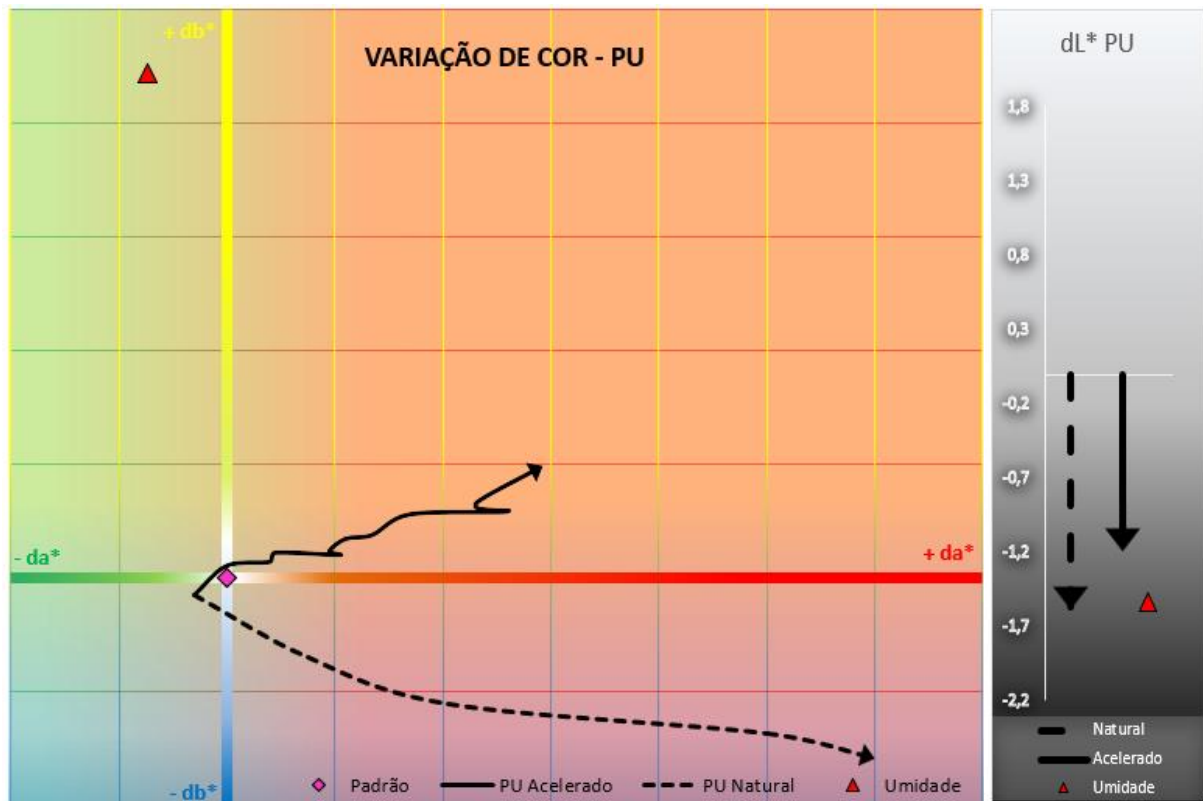


Figura 21 – Variação dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de PU.

No caso do PU, observa-se um comportamento triplo. Para o ensaio acelerado, com lâmpadas UVA-340 e umidade, o revestimento inicialmente branco tende ao vermelho e ao amarelo. Por outro lado, quando o revestimento é exposto ao intemperismo natural, observa-se uma variação que tende ao vermelho e ao azul. Diferentemente destes, no caso do ensaio em câmara úmida, onde não há radiações UV, a mudança de cor é maior e tende ao amarelo e ao verde. Quanto ao parâmetro L^* , que indica se o revestimento clareou ou escureceu, observa-se o mesmo resultado nos três casos: os revestimentos escureceram ao longo da degradação, sendo que o ensaio acelerado foi o caso com menor variação.

O revestimento epóxi, diferentemente do PU, apresenta a mesma tendência quanto ao índice b^* nos três casos, mas não mantém o mesmo comportamento quanto ao índice a^* a longo prazo. Pode-se observar, na Figura 22, que os corpos de prova degradados de forma acelerada

iniciam tendendo ao amarelo e ao verde ($-da^*$), mas em um determinado momento começam a avermelhar ($+da^*$). A curva de degradação natural segue o padrão inicial da acelerada, tendendo ao verde e ao amarelo, entretanto não há evidências que a partir dali seguiria o mesmo padrão de avermelhamento. Já para o ensaio em câmara úmida, a variação de cor demonstra seguir o mesmo padrão, mas com uma variação significativamente menor.

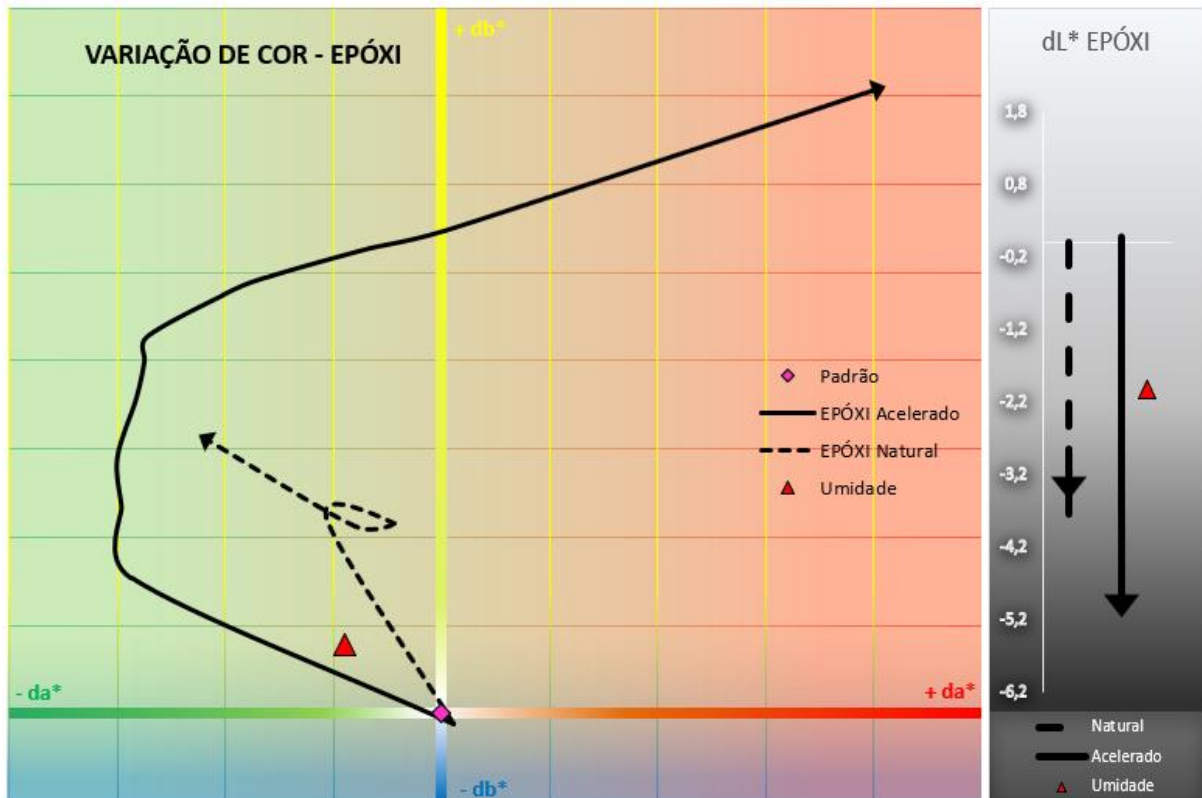


Figura 22 - Variação dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Epóxi.

Os revestimentos de epóxi apresentaram o mesmo comportamento que o PU quanto ao parâmetro L^* , com escurecimento em todos os casos. Entretanto, para o epóxi, a exposição acelerada teve a maior variação entre os três ensaios.

Os revestimentos de esmalte sintético (alquídicos) apresentam um comportamento semelhante ao PU. No caso da degradação acelerada, há uma tendência ao vermelho ($+da^*$) e ao amarelo ($+db^*$), enquanto que na degradação natural há uma mudança no eixo vertical com variações para o azul ($-db^*$). No ensaio de câmara úmida, há uma maior variação de cor em termos de amarelamento. Quanto ao parâmetro L^* , o ensaio com maior variação é a degradação natural, atingindo quase o dobro de escurecimento que os outros casos. Na Figura 23 são apresentadas as variações da^* , db^* e L^* para o revestimento de esmalte sintético.

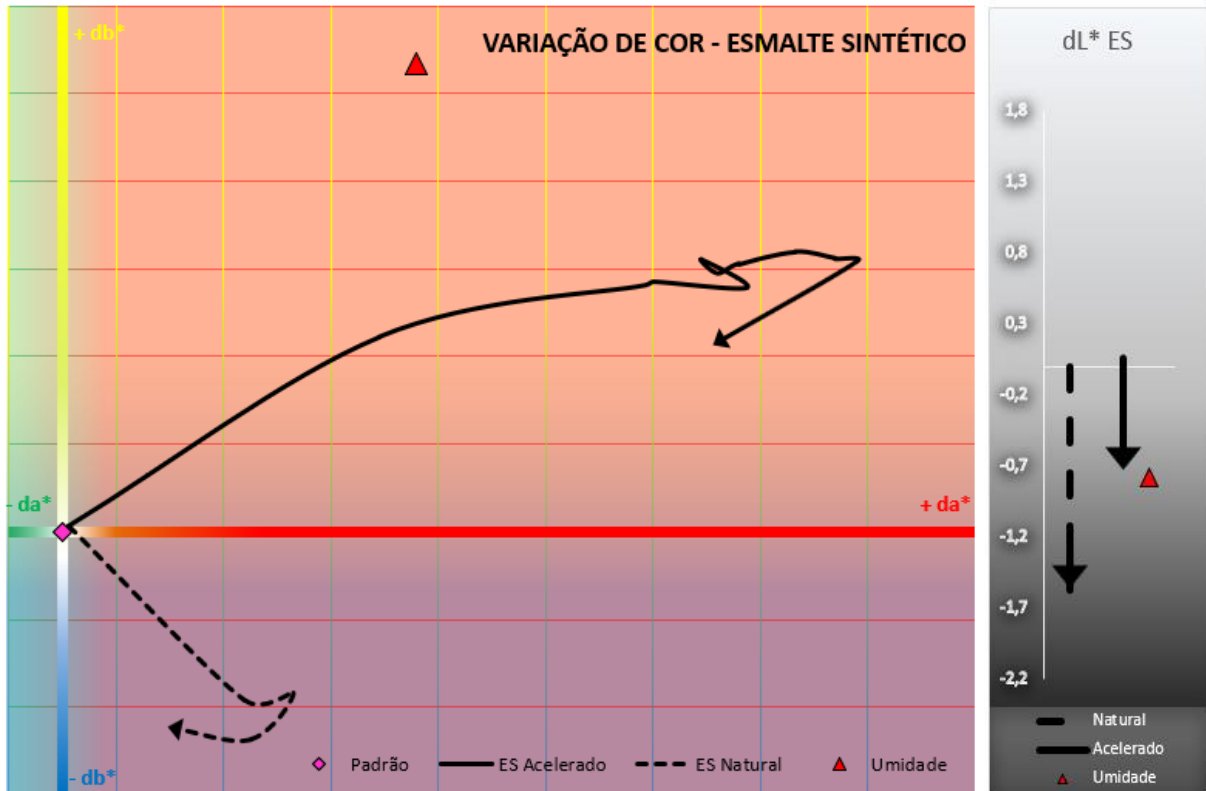


Figura 23 - Variação dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Esmalte Sintético.

Para o revestimento de verniz acrílico foi possível realizar 1080 h de ensaio acelerado e 4000 h de ensaio em câmara úmida. Durante o ensaio de exposição natural os revestimentos apresentaram alto grau de corrosão cerca de dois meses de ensaio. Os revestimentos apresentaram inicialmente, para o ensaio de degradação acelerada, uma tendência ao verde e ao amarelo e cerca de 500 h após o início do ensaio passou a avermelhar. O ensaio em câmara úmida teve um leve amarelamento e tendência ao verde. E ao contrário dos outros três revestimentos estudados, o verniz acrílico clareou ao longo dos ensaios de degradação acelerada. Mas escureceu durante o ensaio de câmara úmida, neste caso, como os outros. Na Figura 24 é mostrada a variação dos parâmetros de cor do verniz acrílico.

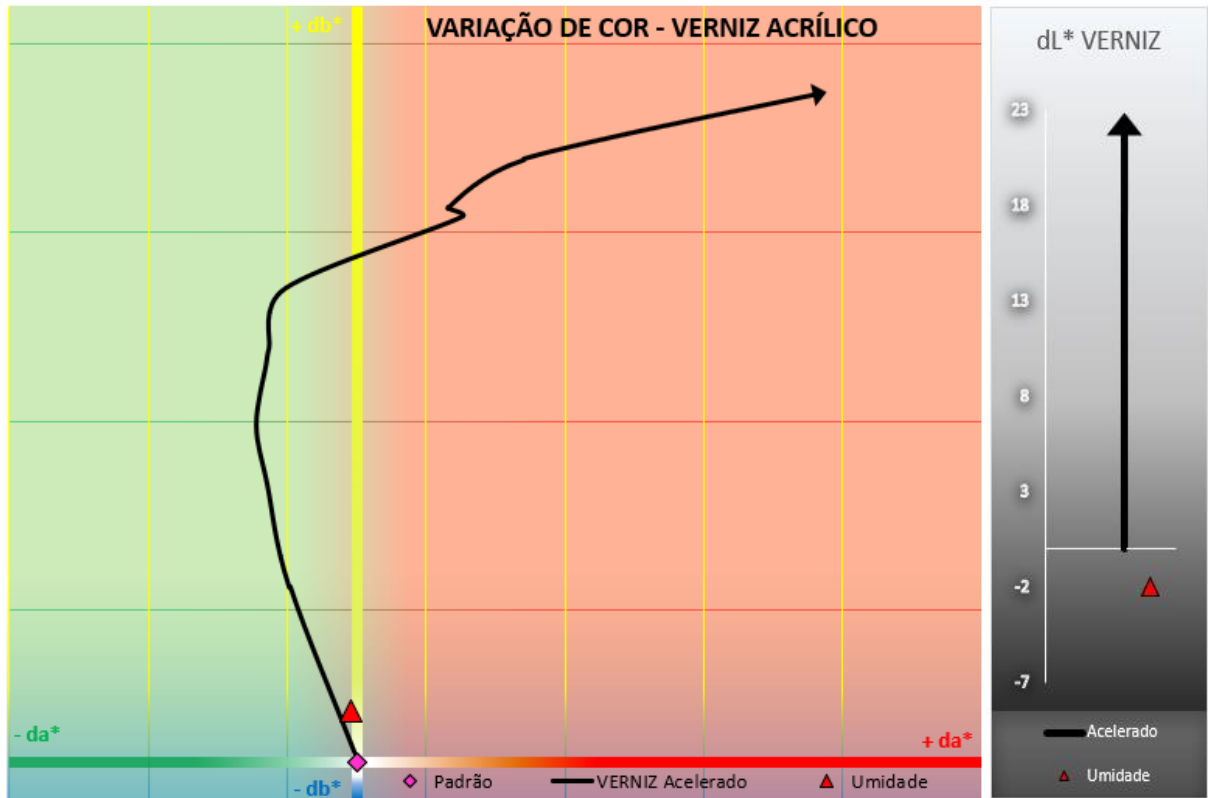


Figura 24 - Variação dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com verniz acrílico.

A magnitude da variação dos parâmetros a^* e b^* nos mostra a mudança de cor em relação ao padrão, que é a cor inicial da tinta. Apesar dos revestimentos de PU e esmalte sintético apresentarem comportamentos parecidos, a magnitude destas mudanças não é aproximada. Pode-se observar, na Figura 25, que o PU tem variações significativamente menores que o esmalte sintético. Também, de forma diferente, observa-se que a tinta epóxi tem a maior variação de cor das três. É possível perceber que o efeito da umidade na variação de cor dos revestimentos não deve ser subestimado, principalmente para os revestimentos de PU e esmalte sintético. Quanto ao escurecimento das amostras (dL^*), as amostras revestidas de epóxi escurecem significativamente mais que o PU e o esmalte sintético.

