

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

**Cinética da Cura de Filmes de Tinta Industrial pela Técnica de Espectroscopia de Difusão de Onda**  
**Marcos A.C. Berton<sup>a</sup>, Paulo R.D. Marangoni<sup>b</sup>, Nério Vicente Jr.<sup>c</sup>**

**Abstract**

In this work the kinetics of the paint film based on epoxy high solid with VOC-volatile organic compounds was studied by Multi-Speckle Diffusion Wave Spectroscopy technique. VOC paints have industrial applications that require high resistance to corrosion and wear. The control of the kinetics of film paints is of utmost importance to manufacturers and users in diverse industrial applications in different substrates and conditions. For the present study films with wet thickness of 200  $\mu\text{m}$  and 150  $\mu\text{m}$  were prepared with the aid of an extender on glass substrate and placed below the heads laser light of 655 nm with 0.9 W of power. In the experiment, the laser light impinges the paint films, and after the interaction with the constituent particles of the paint it is backscattered. The scattering of light was detected by a CCD camera without a lens, displaced by 10 degrees relative to the incident laser light. In studying the kinetics of film process formation three distinct stages were observed. The first stage was attributed to evaporation of the solvent with a small decrease in the fluidity factor. The second stage a pronounced decrease of the fluidity factor characteristic of increased viscosity of the paint and reorganization and organization of solid paint particles was observed. The last stage is the coherence of the paint film, i.e., a complete cure. The chemical characterization of the cured film was done by infrared spectroscopy measurement. The Diffusion Wave Spectroscopy technique used to study the kinetic of cure of the paint films showed to be very useful to monitor and display the movement of the laser light scattering within the paint films as a function of time.

**Keywords:** paint, diffusion wave spectroscopy, corrosion protection

**Resumo**

Neste trabalho foi estudada a cinética de cura de filme de tinta a base de epóxi com altos teores de sólidos pela técnica conhecida como Espectroscopia de Difusão de Ondas. Tintas com altos teores de sólidos são tintas industriais com aplicações que exigem grande resistência ao desgaste à corrosão. O controle da cinética de cura de filmes de tintas é de extrema importância para os fabricantes e para os usuários em suas diversas aplicações industriais em diferentes substratos e condições. Para o presente estudo foram preparados filmes com espessura úmida de 200  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$  com auxílio de um extensor e colocados abaixo dos cabeçotes de luz laser de 655 nm com 0,9 W de potência. No experimento, a luz de laser atingia o filme de tinta e, após a interação com as partículas constituintes da tinta, era retroespalhada. O espalhamento da luz era detectado por uma câmera CCD sem lente, deslocada em 10 graus em relação à luz incidente do laser. No estudo do processo da cinética

<sup>a</sup> PhD., Químico – Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica- PR

<sup>b</sup> Mestre, Engenheiro de Biotecnologia - Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica- PR

<sup>c</sup> PhD, Engenheira de Materiais - Instituto SENAI de Inovação em Eletroquímica- PR

de cura dos filmes analisados foram observados três estágios distintos. O primeiro estágio foi atribuído à evaporação do solvente com uma pequena redução do fator de fluidez. Neste estágio se observa um rápido espalhamento da luz de laser nas partículas contidas no filme de tinta. O segundo estágio é um período curto na cinética e foi atribuído ao início da formação da pele de tinta na superfície do filme. No início do terceiro estágio de cura do filme foi observado um decréscimo pronunciado do fator de fluidez, característica do aumento da viscosidade da tinta e da reorganização e organização das partículas sólidas da tinta. O último estágio corresponde à coerência do filme de tinta, isto é, a cura completa. O filme de tinta curado foi caracterizado quimicamente por espectroscopia de infravermelho. A tecnologia de espectroscopia de onda difusa utilizada para estudar a cinética da cura de filmes de tintas se mostrou muito útil para monitorar e mostrar o movimento do espalhamento da luz de laser dentro dos filmes de tinta como uma função do tempo.

**Palavras-chave:** Cinética de Cura de Filmes de Tintas, Proteção contra a corrosão, Tinta Epóxi, Espectroscopia de onda difusa.

## **Introdução**

---

Entender o processo de formação de filmes de tinta é extremamente importante tanto para os fabricantes de tintas como os fornecedores de matéria prima para a fabricação de tintas. Devido às legislações atuais tanto do ponto de vista dos cuidados sobre a segurança com relação ao manuseio de produtos químicos quanto do ponto de vista da disposição final de produtos pintados ao meio ambiente, é primordial a inovação constante para fornecer novos produtos que atendam não somente as legislações, mas também as novas demandas de aplicações. No caso de tintas industriais existe uma gama variada de tintas, e uma aplicação importante é para estruturas industriais que operam em ambientes severos. Para esta finalidade a tinta deve apresentar alguns requisitos tais como alto desempenho em ambientes que podem gerar danos mecânicos, ataques químicos, corrosão atmosférica e condições de imersão. Várias técnicas de caracterização têm sido utilizadas para a investigação sobre o processo de secagem do revestimento, cura e formação do filme de tinta (1-3). Neste trabalho, foi realizado um estudo da cinética da cura de uma tinta industrial comercial para aplicações em ambientes severos utilizando a técnica de espectroscopia de onda difusa. Este estudo é inédito com esse tipo de tinta e são os primeiros resultados apresentados desta técnica para esta aplicação na literatura brasileira.

## **Metodologia**

---

A cinética da cura de filmes de tintas foi realizada utilizando um método conhecido como Interferometria Adaptativa de Imagens (Adaptive Speckle Imaging Interferometry-A.S.I.I.)(4). As imagens podem ser imaginadas como uma fotografia de uma imagem de tela de TV com “chuveiro” que apresenta pontos (pixels) em tons em branco e tons em cinza. A técnica, também conhecida como espectroscopia de difusão de onda (Multi-speckle – Diffusion wave spectroscopy) se baseia no processamento da luz retroespalhada. As medidas de MS-DWS foram realizadas utilizando um analisador de formação de filmes da marca Horus da Formulacion. O diagrama esquemático do aparato utilizado está representado na Fig. 1. O arranjo experimental consiste basicamente de uma base de alumínio desenhada para minimizar vibrações externas de amplitude maior do que 1 µm considerando a posição

relativa do cabeçote ótico em relação a base. Cada cabeçote ótico contém uma câmera sensor (CMOS) sem qualquer lente e uma fonte de laser. O cabeçote fica fixado sobre uma haste vertical montada sobre a base de alumínio. A fim de bloquear luzes parasíticas do ambiente, a abertura para a entrada da câmera é formada por um buraco na forma de cone com angulação de aproximadamente  $10^\circ$ . O restante da luz parasítica é removido do eixo ótico por um filtro de interferência de largura de banda de 10 nm colocado entre o buraco e a câmera. A fonte de luz laser é um diodo laser padrão de potência de 0,9 mW e comprimento de onda de 655 nm. A câmera é um sensor padrão de 320 x 240 pixels com uma taxa máxima de quadro de 30 imagens/s. Os filmes de tintas estudados foram preparados manualmente sobre um substrato de vidro com a ajuda de um extensor. Logo após preparar o filme de tinta, o substrato foi posicionado sob o feixe de laser e a medida foi automaticamente iniciada. O arranjo experimental utilizado contém dois cabeçotes e as medidas da cinética da cura dos filmes de 150  $\mu\text{m}$  e 200  $\mu\text{m}$  foram iniciadas simultaneamente.

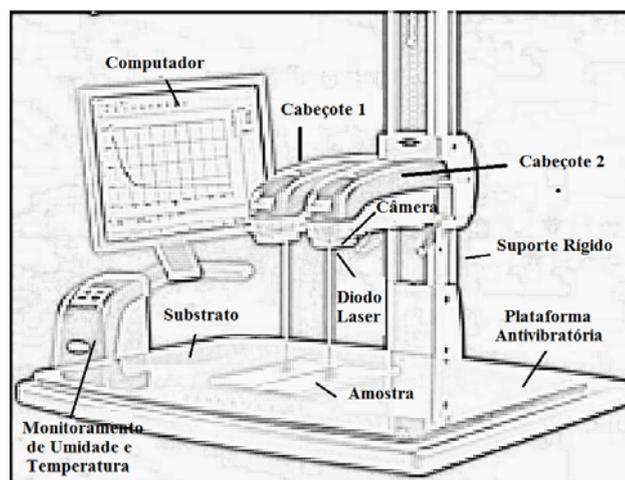


Figura 1. Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizando o equipamento Horus da Formulacion.