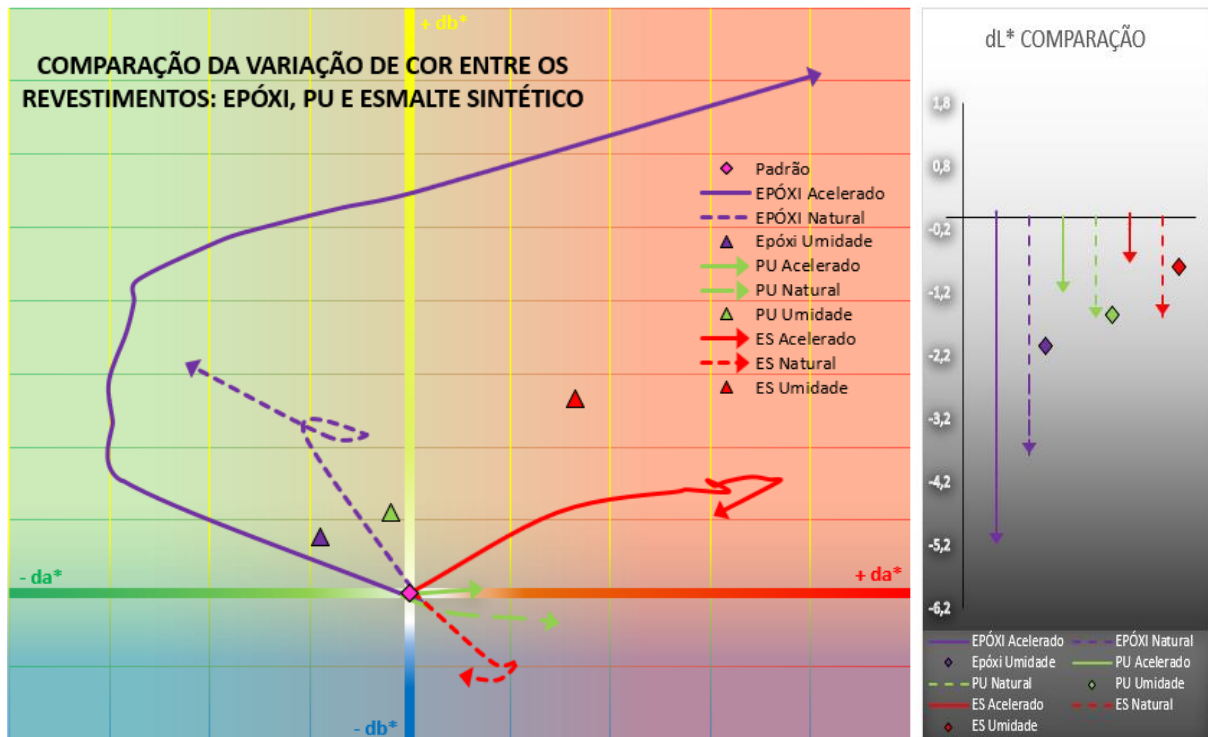


Figura 25 – Comparação das variações dos parâmetros a^* , b^* e L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Esmalte Sintético, Epóxi e PU.

Para manter a clareza e as proporções das curvas de variações de cor dos revestimentos de PU, epóxi e esmalte sintético, a comparação com o revestimento de verniz acrílico é feita em separado, pois este possui uma magnitude muito maior de variação (Figura 26). O revestimento de verniz acrílico apresenta um comportamento semelhante ao do epóxi, porém com maior intensidade, esverdeando mais e posteriormente avermelhando mais. Também, pode-se comparar o parâmetro L^* , que mostra que além de ter clareado, o revestimento de verniz acrílico varia este parâmetro de maneira mais intensa que os outros revestimentos (Figura 27). É importante ressaltar que a variação de cor do verniz acrílico ocorreu na metade do tempo dos outros revestimentos, tendo sido ensaiado apenas 1080 h.

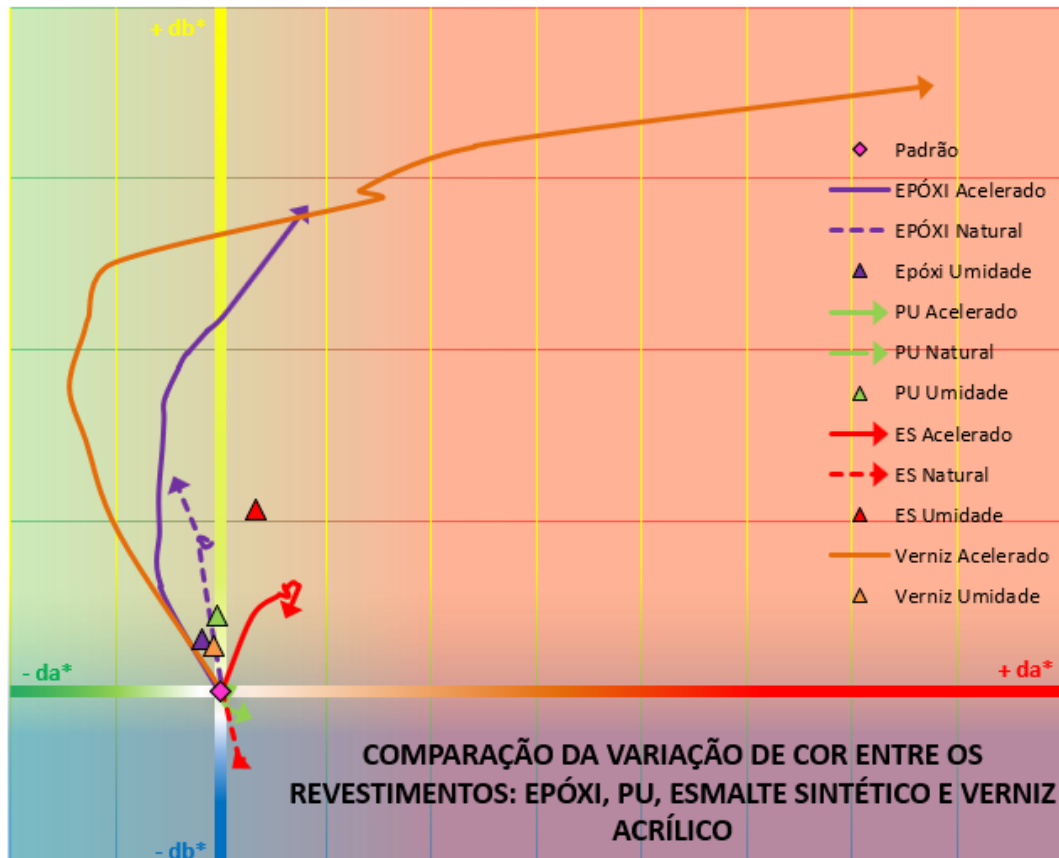


Figura 26 - Comparação das variações dos parâmetros a^* e b^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Esmalte Sintético, Epóxi, PU e Verniz Acrílico.

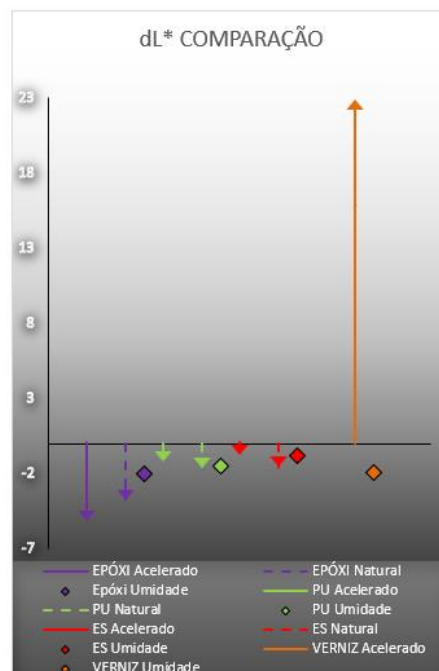


Figura 27 - Comparação da variação do parâmetro L^* do espaço de cor CIELab, ao longo do tempo, para os ensaios de degradação acelerada, degradação natural e degradação em câmara úmida para corpos de prova revestidos com tinta de Esmalte Sintético, Epóxi, PU e Verniz Acrílico.

Em relação ao brilho, as variações são mostradas na Figura 28. A comparação entre os quatro revestimentos é feita, em relação ao brilho, tanto em degradação natural quanto na acelerada.

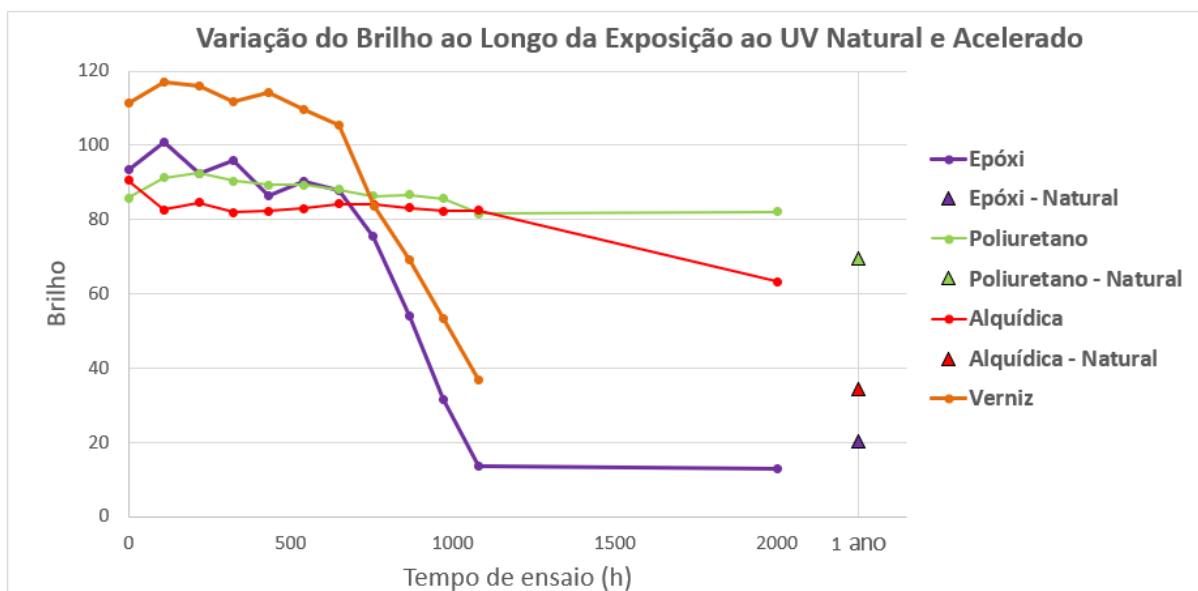


Figura 28 – Variação do brilho das amostras degradadas ao longo de um ano na forma natural e 2000 h na câmara acelerada de UV.

De acordo com os resultados obtidos, pode-se afirmar que o epóxi foi o revestimento com maior perda de brilho, seguido pelo verniz e pelo esmalte sintético (alquídic), respectivamente. O poliuretano foi o revestimento com menos perdas de brilho ao longo dos envelhecimentos acelerado e natural. Na Figura 2 é apresentado o principal causador desta mudança, com o detalhamento do desgaste da região polimérica e exposição de partículas do pigmento. Estas partículas dispersam os raios de luz em diversas direções e diminuem o resultado percebido como brilho.

5.3. FTIR

Com o objetivo de identificar as razões físico-químicas das mudanças observadas durante a degradação dos revestimentos, foram realizados três ensaios de FTIR: 0 h de degradação, 1080 h de degradação acelerada e 2000 h de degradação acelerada. Materiais naturais, como a madeira, sofrem em alguns casos uma degradação significativa sob UV (Cogulet, Blanchet, & Landry, 2016).

O espectro da tinta epóxi (Figura 29) apresenta um aumento na intensidade da larga banda na região entre 3100-3600 cm^{-1} , referente à ligação O-H. Também se observa uma diminuição de intensidade no pico de 1729 cm^{-1} , referente ao grupo carbonil (C=O). As bandas de 3057, 3036, 1607, 1509 e 829 cm^{-1} mostram a presença de anéis benzênicos na composição. As bandas de 1295, 1246, 1181 e 1118 cm^{-1} são referentes aos grupos éster e éter com ligação C-O, que apresentam uma diminuição com a degradação. Há indício que ocorra a reação

detalhada no Esquema 3, causando aumento na banda O-H e diminuição nas bandas de C=O e C-O.

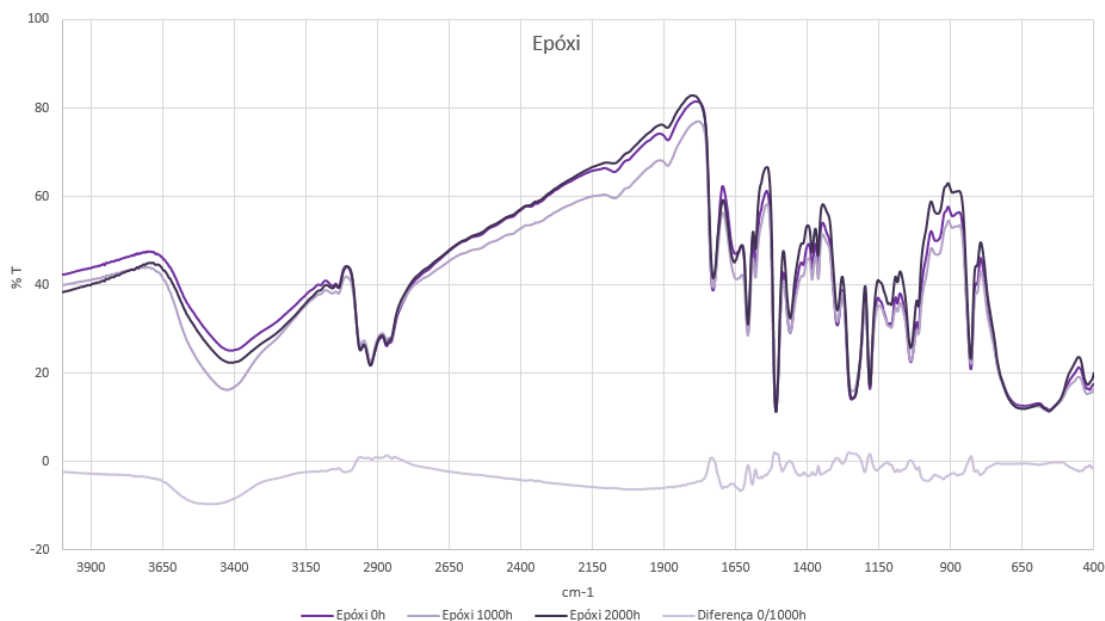


Figura 29 – Espectros de FTIR para as amostras de epóxi não degradadas e degradadas de forma acelerada em 1080 h e 2000 h.

O esmalte sintético apresenta algumas mudanças características encontradas na literatura. Na Figura 30 é apresentado o espectro de FTIR do esmalte sintético não degradado e degradado em 1080 h e 2000 h de forma acelerada. Há uma perda de intensidade nas regiões de C=O e C-O (1728 e 1262 cm^{-1}), com uma absorção realçada na região do grupo carbonil (1728 cm^{-1}). Entretanto, não se observa um aumento na intensidade na região de O-H (3436 cm^{-1}), conforme relatado na literatura, mas sim, uma diminuição da absorbância local. Os grupos metileno (CH_2) são susceptíveis a perder hidrogênios, principalmente quando próximos a ligações duplas (S.M. Cambier, 2014).

Verificando os picos de 2918 , 2859 e 1460 cm^{-1} , percebemos uma diminuição de intensidade nos dois primeiros pela perda deste tipo de ligação. Porém, em 1460 cm^{-1} , pico relacionado aos grupos metileno em regiões saturadas, não se percebe variações significativas. Isto é devido ao fato de que o hidrogênio é muito menos reativo nestas regiões. Na região de 1050 - 1200 cm^{-1} , existe a possibilidade da presença de BaSO_4 (comumente utilizado em tintas como carga de coloração branca), com três bandas fortes de absorção em 1166 , 1121 e 1070 cm^{-1} . Esta região apresenta uma diminuição de intensidade, evidenciando uma perda de brilho (F.X. Perrin, 2000) (Giulia Ghenoa, 2016). Segundo a FISPQ do produto, existem quantidades significativas de sais organometálicos de chumbo e cobalto (naftenatos e octoatos), que são utilizados como secantes da tinta. De acordo com o espectro, não há anéis benzênicos na estrutura. Segundo Fazenda, quando as ligações cruzadas são compostas por cadeias alifáticas, a resistência à intempérie é excelente (Fazenda, 2005).

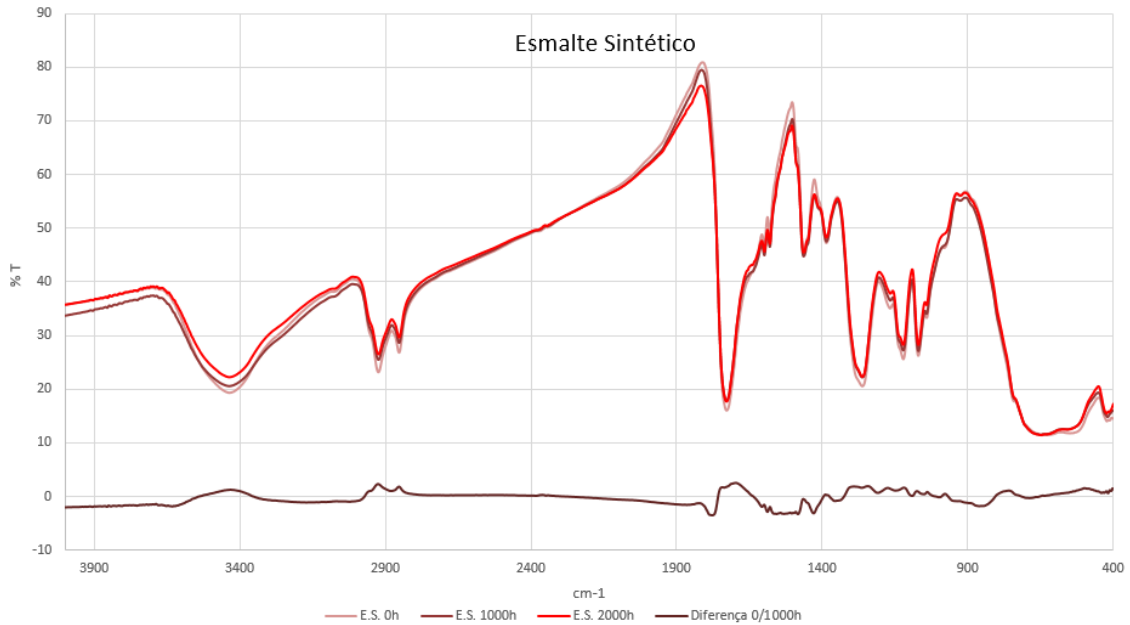


Figura 30 - Espectros de FTIR para as amostras de esmalte sintético não degradadas e degradadas de forma acelerada em 1080 h e 2000 h.

O revestimento de PU tem as análises de FTIR apresentadas na Figura 31. É possível perceber uma diminuição de intensidade significativa na região de 3434 cm⁻¹ referente à ligação N-H. Este comportamento tem um mecanismo proposto e apresentado no Esquema 17 (X.F. Yang, 2001). Em 1638 cm⁻¹, pico referente à ligação C=O da ureia, nota-se que uma banda inicialmente presente perde sua intensidade significativamente ao longo da degradação (C. Rouillon, 2016) (Thien Vuong Nguyen, 2016).



Figura 31 - Espectros de FTIR para as amostras de PU não degradadas e degradadas de forma acelerada em 1080 h e 2000 h.

5.4. DSC

As análises de DSC são apresentadas nas Figuras 32, 33 e 34, para os revestimentos de Epóxi, Esmalte Sintético e PU, respectivamente. É possível observar comportamentos comuns em todos os resultados obtidos. Primeiramente, quando não degradadas (0h), as tintas apresentam uma variação de linha de base, onde encontramos a Tg. Entretanto, para os ensaios das tintas já degradadas (2000 h e Natural) há um pico endotérmico concomitante à Tg. Para esclarecer a natureza deste fenômeno, o ensaio para as amostras degradadas de forma natural foi realizado com duas corridas. Desta forma, foi possível concluir que o pico endotérmico é devido à relaxação de segmentos da cadeia, e não está presente na segunda corrida (Camargo, 2002).

Portanto, é possível estimar a Tg novamente, uma vez que o pico endotérmico sobrepunha a variação da linha de base. Em todos os casos, a Tg aumentou após a degradação ocorrer, diferentemente do relatado para o compósito poliuretano/epóxi/fibra de vidro (Alexandre S. R., 2016). Em alguns dos ensaios, observa-se um pequeno pico exotérmico próximo aos 200° C. Este fenômeno pode ser atribuído à reação de cura das resinas e a uma nova formação de *cross-linking* após a quebra de partes das cadeias. É importante salientar que tanto para o Esmalte Sintético quanto para o PU, o pico endotérmico relacionado à relaxação dos segmentos da cadeia é maior para as amostras expostas de forma natural e que para o epóxi o ensaio acelerado traz maior efeito.

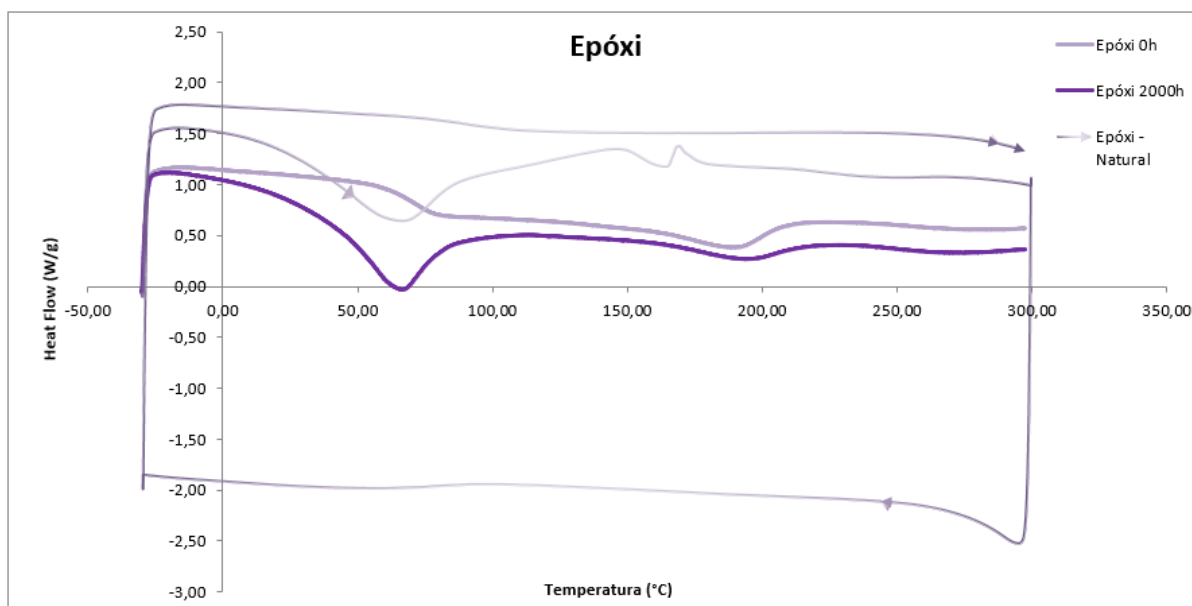


Figura 32 - Ensaios de DSC para as amostras de epóxi não degradada e degradada de forma acelerada em 2000 h e degradada de forma natural por 1 ano.

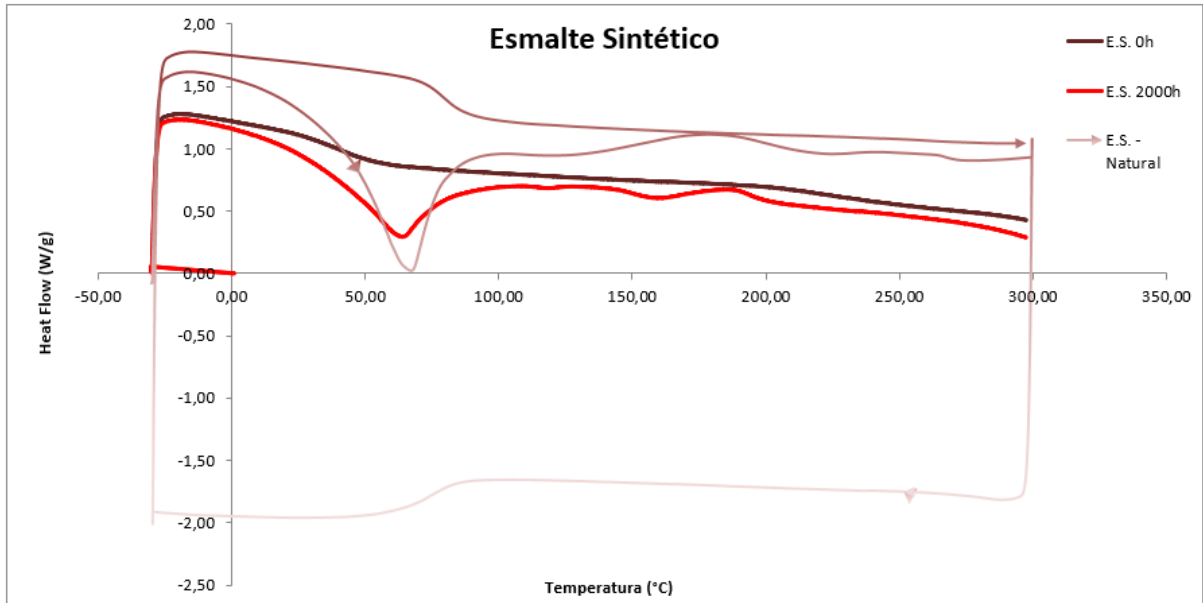


Figura 33 - Ensaio de DSC para as amostras de esmalte sintético não degradada e degradada de forma acelerada em 2000 h e degradada de forma natural por 1 ano.

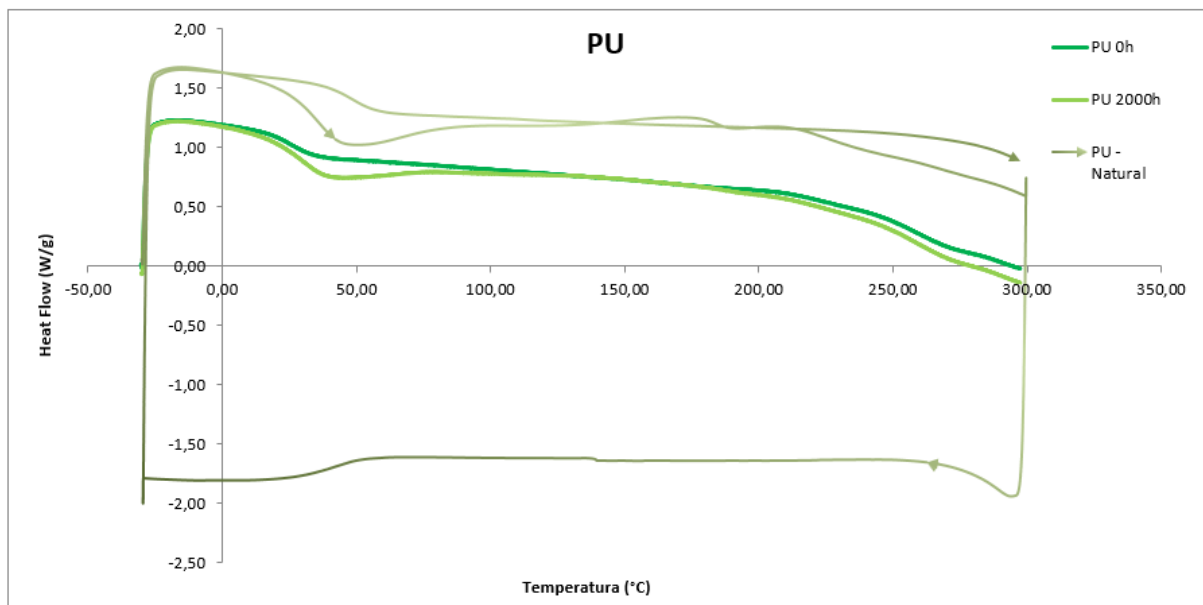


Figura 34 - Ensaio de DSC para as amostras de PU não degradada e degradada de forma acelerada em 2000 h e degradada de forma natural por 1 ano.

5.5. MEV e EDS

A análise morfológica, realizada por MEV, apresenta as mudanças ocorridas ao longo da degradação na superfície de cada revestimento. Para a tinta epóxi, podemos observar na Figura 35 que existem poucas irregularidades. O que pode ser visto são regiões mais escuras (pequenos círculos pretos) que são referentes a pequenas bolhas formadas e eclodidas durante o processo de cura. Após 2000 h de degradação artificial e acelerada, podemos observar na

Figura 36 um grande aumento nas manchas pretas da superfície. Esta mudança é devida ao estouro e abertura de diversas microbolhas que inicialmente estavam com sua película superior exposta ao meio e, portanto, mais facilmente degradadas por sua baixa espessura. Também, na Figura 38, é apresentada esta superfície com um maior aumento e possibilidade de uma melhor observação dos orifícios formados. A superfície da tinta epóxi degradada de forma natural apresenta uma mudança mais significativa, sugerindo que o intemperismo natural foi mais agressivo que o acelerado. Na Figura 37 é apresentada esta superfície, que claramente está desgastada e com muitas marcas de descamação. Pode-se perceber uma grande irregularidade de níveis e regiões mais “altas” e regiões mais profundas. Na Figura 37 e na Figura 38 vemos uma cavidade mais profunda, onde a degradação causou uma fissura de maior magnitude. Na Figura 36 é mostrado um maior aumento da degradação causada pela exposição acelerada, e podemos comparar com aquela apresentada na Figura 37, que mostra o efeito da degradação natural.

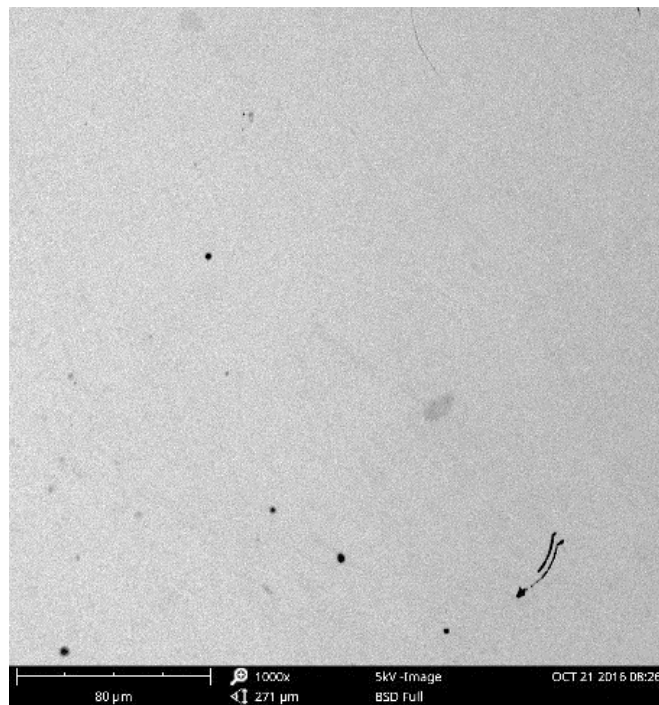


Figura 35 – Imagem de MEV para o revestimento Epóxi não degradado.