## Resultados e discussão

A técnica MS-DWS é uma extensão da técnica clássica de espalhamento dinâmico de luz (DLS) e a espectroscopia de correlação de fótons para meios opacos e concentrados. O princípio básico do espalhamento dinâmico de luz é iluminar a amostra com um feixe coerente de luz (Laser) e medir as flutuações temporais dos padrões das imagens de pixels resultantes da luz espalhada, Fig. 2. As flutuações temporais da luz espalhada estão diretamente relacionadas ao movimento da dispersão do material particulado dentro da amostra que está diretamente relacionado às propriedades visco-elásticas do meio.

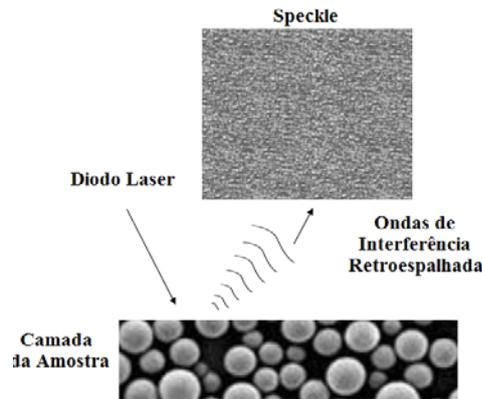


Figura 2. Princípio de funcionamento da técnica MS-DWS.

Dependendo do mecanismo envolvido na formação do filme de tinta podem ocorrer mudanças na estrutura do filme com o tempo de cura, devido, por exemplo, a evaporação do solvente, de reações químicas, difusão de partículas, dentre outros fatores. Brun et. al.(4) descreveram de forma clara o princípio de funcionamento da técnica MS-DWS, que está resumida na sequência. Segundo os autores, o movimento de dispersão diminui na medida em que o filme vai curando progressivamente e isso ocorre devido à coerência do filme e a variação na viscosidade. A consequência direta é a flutuação na intensidade das imagens de pixels, que diminuem com o passar do tempo. A velocidade das flutuações das imagens registradas pela câmera será referida neste trabalho como Fator de Fluidez e expressa em Hertz (Hz). O Fator de Fluidez é a propriedade utilizada para monitorar as mudanças estruturais no processo de cura de filmes de tintas. Na prática se registra o Fator de Fluidez em função do tempo, isto é, um processamento direto da luz retroespalhada, a qual permite uma quantificação exata da velocidade da intensidade das flutuações sobre as imagens registradas pela câmera. A velocidade das flutuações é caracterizada pelo tempo de correlação  $\tau$  das imagens detectadas pela câmera. O tempo de correlação é inversamente proporcional à velocidade de flutuação. O tempo de correlação é computado a partir de um conjunto de imagens adquiridos pela câmera. Em resumo, o número de imagens do conjunto de imagens e o tempo decorrido entre o registro de duas imagens consecutivas do conjunto de imagens são ajustados respectivamente pela duração da aquisição e a frequência de aquisição da câmera de vídeo. A primeira imagem do conjunto de imagens é tomada como a imagem de referência. O deslocamento dos pixels em tons de branco e tons de cinza entre uma dada imagem e a imagem referência é calculada para cada imagem registrada do conjunto. Assim, o deslocamento (ou distância) inter-imagem entre duas imagens é determinado como uma diferença de intensidade pixel para pixel. A intensidade  $I$  de um pixel vai de 0 (preto) a 255 (branco).

$$d2 = \sqrt{\sum_{x=0}^{x=\text{dim } x-1} \sum_{y=0}^{y=\text{dim } y-1} (I2(x, y) - I1(x, y))^2}$$

onde  $d2$  é a distância inter-imagem;  $\text{dim } x$  e  $\text{dim } y$  o número de pixels na horizontal e na vertical respectivamente;  $(x, y)$  as coordenadas dos pixel dentro das imagens,  $I_1(x, y)$  a intensidade de luz sobre pixels de coordenadas  $(x, y)$  sobre a primeira imagem;  $I_2(x, y)$  a intensidade sobre os pixel de coordenada  $(x, y)$  sobre a segunda imagem.