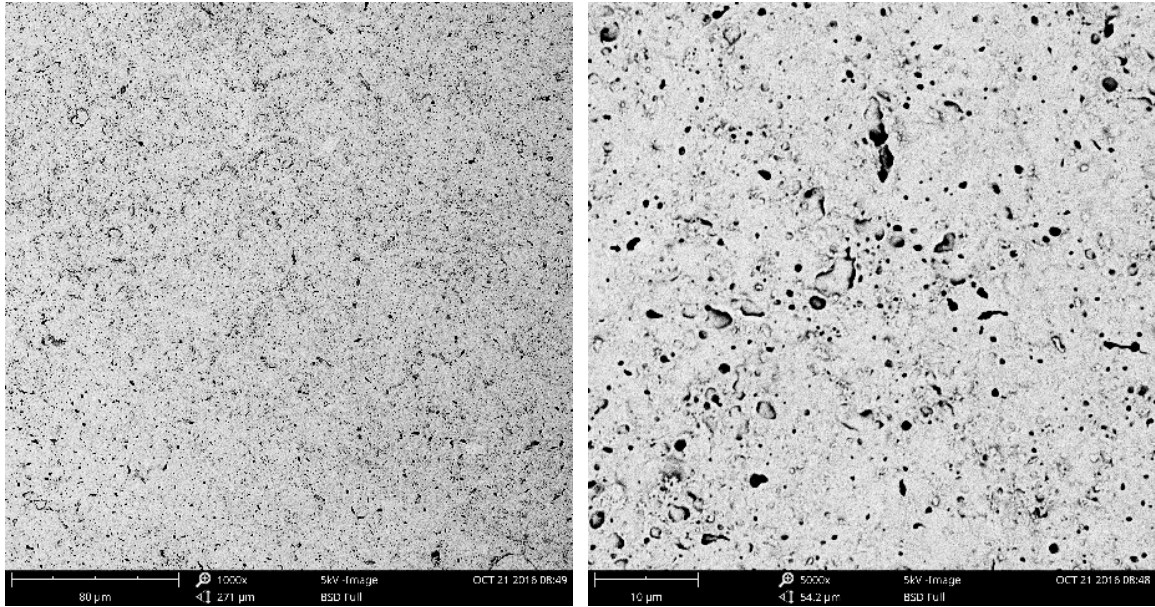


Figura 36 - Imagens de MEV para o revestimento Epóxi degradado de forma acelerada em UVA por 2000 h.

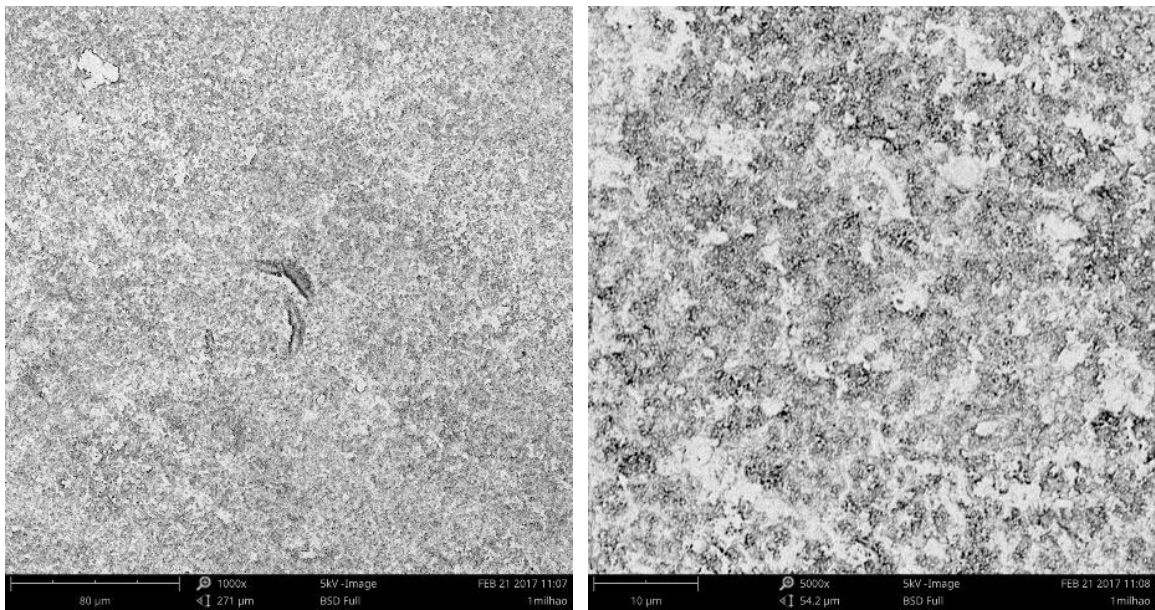


Figura 37 - Imagens de MEV para o revestimento Epóxi degradado naturalmente por 1 ano.

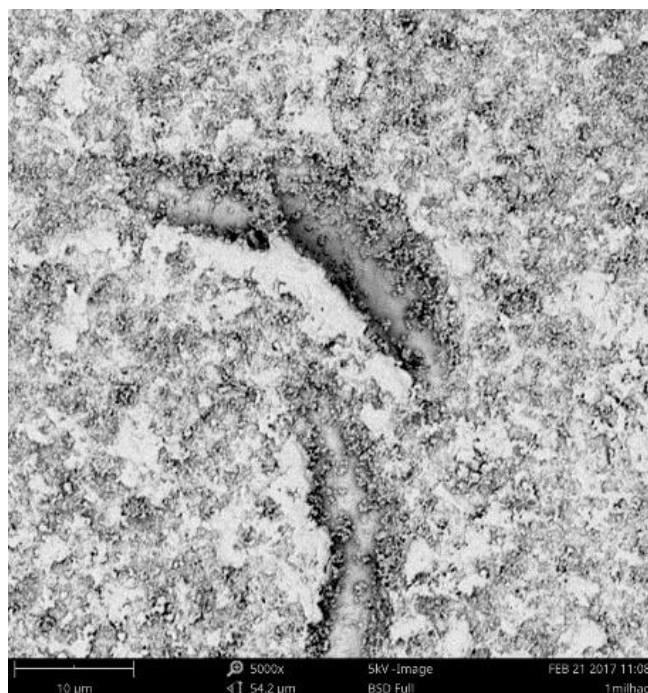


Figura 38 - Imagem de MEV para o revestimento Epóxi degradado naturalmente por 1 ano, evidenciando um local de maior descamação.

O revestimento de esmalte sintético não apresenta características morfológicas marcantes enquanto não degradado, somente algumas regiões mais escuras com manchas acinzentadas. Na Figura 39 é mostrado com diferentes aumentos, a superfície não degradada da tinta alquídica. O processo de degradação natural e acelerado se assemelha com o revestimento epóxi, entretanto, as características aparecem com um grau menos elevado (Rosu, Cascaval, & Rosu, 2006). Na Figura 40, com 2000 h de degradação acelerada, podemos observar o surgimento de pontos pretos dispersos na superfície, como pontos de degradação localizados. Já na degradação natural, apresentada na Figura 41, vemos uma leve descamação (Razin, Yari, & Ramezanzadeh, 2015). Não é tão profundo e evidente quanto o revestimento epóxi, mas pode-se perceber que o efeito é semelhante.

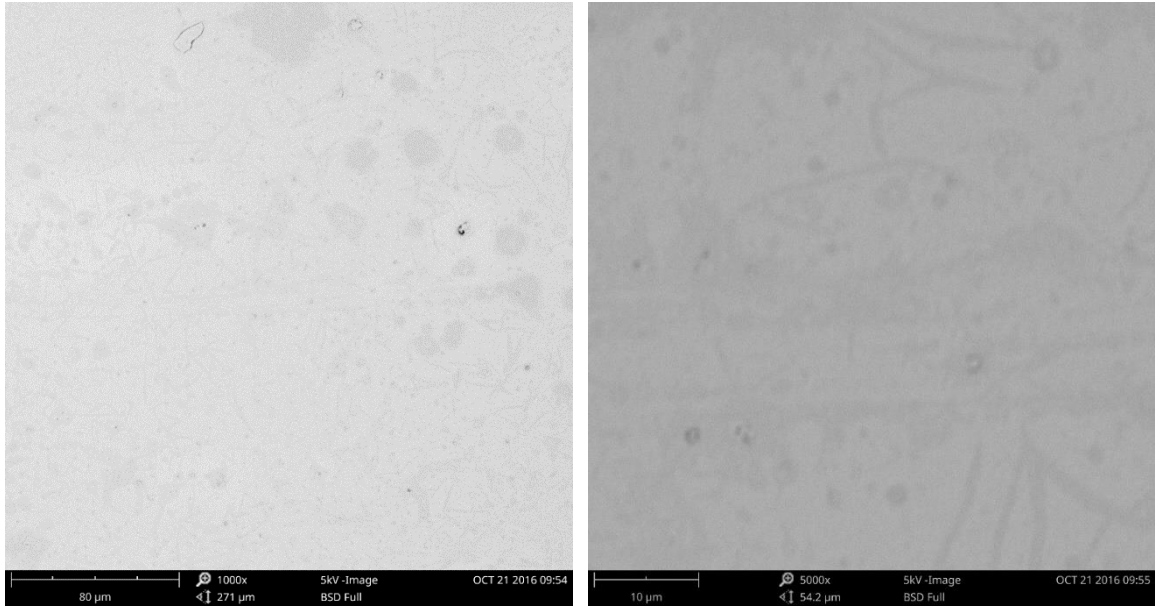


Figura 39 - Imagens de MEV para o revestimento Alquídicó não degradado.

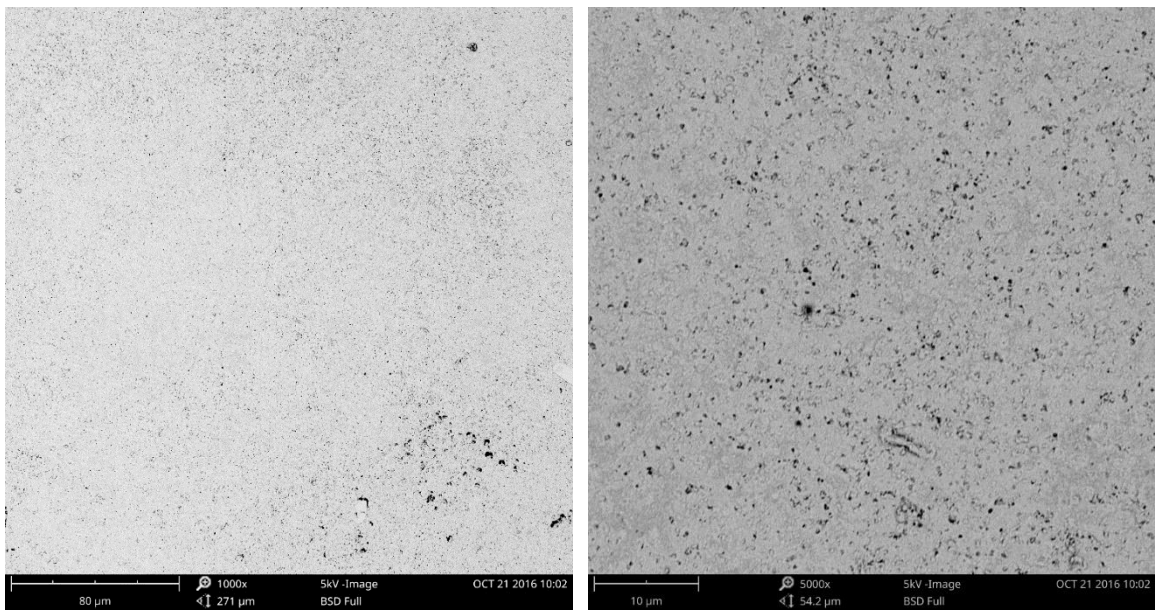


Figura 40 - Imagens de MEV para o revestimento Alquídicó degradado de forma acelerada por 2000 h.

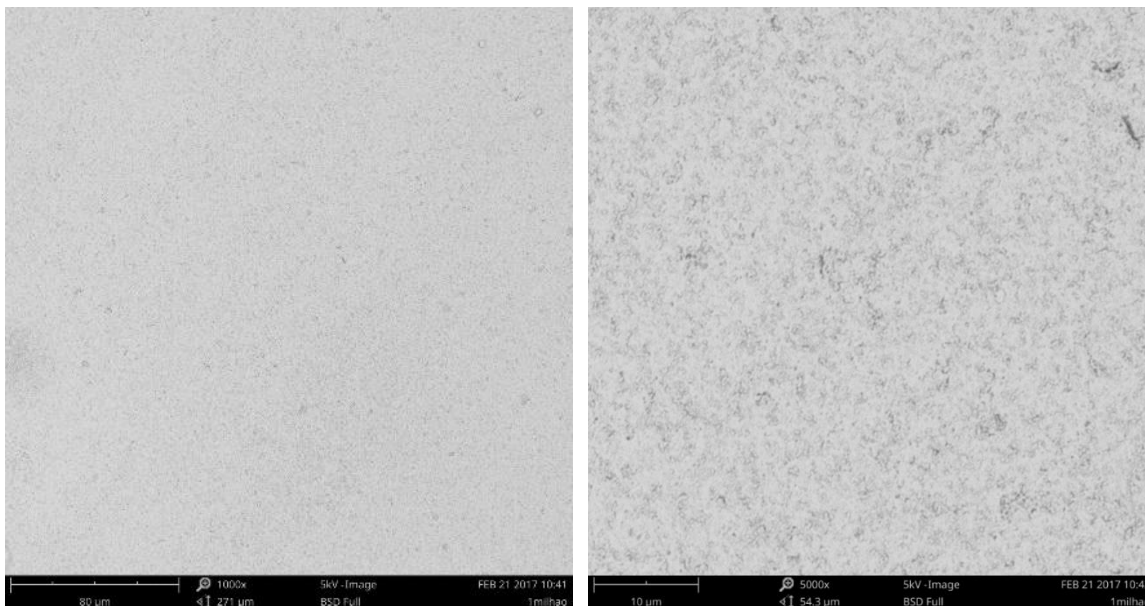


Figura 41 - Imagens de MEV para o revestimento Alquídico degradado naturalmente por 1 ano.

Para o revestimento de poliuretano, podemos observar que as imagens de MEV não evidenciam mudanças aparentes para a amostra degradada de forma acelerada (Figura 43) quando comparada com a não degradada (Figura 42). Entretanto, na degradação natural (Figura 44) observamos o surgimento de pontos escuros, indicando uma forma pontual e mais profunda de degradação.

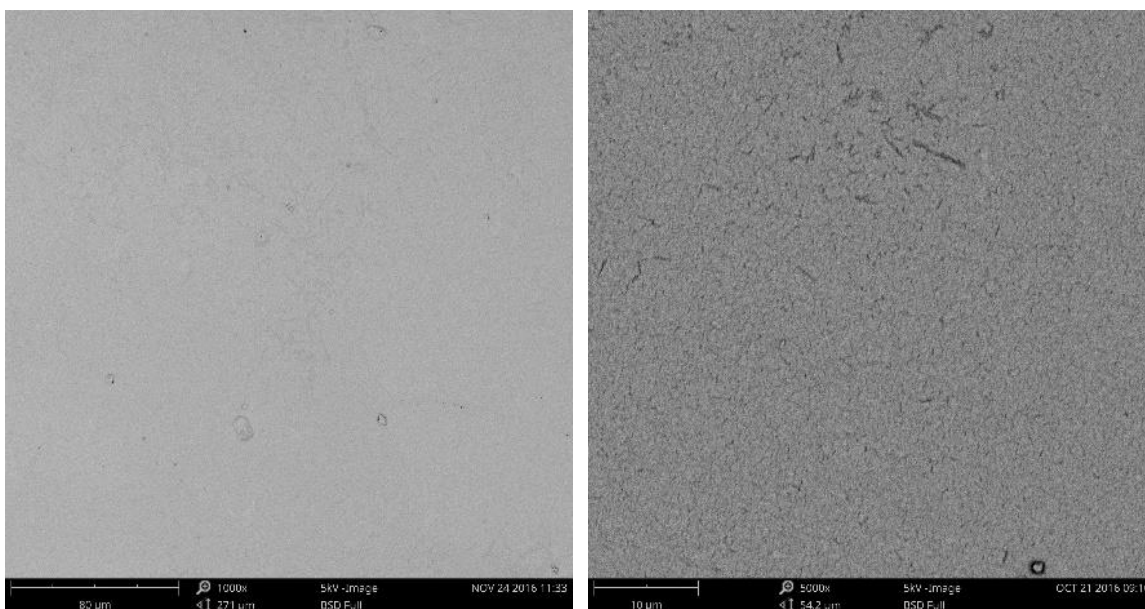


Figura 42 - Imagens de MEV para o revestimento poliuretânico não degradado.