O tempo de correlação  $\tau$  das imagens corresponde ao tempo durante o qual as imagens ainda estão significativamente correlacionadas à primeira imagem do conjunto de imagens. O Fator de Fluidez é determinado como o inverso do tempo de correlação e expresso em Hertz (Hz). Como uma consequência, um gráfico da cinética de cura de filmes de tinta resulta do processamento de um conjunto de imagens obtidas pela câmera de vídeo. Na medida em que o filme de tinta vai curando com o tempo, o movimento do espalhamento da luz no filme de tinta diminui com o tempo devido ao aumento na viscosidade e a coerência do filme. Mais detalhes da técnica MS-DWS e A.S.I.I. podem ser obtidos na referência (5).

A cinética de cura de filmes de tinta, fabricados para aplicação para ambientes agressivos, obtida pelo processamento da luz retroespalhada está apresentada na Fig. 3 para filmes de tinta de epóxi de alto sólido com espessura úmida de 200  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ . O filme é um epóxi modificado de dois componentes, altos sólidos ( $\sim 85\%$ ) e baixo VOC.

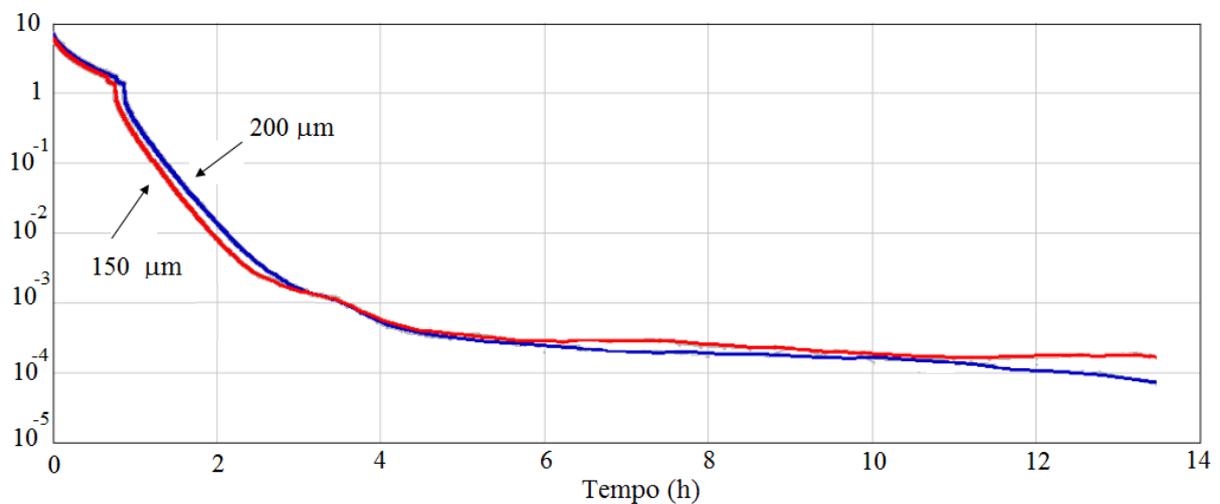


Figura 3. Perfil da cinética de cura de filme de tinta epóxi alto sólido com espessura de 200  $\mu\text{m}$  e 150  $\mu\text{m}$ .

O perfil da cinética da cinética para diferentes espessuras é o mesmo, com a diferença que os fenômenos ocorrem em tempos diferentes, com a diferença que os mesmos fenômenos ocorrem em tempos menores para menor espessura (150  $\mu\text{m}$ ). Na Fig. 4 estão detalhados os três principais estágios da cinética da cura para a amostra de 200 $\mu\text{m}$ . Nos primeiros 52 minutos (estágio I), o fator de fluidez diminui suavemente, mais ainda permanece alto ( $> 1$  Hz) indicando um rápido movimento do espalhamento da luz dentro do filme de tinta. Essa diminuição está associada à evaporação do solvente contido na tinta, isto é, o solvente evapora da superfície do filme de tinta, as moléculas do solvente migram da fase líquida para a atmosfera devido ao rápido movimento Browniano dos pigmentos e partículas contidas na tinta epóxi de alto sólido.