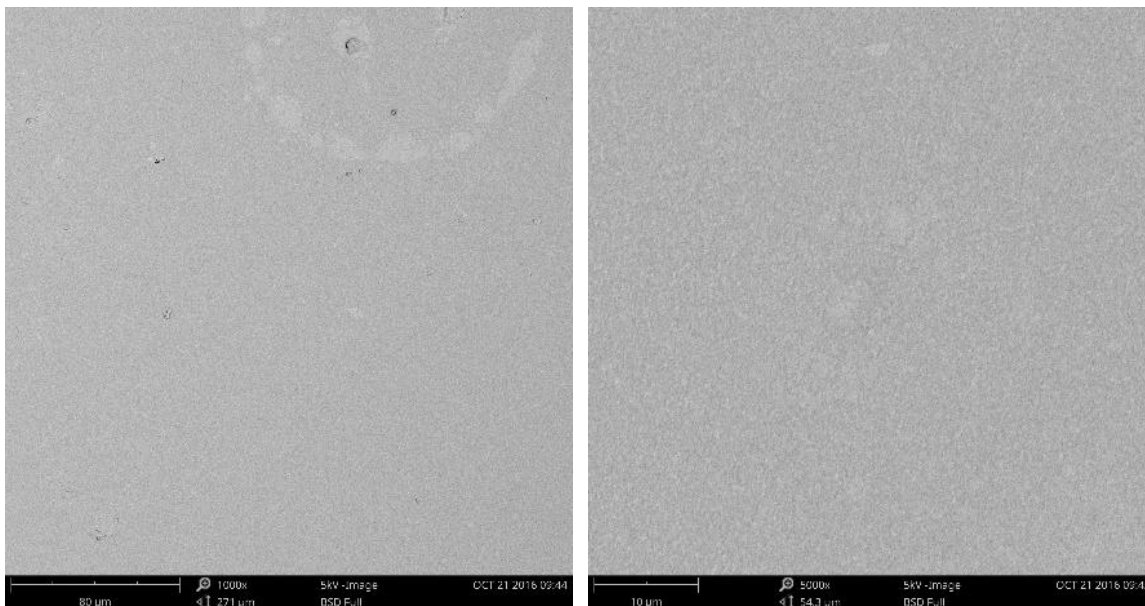


Figura 43 - Imagens de MEV para o revestimento poliuretânico degradado de forma acelerada por 2000 h.

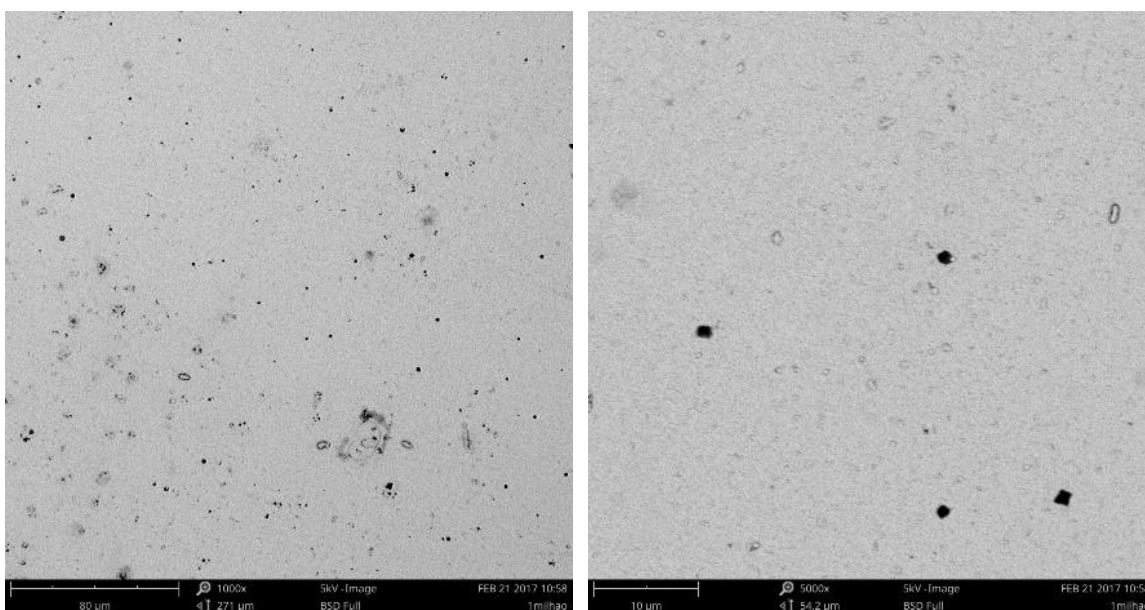


Figura 44 - Imagens de MEV para o revestimento poliuretânico degradado naturalmente por 1 ano.

Ao longo da degradação, os revestimentos apresentam uma modificação na sua composição superficial (Yao Peng, 2014). Se considerarmos a superfície da tinta em termos de carbono (base das cadeias), oxigênio (oxidações e pigmento) e titânio (pigmento), pode-se perceber na Figura 45 que há uma tendência. As três tintas ensaiadas apresentam o mesmo comportamento, com uma diminuição de carbono e aumento de oxigênio e titânio. Isto é uma evidência de degradação, considerando o efeito de engizamento (Figura 1), com a quebra das cadeias e também com as reações de oxidação, iniciadas pela radiação UV.

Utilizando a área total mostrada por um aumento de 1000 x, uma análise de EDS foi realizada para se quantificar a composição da superfície em termos de carbono, oxigênio e

titânio. O objetivo desta quantificação é de demonstrar que houve degradação da superfície, iniciada pelo processo de oxidação fotoiniciada.

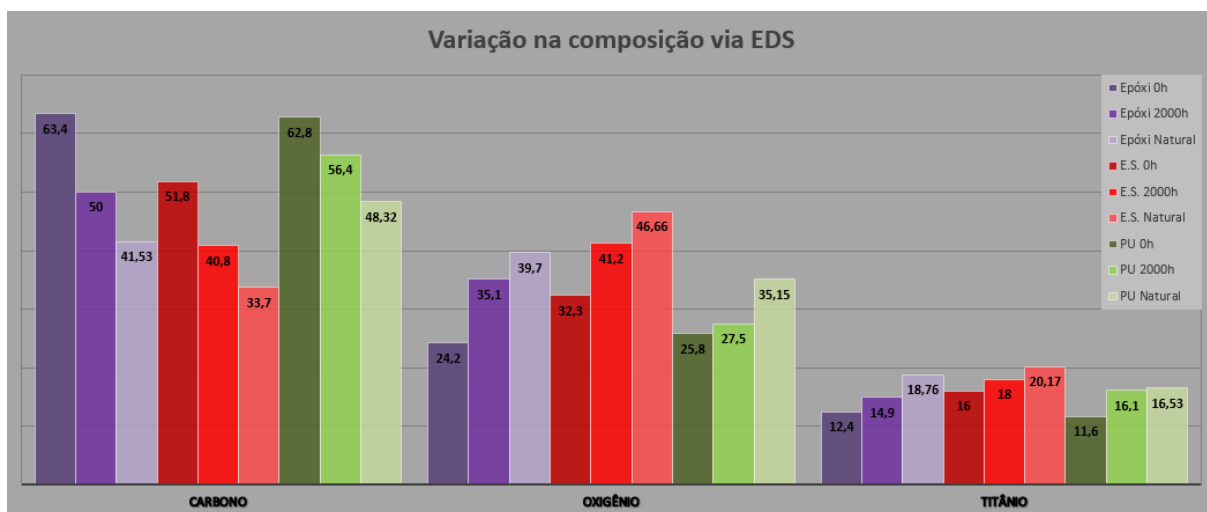


Figura 45 - Ensaio de EDS das amostras de PU, esmalte sintético e epóxi dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 2000 h, de forma natural durante um ano e amostras não degradadas (0 h).

Considerando os resultados obtidos no ensaio de EDS, pode-se afirmar que para os revestimentos estudados houve maior degradação em um ano de exposição natural do que em 2000 h de exposição acelerada em UVA-340.

5.6. Impacto

Os ensaios de impacto das amostras degradadas demonstram dois tipos de comportamento: 1) um aumento da energia necessária para romper o filme após o processo de degradação; 2) uma diminuição da energia necessária para romper o filme. Como se pode observar na Figura 46, os revestimentos de PU e esmalte sintético apresentam o caso 1 e o epóxi o caso 2. Estudos apontam que há um aumento da microdureza dos filmes alquídicos com a exposição ao UV, o que pode ajudar no recebimento do impacto, considerando que a dureza aumentada existirá principalmente na camada mais superficial (F. X. Perrin, 2001) (M. Irigoyen P. B., 2001). Há também relatos de que a tensão de escoamento do PU tem um leve aumento após exposição ao UV (Hesham Tuwair, 2016). Para o revestimento de PU a exposição natural afeta o revestimento com maior intensidade do que a exposição acelerada e para o Esmalte Sintético a degradação natural causa o mesmo efeito do que 2000 h de degradação acelerada. O revestimento de Epóxi reage às interações de forma contrária, perdendo a capacidade de resistir ao impacto com a degradação. Isto pode ser devido ao fato de a superfície do revestimento Epóxi ter sofrido descamações e ter um claro aumento na sua rugosidade superficial. Estas pequenas fendas são resultado da quebra de diversas cadeias e este efeito impede com que a elasticidade da cadeia seja tão eficiente quanto inicialmente.

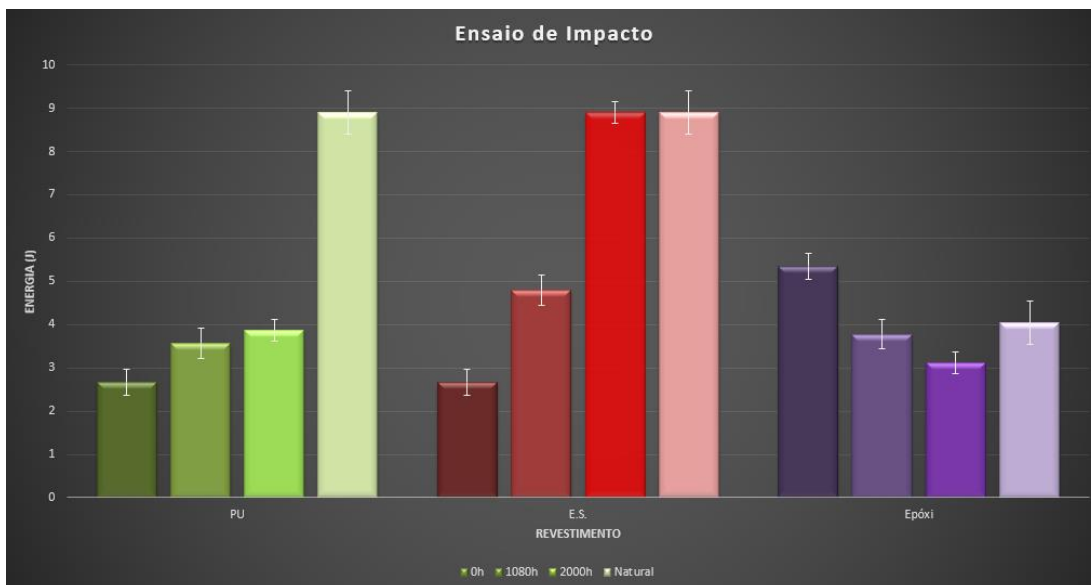


Figura 46 – Ensaio de impacto das amostras de PU, esmalte sintético e epóxi dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 1080 h e 2000 h, de forma natural durante um ano e amostras não degradadas (0 h).

5.7. Rugosidade

Quanto à rugosidade superficial, os revestimentos ensaiados apresentaram o mesmo comportamento, com um leve aumento na sua rugosidade superficial. Entretanto, há uma diferença na variação da exposição natural para a acelerada. Para os revestimentos PU e Epóxi, a exposição natural tem um efeito mais lento do que na câmara acelerada. Há um aumento maior na rugosidade para 2000 h de exposição intensiva do que em um ano no exterior. O esmalte sintético tem uma maior variação com a exposição exterior. Na Figura 47 é comparada a variação de rugosidade para os revestimentos ao longo da degradação.

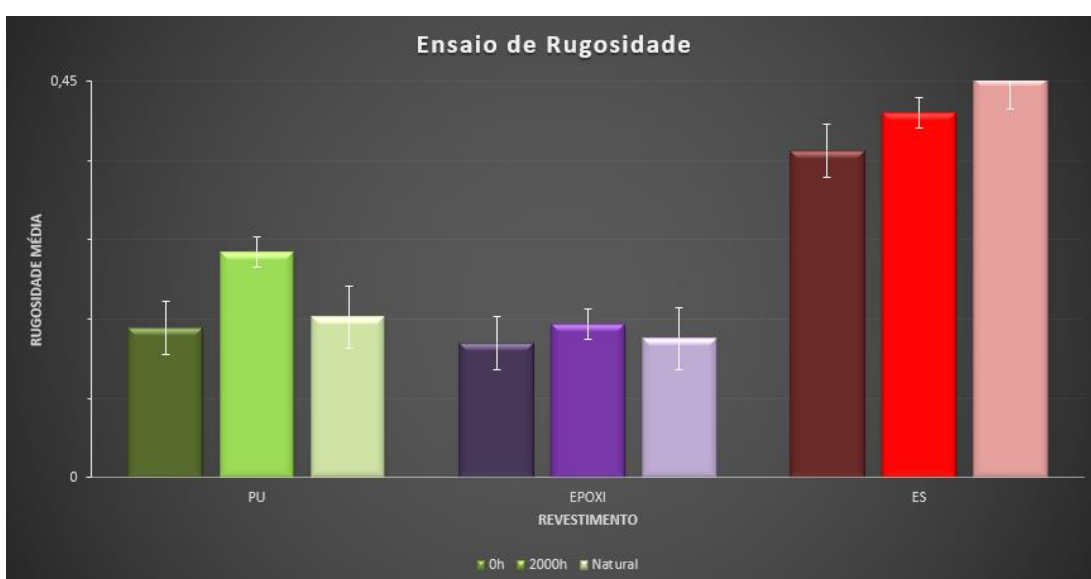


Figura 47 - Ensaio de rugosidade das amostras de PU, esmalte sintético e epóxi dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 2000 h, de forma natural durante um ano e amostras não degradadas (0 h).

5.8. Flexibilidade em Mandril Cônico

A flexibilidade dos revestimentos foi testada ao final das primeiras 1080 h de degradação acelerada. Este tempo foi o suficiente para levar os filmes ao mínimo grau de alongamento, tendo grandes diminuições para os revestimentos de PU e Epóxi. O filme de esmalte sintético já não apresentou boas condições de alongamento enquanto não degradado, e continuou com este comportamento ao fim do ensaio. Na Figura 48 são apresentados os resultados deste ensaio. Há evidências de que a exposição prolongada à radiação diminui a resistência dos filmes à fratura (Cevdet Kaynak, 2016) .

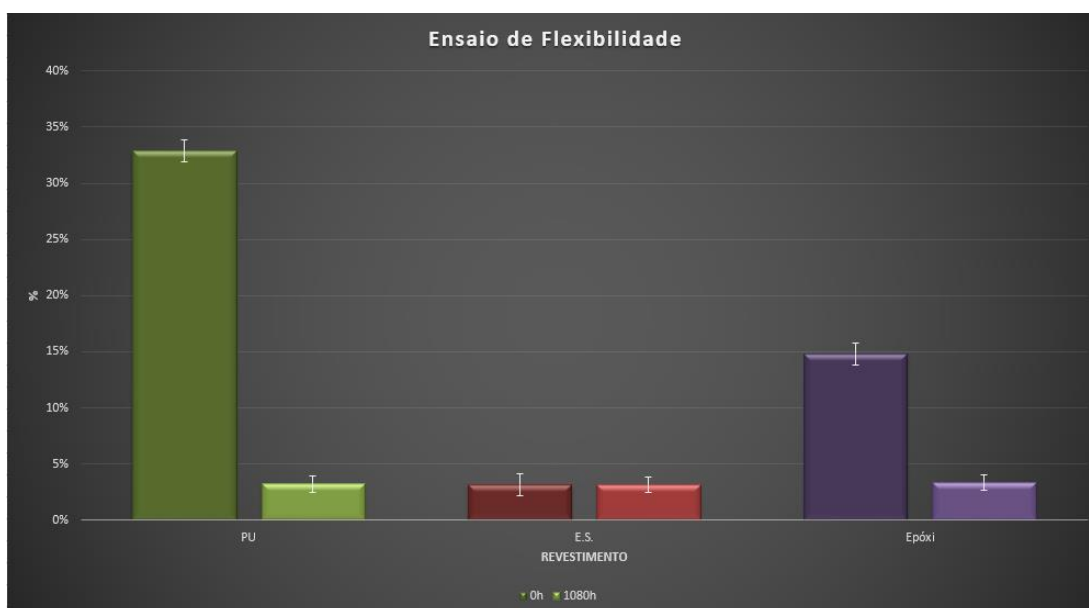


Figura 48 - Ensaio de flexibilidade em mandril cônico das amostras de PU, esmalte sintético e epóxi dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 1080 h e amostras não degradadas (0 h)

5.9. Aderência *Pull-off*

Os revestimentos apresentaram comportamentos iniciais distintos quando comparados entre si. O epóxi apresentou a maior aderência, seguida do PU e por último o esmalte sintético (Figura 49). Ao longo de 2000 h de degradação acelerada, o comportamento dos revestimentos quanto a sua aderência é distinto. Enquanto que o revestimento epóxi diminui sua aderência, o esmalte sintético aumenta e o PU se mantém no mesmo nível.

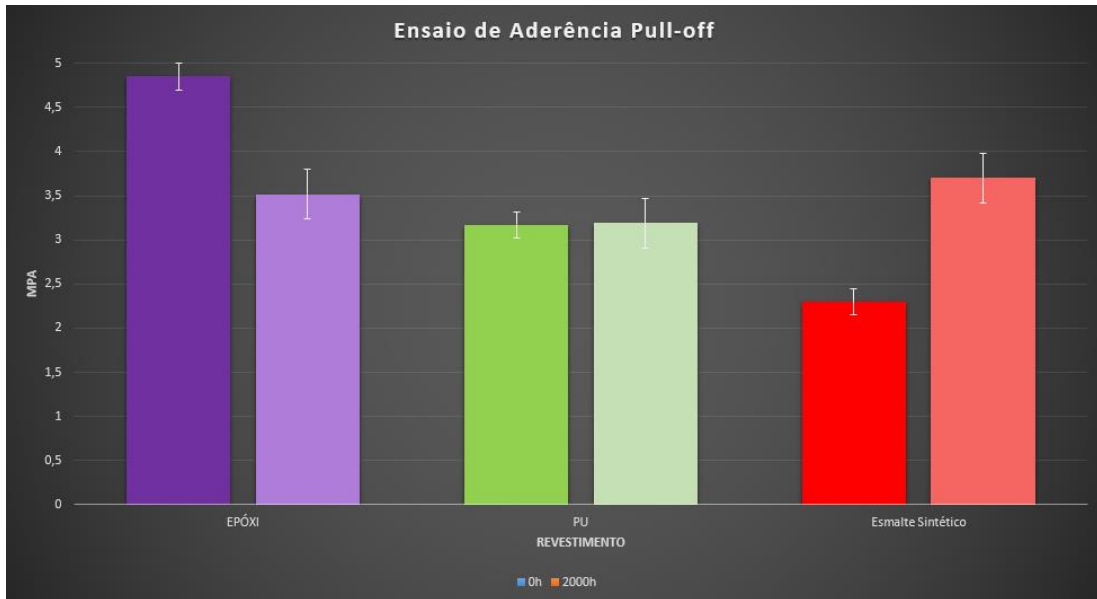


Figura 49 - Ensaio de aderência *pull-off* das amostras de epóxi, PU e esmalte sintético dos corpos de prova degradados de forma acelerada em 2000 h e amostras não degradadas (0 h).

5.10. Microscopia Óptica

As imagens de microscopia óptica indicaram algumas características marcantes nos revestimentos estudados. Com o aumento apresentado nas Figuras 50 à 54 com a barra de referência representando 100 μm pode-se identificar as diferenças na superfície de cada revestimento. Na Figura 50 é mostrada a superfície de um corpo de prova revestido com epóxi, degradado ao longo de 648 h na câmara de intempéries aceleradas com UVA e umidade. O aumento de manchas e pontos escuros evidenciam o processo de degradação desta superfície.

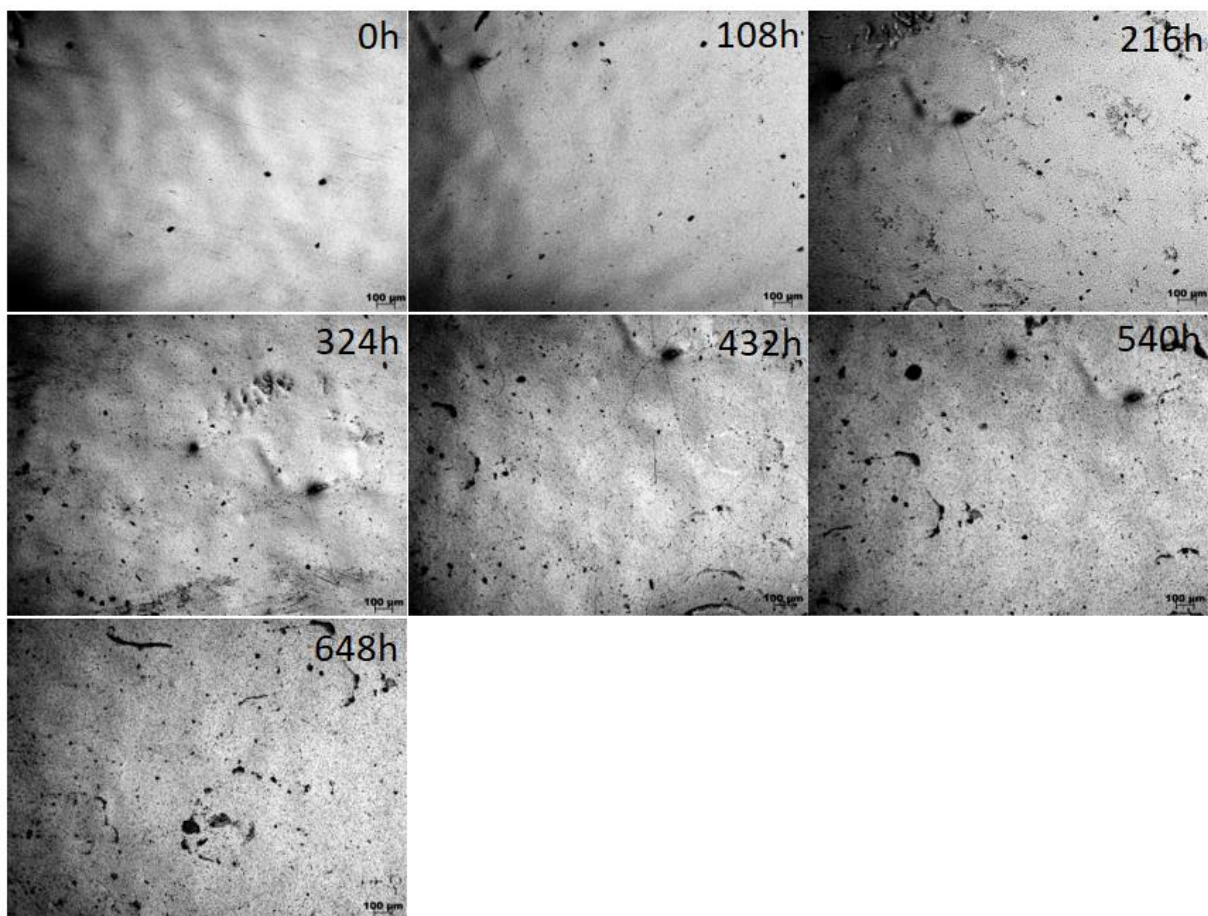


Figura 50 – Imagens de microscopia óptica da superfície de epóxi ao longo das primeiras 648 h de degradação acelerada.

O PU apresenta um efeito semelhante, entretanto as manchas e pontos escuros que surgem até 756 h de degradação parecem ser maiores e com formatos mais bem definidos, como mostrado na Figura 51. Esta característica não demonstrou causar mudanças significativas na variação de cor do PU, e, embora aparente ser mais severa que o ocorrido no epóxi, as consequências não foram percebidas nas análises posteriores de espectrofotometria.

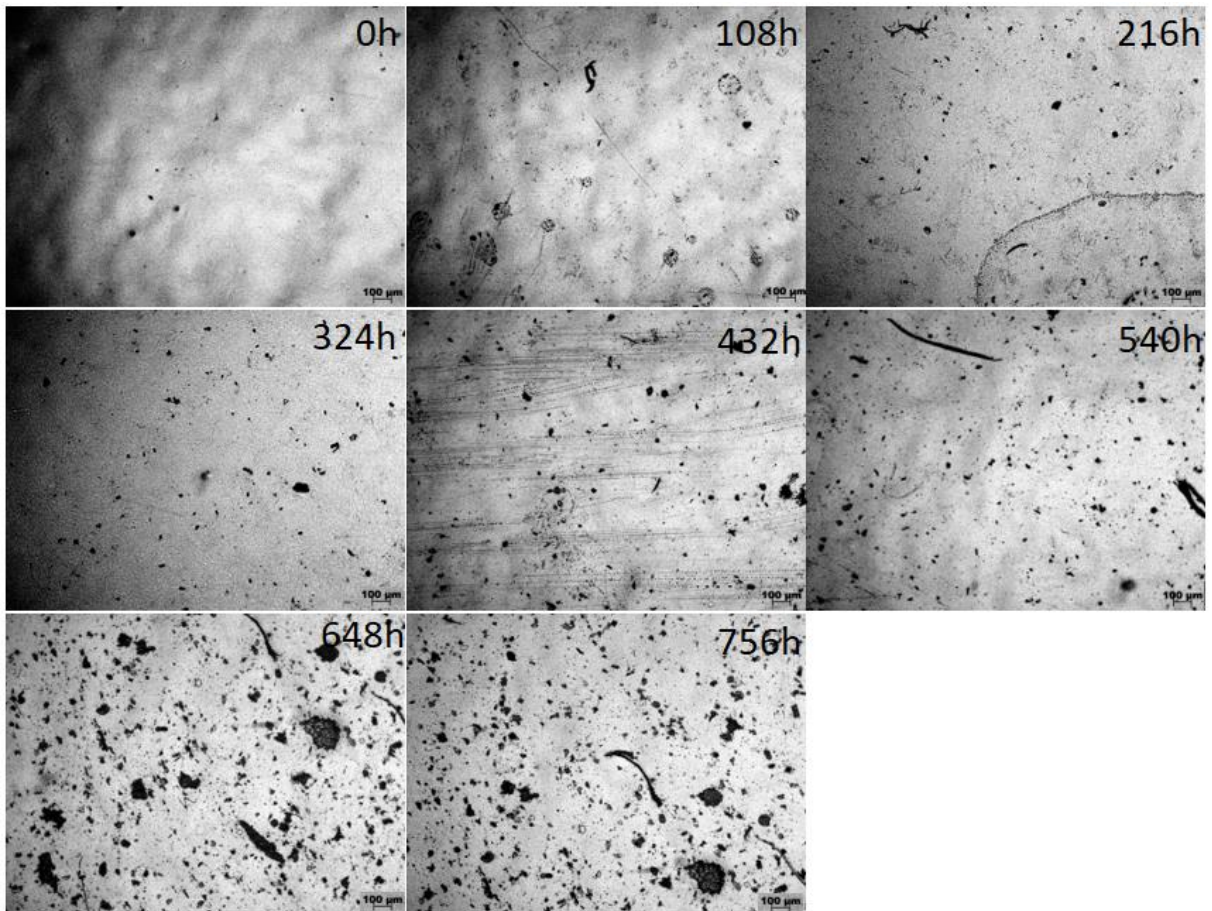


Figura 51 – Imagens de microscopia óptica da superfície de PU ao longo das primeiras 756 h de degradação acelerada.

Para o esmalte sintético não há grandes evidências visuais de degradação, porém, existem características marcantes. Na região superior do corpo de prova, próxima de onde há o furo de ancoragem da peça, o revestimento apresenta uma superfície com o efeito severo de casca de laranja. Já na parte inferior da peça, onde há uma maior espessura devido ao método de pintura (*dip-coating*), o revestimento apresenta depressões circulares bem evidentes. Na Figura 52 é apresentada a degradação deste revestimento na parte superior do corpo de prova, enquanto que na Figura 53 é apresentada a degradação na parte inferior deste.

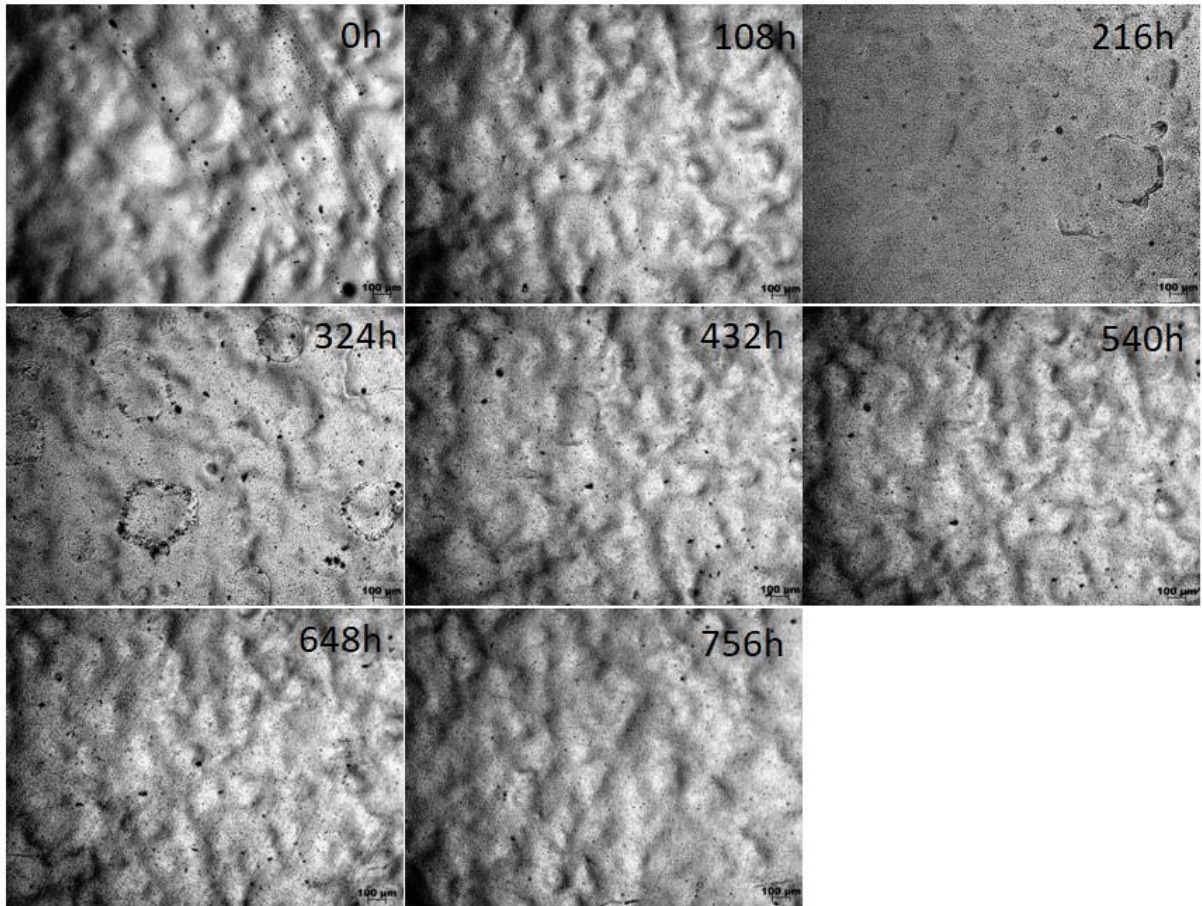


Figura 52 – Imagens de microscopia óptica da superfície da alquílica ao longo das primeiras 756 h de degradação acelerada, na parte superior do corpo de prova.