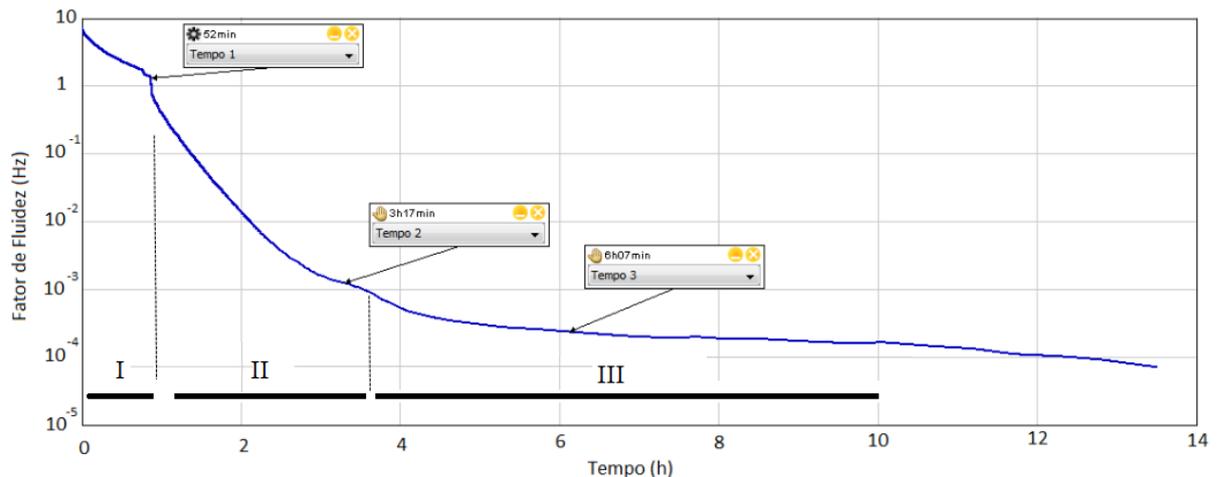


Figura 4. Perfil da cinética de cura de filme de tinta a base de solvente com espessura de 200  $\mu\text{m}$ .

No começo do estágio II o fator de fluidéz diminui acentuadamente indicando uma redução drástica no movimento médio na velocidade do espalhamento dentro da amostra de filme de tinta. Esse comportamento é característico de um aumento da viscosidade do sistema. Este estágio foi atribuído ao rearranjo e organização das partículas no filme de tinta e foi definido como o estágio de início do empacotamento das partículas. O início do estágio II pode ser atribuído à saída do solvente do interior do filme de tinta, alcançando o empacotamento completo das partículas no seu tempo final. Na linguagem industrial o final deste estágio corresponde a “secagem ao toque”. O fator de fluidéz alcança um valor de próximo de  $10^{-3}$  Hz no final no estágio II tanto para o filme de tinta de 200  $\mu\text{m}$  como o filme de 150  $\mu\text{m}$ . No estágio III o perfil da cinética da cura do filme de tinta decresce suavemente a uma taxa de aproximadamente  $-0,0025$  década de Hz/min, até a cura completa do filme de tinta entre 14 e 16 horas. A redução contínua do fator de fluidéz no estágio III após a evaporação completa do solvente no interior do filme de tinta indica um melhoramento contínuo na coerência do filme de tinta. Este estágio é definido como o estágio da consolidação do filme de tinta. As diferentes mudanças nas inclinações dos diferentes estágios da cinética de cura estão relacionadas às mudanças na estrutura do filme. No estágio I a inclinação média obtida foi de  $-0,0107$  década de Hz/min e no estágio II de  $-0,0253$  década de Hz/min.

O estágio final da cinética de cura do filme de tinta foi caracterizado quimicamente pela técnica de espectroscopia de infravermelho e está apresentado na Figura 5.

As bandas apresentadas no espectro são referentes aos anéis aromáticos do bisfenol A que é a base da tinta comercial utilizada neste trabalho. As bandas relacionadas aos anéis aromáticos devido às vibrações de deformação axial  $\text{C}=\text{C}$  do anel benzeno foram assinaladas como  $1620\text{ cm}^{-1}$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ . A banda da flexão em  $1033\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação axial assimétrica  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  e a referente à deformação axial é a banda de vibração em  $1250\text{ cm}^{-1}$ . A banda  $910\text{ cm}^{-1}$  foi apontada à vibração axial assimétrica da ligação de éter etílico do anel epoxídico. A banda em  $840\text{ cm}^{-1}$  foi assinalada à deformação angular fora do plano da ligação  $\text{C}-\text{H}$  do anel benzeno. A banda alargada em  $3500\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento  $\text{O}-\text{H}$  dos grupos hidroxilas, revelando a presença de dímeros ou espécies com alto peso molecular(6).

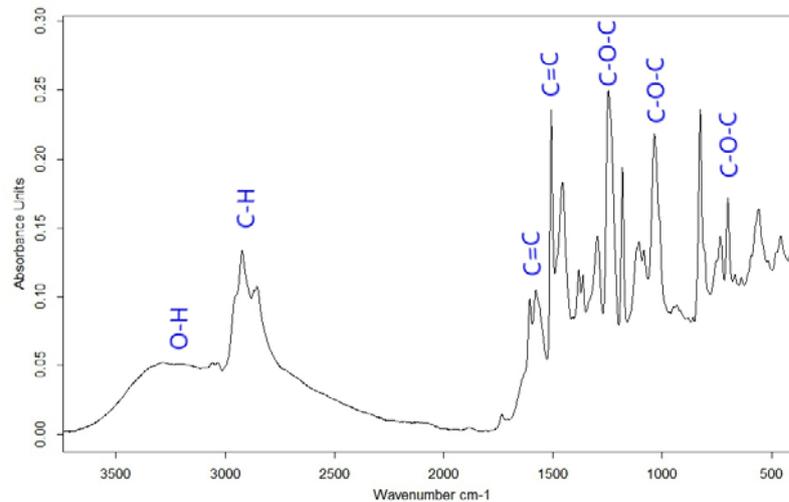


Figura 5. Espectro de FTIR de filme de tinta comercial interzone 954 após o processo de cura de um filme de 200  $\mu\text{m}$  de espessura.

## Conclusões

Neste trabalho foi apresentada a técnica de espectroscopia de onda difusa para estudar a cinética de cura de filmes de tinta industrial a base de solvente. A técnica permitiu monitorar e mostrar em tempo real o movimento da luz retroespalhada pelas partículas, interfaces, pigmentos, etc., dentro dos filmes de tinta como uma função do tempo. Três estágios na cinética de cura foram identificados na tinta a base de solvente: I) evaporação de solvente; II) rearranjo e organização das partículas com empacotamento e III) consolidação do filme de tinta. A técnica MS-DWS é um método não destrutivo para estudar o processo da formação de filmes de tinta em condições próximas as das condições reais ou de campo e fornece informações únicas e complementares para a compreensão da cinética da cura (ou formação) de filmes de tintas.

## Referências bibliográficas

- (1) KEDDIE, J.L. Film Formation of Latex. V. 21, n.3. **Material Science Engineering**. p. 101–170, 1997.
- (2) WINNIK, M.A. Latex Film Formation. V.2, n. 2. **Current Opinion in Colloid Interface Science**. p. 192–199, April, 1997.
- (3) ZOREHVAND, S., NIJENHUIS, K. Film formation from monodisperse acrylic latices: 5. Drying and ageing in coalescing agent containing latex films. V. 288, n. 1. **Journal of Colloid Interface Science**, p. 75-82, August, 2005.
- (4) A BRUN, A. BRUNELL, L. and SNABRE, P. Adaptive speckle imaging interferometry (ASII): New technology for advanced drying analysis of coatings. V. 83, B3. **Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions**. p. 193–268, September 2006.
- (5) BRUNEL, L., BRUN, A., SNABRE, P., CIPELETTI, L. Adaptive Speckle Imaging Interferometry: a new technique for the analysis of micro-structure dynamics, drying process and coating formation. V. 15, n.23, **Optics Express**, p. 15250-15259, Nov. 2007.
- (6) GONZÁLEZ, M.G., CABANELAS, J.C. and BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins – Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water

Uptake. **Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology**. Edited by Prof. Theophanides Theophile. Intech publisher. p. 262-284, April, 2012.

### **Agradecimentos**

---

Um dos autores, Paulo R.D. Marangoni agradece ao CNPq pela bolsa de estudo concedida. Os autores agradecem a equipe de representantes da empresa Corzim Central Distribuição da AkzoNobel pelas amostras de tintas utilizadas para a preparação dos filmes de tinta neste trabalho.

\* \* \*