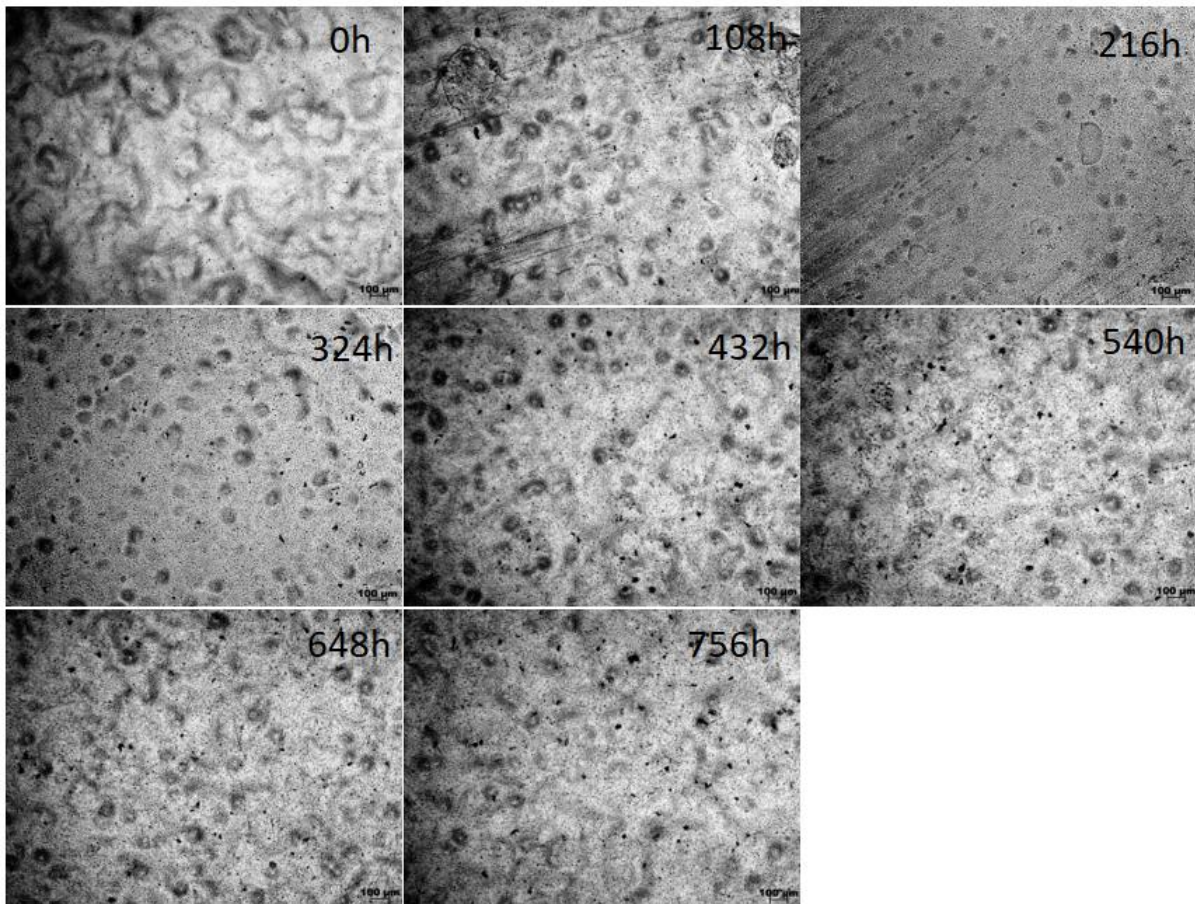


Figura 53 – Imagens de microscopia óptica da superfície da alquídica ao longo das primeiras 756 h de degradação acelerada, na parte inferior do corpo de prova.

O revestimento de verniz acrílico apresentou, logo nas primeiras 432 h de degradação acelerada, o surgimento de rachaduras ao longo de toda sua superfície. Além disso, algumas regiões racharam em formatos especificamente circulares. Na Figura 54 é mostrado o revestimento após 108 h de degradação (sem quaisquer rachaduras aparentes). Já nas Figura 55, Figura 56 e Figura 57 observam-se as rachaduras circulares do revestimento em 1000 h de degradação e com diferentes aumentos.

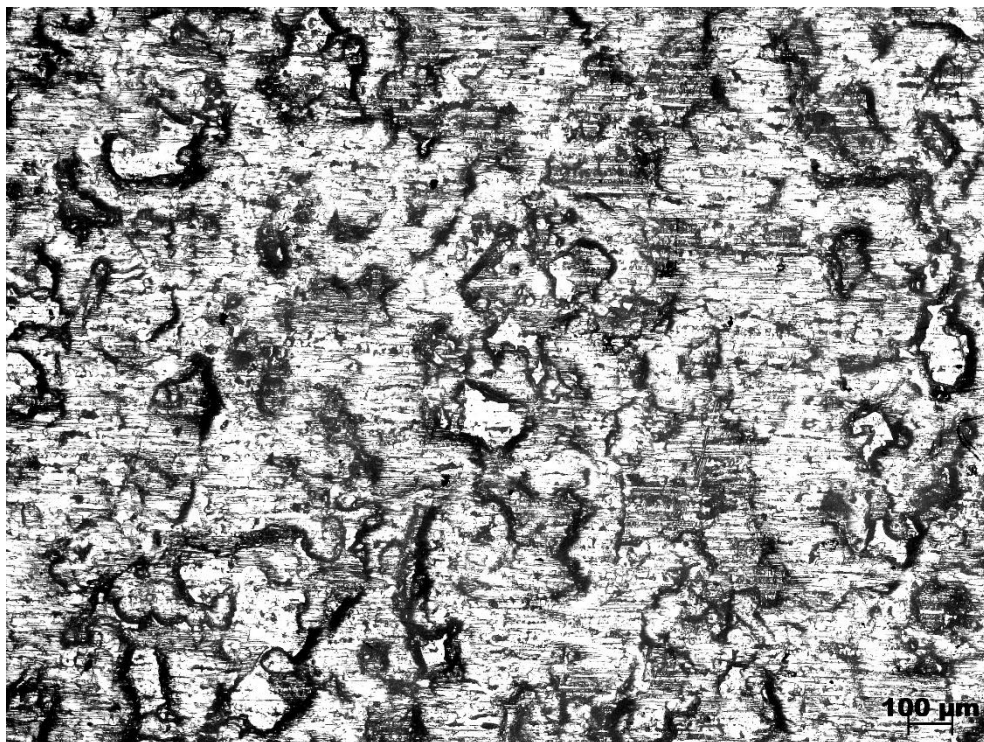


Figura 54 – Imagem de microscopia ótica da superfície do verniz acrílico com 108 h de degradação acelerada.

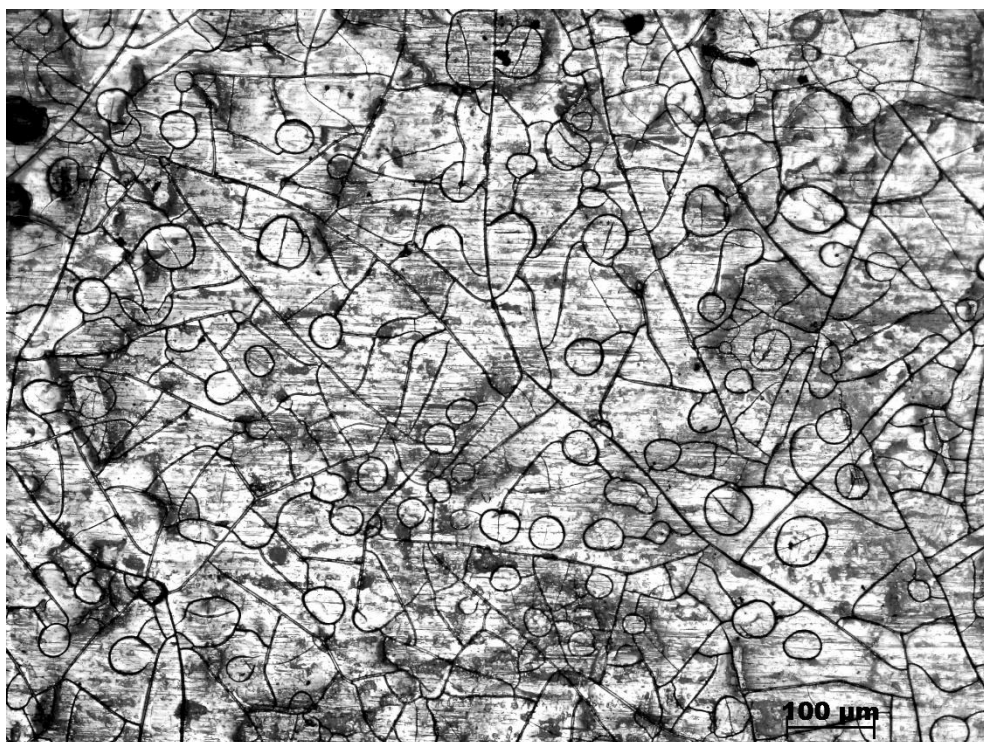


Figura 55 – Imagem de microscopia ótica da superfície do verniz acrílico com 1000 h de degradação acelerada.



Figura 56 – Imagem de microscopia ótica da superfície do verniz acrílico com 1000 h de degradação acelerada.

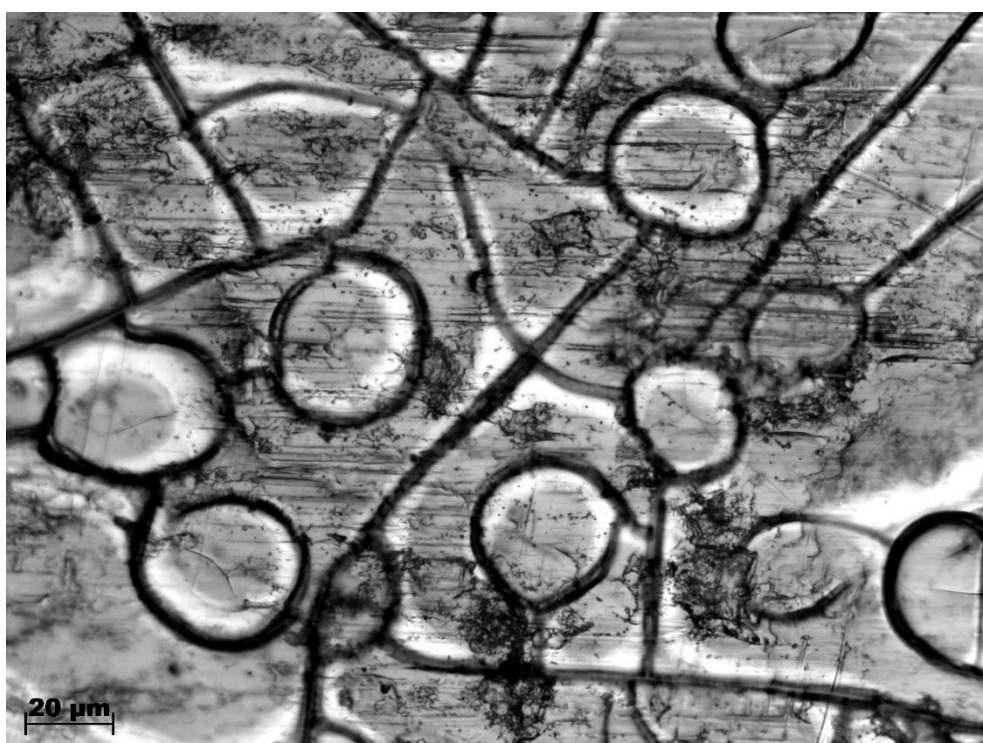


Figura 57 – Imagem de microscopia ótica da superfície do verniz acrílico com 1000 h de degradação acelerada.

5.11. Câmara Úmida e Névoa Salina

Os revestimentos ensaiados têm uma grande variação de espessura, sendo do maior para o menor: Epóxi > PU > ES > Verniz acrílico. Entretanto, é possível observar nos resultados dos ensaios de câmara úmida e névoa salina que nem sempre somente a espessura é determinante para prever o comportamento dos filmes.

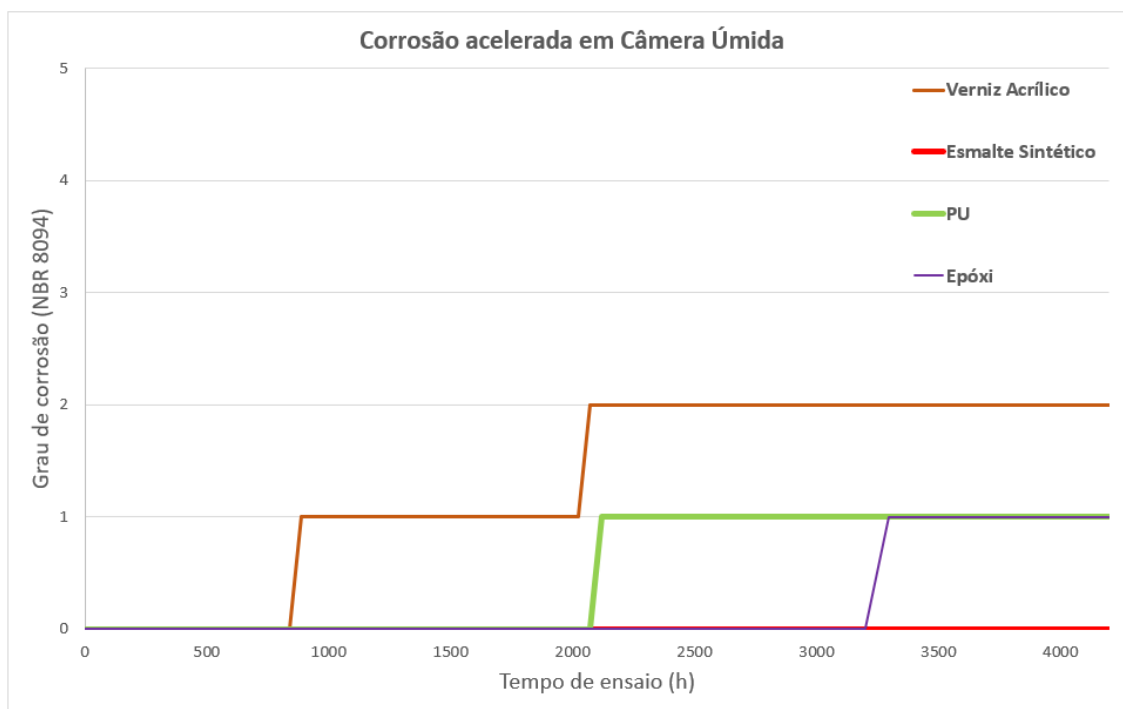


Figura 58 - Resultados da exposição em câmara úmida das amostras de PU, esmalte sintético, epóxi e verniz acrílico durante mais de 4000 h de exposição.

Na Figura 58, observamos que apesar de os revestimentos epóxi e PU possuírem as maiores espessuras, estes não chegaram ao final do ensaio com o grau de corrosão 0. O que demonstra que a natureza dos revestimentos influencia de maneira significativa na resposta dada ao contato com a umidade constante. O revestimento de esmalte sintético apresenta o melhor resultado quando se trata de ambientes úmidos, chegando a mais de 4000 h de ensaio sem apresentar qualquer grau de corrosão.

Diferentemente, no ensaio de névoa salina, o revestimento de esmalte sintético apresenta o resultado menos satisfatório, seguido pelo verniz acrílico e o PU. Neste ensaio o revestimento de epóxi apresenta o melhor resultado, permanecendo por mais de 2000 h sem qualquer grau de corrosão. Na Figura 59 é apresentado o andamento do ensaio de névoa salina para os revestimentos estudados.

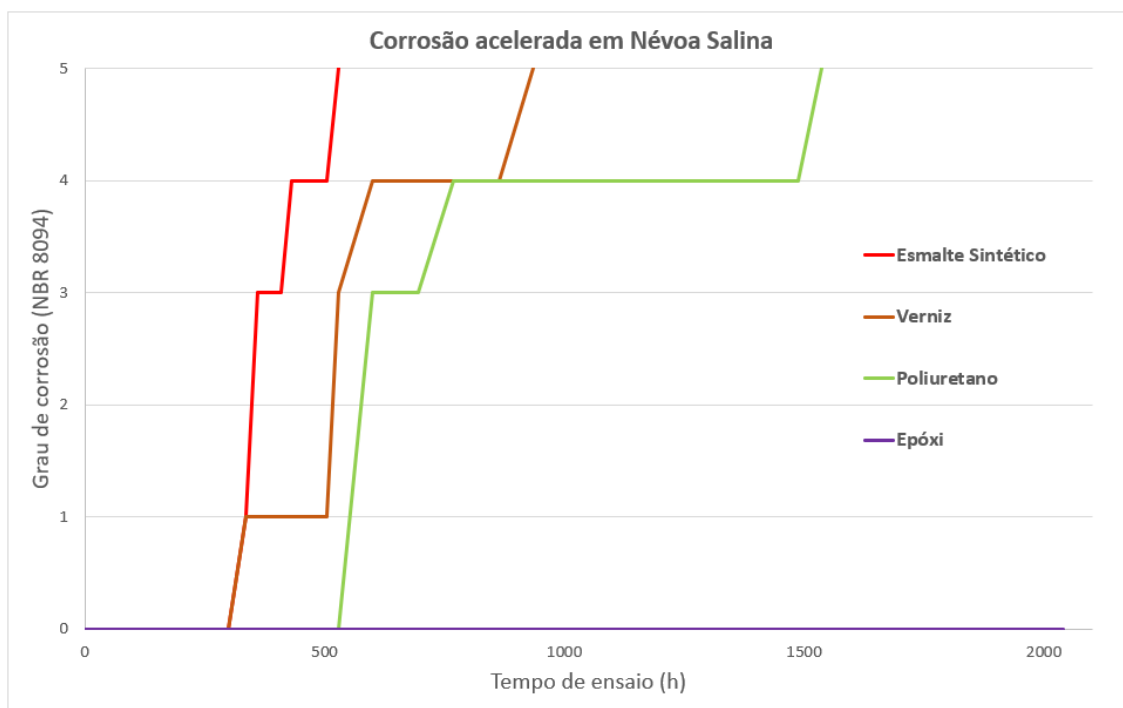


Figura 59 - Ensaio de névoa salina das amostras de PU, esmalte sintético, epóxi e verniz acrílico durante mais de 2000 h de exposição.

6. CONCLUSÃO

A degradação natural se mostrou mais agressiva em diversas situações. Dependendo da natureza do revestimento, a degradação natural é mais ou menos efetiva do que a acelerada. É importante perceber que há uma clara influência dos fatores adicionais que o ambiente natural proporciona. A mudança de cor não é facilmente relacionada com a degradação superficial. Embora seja uma análise complexa, pode-se afirmar que a radiação UVA tem uma grande influência nas variações de cor dos filmes poliméricos, pois mesmo sendo menos agressiva à superfície, ela causa uma maior mudança de cor.

Os quatro revestimentos estudados apresentaram seus comportamentos específicos durante os ensaios de degradação natural e acelerada. Em termos de comparação geral, o revestimento de PU é o que menos sofreu com a radiação em ambos os casos. O revestimento de PU teve menores mudanças de cor e brilho, apresentou as menores variações nas análises térmicas de DSC e as menores variações no espectro de infravermelho. Na questão visual, apresentou a menor quantidade de defeitos superficiais e a menor variação de composição superficial em proporção de carbono, o que é um indício de menor degradação. Também não apresentou variações de aderência.

O revestimento alquídico (esmalte sintético) obteve o segundo melhor desempenho para as variações de cor e brilho. O revestimento apresentou estabilidade elástica, embora o valor fosse baixo (5%). Houve um aumento na aderência e na resistência ao impacto após a degradação. Embora o revestimento alquídico não tivesse a maior espessura, foi o filme com melhor desempenho em ambientes úmidos, em 4000 h de ensaio, quanto ao seu grau de corrosão.

O revestimento epóxi obteve a maior variação de cor ao longo dos ensaios de degradação, assim como a maior perda de brilho. Teve as maiores variações de espectro no infravermelho e nas análises térmicas. Apresentou o surgimento de muitos defeitos superficiais nas imagens de MEV e a maior variação de composição em proporção de carbono na superfície. Em questões mecânicas, teve perda de aderência, de resistência ao impacto e de flexibilidade. Por outro lado, em ambiente salino obteve o melhor desempenho. Resultado este que deve ser observado com cautela, para comparações, pois o revestimento epóxi possuía a maior espessura dentre os quatro estudados.

O verniz acrílico, devido à sua espessura inicial, não permaneceu íntegro o suficiente para ser ensaiado na maioria dos quesitos de comparação. Entretanto, em ambiente salino teve um melhor resultado que o esmalte sintético, mesmo com cerca de 1/3 da espessura deste. Isto é devido ao fato de o esmalte sintético ter óleos na sua composição, ocasionando reações químicas de saponificação em névoa salina. O filme de verniz acrílico apresentou uma característica interessante, logo nas primeiras horas de degradação tinha o filme rachado em círculos em diversas regiões da superfície.

Em linhas gerais, o ensaio acelerado evidencia as características dos filmes que são afetadas pelas radiações UVA, enquanto que o ensaio natural é menos agressivo neste quesito, porém, como um todo, é mais agressivo por conter outros fatores importantes (variações de temperatura, radiações de outras naturezas, contatos biológicos, etc).

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de complementar a compreensão dos efeitos das radiações ultravioleta nos filmes poliméricos, um estudo sobre a adição de aditivos protetores, absorvedores, bloqueadores de UV poderia ser realizado. Idealmente deveriam ser produtos naturais, se espelhando na resistência das plantas em face destas radiações.

A inclusão de lâmpadas UVB também seria uma ótima opção para complementar a compreensão do efeito individual desta radiação durante a degradação do filme polimérico. Com a análise individual em intemperismo acelerado de UVA e UVB, pode-se avaliar melhor os fatores de proteção necessários em situações distintas.

Para se obter comparações mais confiáveis, poderá ser feito um controle de viscosidade e de espessura nos corpos de prova, considerando o número de demãos necessárias para se chegar a um valor comum.

A inclusão de estudos com ensaios de RAMAN e com a possível influência dos produtos de corrosão na variação de cor do revestimento.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A. Alizadeh Razin, H. Y. (2015). Stone-chipping and adhesion deterioration of automotive coating systems caused by outdoor weathering of underneath layers. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 31, 291-300.
- Alexandre S. R., W. F. (2016). Effects of accelerated aging on mechanical, thermal and morphological behavior of polyurethane/epoxy/fiberglass composites. *Polymer Testing* 50, 152-163.
- Anderson C., A. L. (2011). Color stability of sealed composite resin restorative materials after ultraviolet artificial aging and immersion in staining solutions. *The Journal of Prosthetic Dentistry*.
- Antoine Cogulet, P. B. (2016). Wood degradation under UV irradiation: A lignin characterization. *Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology* 158, 184-191.
- Associação Brasileira dos Fabricantes de Tinta. (s.d.). Acesso em 18 de de janeiro de de 2017, disponível em Indicadores do Mercado e Números do Setor: <http://www.abrafati.com.br/indicadores-do-mercado/numeros-do-setor/>
- ASTM. (2016). *ASTM D2244 - 16 Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates*.
- ASTM. (2016). *ASTM G154 - 16 Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials*.
- Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility. (27 de Abril de 2017). EDS. Fonte: AMMRF: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/>
- Bellenger, V., & Verdu, J. (1984). *Polymer Photochemistry* 5, 295.
- Brinker, C. J. (2013). Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films. Em T. Schneller, R. Waser, M. Kosec, & D. Payne (Eds.). Wien: Springer.
- Brinker, C. J., Frye, C. G., Hurd, A. J., & Ashley, C. S. (1991). Fundamentals of Sol-Gel Dip Coating. *Thin Solid Films*.
- C. Chiavari, A. B. (2015). Organosilane coatings applied on bronze: Influence of UV radiation and thermal cycles on the protectiveness. *Progress in Organic Coatings* 82, 91-100.
- C. Rouillon, P. B. (2016). Is carbonyl index a quantitative probe to monitor polypropylene photodegradation? *Polymer Degradation and Stability* 128, 200-208.
- Camargo, M. d. (2002). Resinas Poliésteres Carboxifuncionais para Tinta em Pó: Caracterização e Estudo Cinético da Reação de Cura. *Tese de Doutorado PPGE3M*.
- Cevdet Kaynak, B. S. (2016). Accelerated weathering performance of polylactide and its. *Applied Clay Science* 121-122, 86-94.
- CIE. (s.d.). *CIE Standard Illuminants for Colorimetry*. Acesso em 28 de 03 de 2017, disponível em <http://www.cie.co.at/publ/abst/s005.html>
- Dan Rosu, C. N. (2006). Effect of UV radiation on photolysis of epoxy maleate of bisphenol A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 177, 218-224.

- F. Deflorian, S. R. (2007). Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data. *Progress in Organic Coatings*, 244-250.
- F. X. Perrin, M. I. (2001). Evaluation of Accelerated weathering tests for three paint systems. *Polymer Degradation and Stability* 72, 115-124.
- F.X. Perrin, M. I. (2000). Artificial aging of acrylurethane and alkyd paints: a micro-ATR spectroscopic study. *Polymer Degradation and Stability* 70 , 469±475.
- Farbod Mirshahi, S. B. (2016). Studying the effect of hyperbranched polymer modification on the kinetics of curing reactions and physical/mechanical properties of UV-curable coatings. *Progress in Organic Coatings* 90, 187-199.
- Fazenda, J. M. (2005). *Tintas e Vernizes - Ciência e Tecnologia*. São Paulo, SP: Edgard Blücher.
- Garbassi, F., Morra, M., & Occhinello, E. (1996). *Polymer Surfaces - From Physics to Technology*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Gardette, J.-L., Mailhot, B., Posada, F., Rivaton, A., & Wilhelm, C. (1999). *Macromolecular Symposia*, 95-109.
- Ghasemi-Kahrizangi, A., Shariatpanahi, H., Neshati, J., & Akbarinezhad, E. (2015). Degradation of Modified Carbon Black/epoxy Nanocomposite Coatings under Ultraviolet Exposure. *Applied Surface Science*(353), 530-539.
- Giulia Ghenoa, R. G. (2016). Accelerated weathering degradation behaviour of polyester thermosetting powder coatings. *Progress in Organic Coatings* 101, 90-99.
- Goldstein, J. I. (1992). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York: Plenum Press.
- Hande Madra, S. B.-E. (2009). Monitoring of oil-based polyurethane synthesis by FTIR-ATR. *Polymer Testing* 28, 773-779.
- Hesham Tuwair, J. V. (2016). Behavior of GFRP bridge deck panels infilled with polyurethane foam under various environmental exposure. *Structures* 5, 141-151.
- Hoch, R. (2005). *Manual de Pintura Industrial e Elementos de Pintura Imobiliária Profissional*. Porto Alegre.
- Hunt, R. W. (1989). *Measuring Colour* (1ª Edição ed.). Chichester: Ellis Horwood Limited.
- INSTRUTHERM. (s.d.). *MANUAL DE INSTRUÇÕES - RUGOSÍMETRO DE SUPERFÍCIE DIGITAL MODELO RP-200*.
- Josip Mikleci c, S. L.-R. (2015). Influence of TiO₂ and ZnO nanoparticles on properties of waterborne polyacrylate coating exposed to outdoor conditions. *Progress in Organic Coatings* 89, 67-74.
- Jr., S. V. (2007). *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora - ABPol.
- Konica Minolta. (s.d.). *Entendendo o Espaço de Cor L*a*b**. Acesso em 27 de Março de 2017, disponível em <http://sensing.konicaminolta.com.br/2013/11/entendendo-o-espaco-de-cor-lab/>
- M. Irigoyen, E. A. (2007). Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosion paint. *Progress in Organic Coatings* 59, 259-264.

- M. Irigoyen, P. B. (2001). UV ageing characterisation of organic anticorrosion coatings by dynamic mechanical analysis, Vickers microhardness, and infra-red analysis. *Polymer Degradation and Stability* 74, 59-67.
- M. Sangermano, E. B. (2007). Photostabilization of cationic UV-cured coatings in the presence of nanoTiO₂. *Progress in Organic Coatings* 59, 122-125.
- Mirela Vlad Cristea, B. R. (2010). Enhancing the performance of exterior waterborne coatings for wood by inorganic nanosized UV absorbers. *Progress in Organic Coatings* 69, 432-441.
- Monney, L., Bole, J., Dubois, C., & Chambaudet, A. (1999). *Polymer Degradation and Stability* 66, 17-22.
- Monney, L., Dubois, C., & Chambaudet, A. (1997). *Polymer degradation & Stability* 56, 357-66.
- Nevskii, L., Tarakanov, O., & Belyakov, V. J. (1968). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition - Volume 23*, 193.
- Nunes, L. d. (2012). *Materiais - Aplicações de Engenharia, Seleção e Integridade*. Rio de Janeiro: Editora Interciência.
- Nunes, L. d., & Lobo, A. C. (2014). *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. Rio de Janeiro: Editora Interciência.
- Paint and Surface Coatings - Theory and Practice. (1984). Em R. Lambourne (Ed.). Chichester: Ellis Horwood Limited.
- Perrin, F., Irigoyen, M., Aragon, E., & Vernet, J. (2000). *Polymers Degradation and Stability* 70, 469-75.
- Pilch-Pitera, B. (2014). Polyurethane powder coatings containing polysiloxane. *Progress in Organic Coatings* 77, 1653-1662.
- Rabello, M., & White, J. (1997). *Polymer* 38, 6389-99.
- S. M. Cambier, G. S. (2014). Coating and Interface Degradation of Coatel Steel, Part 2: Accelerated Laboratory Tests. *Electrochimica Acta* 136, 442-449.
- S. Norouzi, M. M. (2016). Preparation and characterization of an acrylic acid modified polyhedral oligomeric silsesquioxane and investigating its effect in a UV curable coating. *Progress in Organic Coatings* 99, 1-10.
- S.G. Croll, B. H. (2006). Statistical approaches for predicting weathering degradation and service life. *Progress in Organic Coatings* 55, 75-87.
- S.M. Cambier, R. P. (2014). Coating and interface degradation of coated steel, Part 1: Field exposure. *Electrochimica Acta* 133, 30-39.
- Schollenberger, C., & Stewart, F. (1971). *Elastoplastics* 3, 28.
- Schollenberger, C., & Stewart, F. (1972). *Elastoplastics* 4, 294.
- Shah, V. (2007). *Handbook of Plastics Testing and Failure Analysis, 3ª Edição*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Stuart, B. (1997). *Biological Applications of Infrared Spectroscopy*. Chichester: Wiley.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: John Wiley & Sons.

- Sung-Seen Choi, J.-H. J. (2011). Analysis of UV absorbers and stabilizers in polypropylene by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. *Polymer Testing* 30, 673-677.
- Thien Vuong Nguyen, P. N. (2016). Accelerated degradation of water borne acrylic nanocomposites used in outdoor protective coatings. *Polymer Degradation and Stability*, 65-79.
- To Thi Xuan Hanga, N. T.-G. (2015). Effect of silane modified nano ZnO on UV degradation of polyurethane coatings. *Progress in Organic Coatings* 79, 68-74.
- Ulrich, H. J. (1986). *Elastomers and Plastics*, 147.
- William D. Callister, J. (2011). *Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução*. LTC.
- Wypych, G. (2013). *Handbook of Material Weathering 5ª Edição*. Toronto: ChemTec Publishing.
- Wypych, G. (s.d.). Informação não publicada.
- Wyszecki, G., & Stiles, W. (1982). *Color Science: Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae* (2ª Edição ed.). John Wiley & Sons.
- X.F. Yang, C. V. (2001). Weathering degradation of a polyurethane coating. *Polymer Degradation and Stability* 74, 341-351.
- Xudong Yang, X. D. (2006). Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests. *Geotextiles and Geomembranes* 24, 103-109.
- Yao Peng, R. L. (2014). Effects of UV weathering on surface properties of polypropylenecomposites reinforced with wood flour, lignin, and cellulose. *Applied Surface Science* 317, 385-392.
- Yongyan Pang, S. S.-P. (2014). Surface degradation process affected by heterogeneity in nano-titanium dioxide filled acrylic urethane coatings under accelerated UV exposure. *Polymer* 55, 6594-6603.
- Zeno W. Wicks, J., Jones, F. N., Pappas, S. P., & Wicks, D. A. (2007). *Organic Coatings: Science and Technology 3ª Edição*. John Wiley and Sons.
- Zhihua Cui, X. L. (2013). Structure and properties of N-heterocycle-containing benzotriazoles as UV absorbers. *Journal of Molecular Structure* 1054-1055, 94-99.