

**Alessandra E. F. de S. Almeida<sup>1</sup> y Osny P. Ferreira<sup>2</sup>**

1) Ciência e Engenharia dos Materiais; CEM/Universidade de São Paulo. Correo electrónico: aefsouza@ig.com.br

2) Departamento de Arquitetura e Urbanismo/EESC/Universidade de São Paulo

### RESUMEN

El objetivo de éste trabajo es estudiar las propiedades mecánicas y viscoelásticas del poliuretano derivado del aceite de mamona después del intemperismo artificial, a fin de evaluar su aplicación como revestimiento polimérico para substratos de concreto en la Construcción Civil. Los procedimientos experimentales fueron realizados en conformidad con la ASTM G 53 for "Operating Light and Water Exposure Apparatus (Fluorescent UV – Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials". El ensayo para la caracterización mecánica de los cuerpos de prueba después de la exposición al intemperismo artificial fue realizado conforme a la norma ASTM D 638M-96 "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric)". Fue empleado el método conocido como Dynamic Mechanical Análisis (DMA) para la obtención de las propiedades viscoelásticas del poliuretano vegetal.

**Palabras clave:** poliuretano vegetal, propiedades mecánicas, propiedades viscoelásticas, intemperismo artificial.

### RESUMO

Este estudo objetivou avaliar as propriedades mecânica e viscoelástica da poliuretana derivada do óleo de mamona após sua exposição ao intemperismo artificial, a fim de avaliar a sua aplicabilidade como revestimento polimérico para substratos de concreto na Construção Civil. Os procedimentos experimentais foram realizados em conformidade com a ASTM G 53 for "Operating Light and Water Exposure Apparatus (Fluorescent UV - Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials". O ensaio para a caracterização mecânica dos corpos de prova após exposição ao intemperismo artificial foi realizado conforme a norma ASTM D 638M-96 "Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric)". Foi empregado

o método conhecido como Dynamic Mechanical Analysis (DMA) para a obtenção das propriedades viscoelásticas da poliuretana vegetal.

**Palavras chave:** poliuretana vegetal, propriedades mecânicas, propriedades viscoelásticas, intemperismo artificial.

## INTRODUÇÃO

A degradação dos polímeros utilizados em revestimentos é evidenciada, muitas vezes, pelo escurecimento ou amarelamento superficial e enfraquecimento do filme. A causa das mudanças dessas propriedades pode estar no aparecimento de duplas ligações decorrente da perda de átomos de hidrogênio como radicais, os quais combinam para produzir hidrogênio gasoso, ou são oxidados para a formação de água.

A radiação ultravioleta é reconhecida como fator degradante de materiais poliméricos, pois está associada ao mecanismo de foto-degradação. A indústria dos revestimentos poliméricos tem alcançado enormes avanços, com o objetivo de facilitar a aplicação e melhorar o desempenho dos sistemas de proteção. Um fator que vem merecendo destaque consiste em reduzir a emissão de materiais voláteis na atmosfera, existentes nos solventes orgânicos. Atualmente, são aplicados revestimentos 100% sólidos, ou seja, que não utilizam solventes e suas características são modificadas de acordo com as proporções e propriedades dos elementos constituintes.

A resina poliuretana de origem do óleo de mamona foi desenvolvida pelo Laboratório de Química Analítica e Tecnologia dos Polímeros do Instituto de Química de São Carlos/ Universidade de São Paulo, apresentando diversas vantagens, principalmente devido não prejudicar a saúde do manipulador (3). A sua versatilidade como material vislumbra sua aplicação como revestimento polimérico na forma de película aplicada a matrizes cimentícias na construção civil, apresentando elevada resistência química e bom desempenho (4).

Os revestimentos poliméricos são aplicados com o objetivo de impedir o transporte de agentes para o interior do concreto e conservar a sua integridade como material empregado em construções. Entretanto, é importante lembrar que os polímeros expostos às intempéries sofrem a ação da radiação solar combinada com a presença de oxigênio, entre outros elementos, que podem resultar nas modificações de suas propriedades. Assim, neste trabalho foram realizados procedimentos experimentais para a avaliação da resistência ao

intemperismo artificial deste sistema polimérico estudado, através da obtenção de suas propriedades mecânicas e viscoelásticas.

Segundo Feldman (5) o termo degradação de polímeros é empregado para denotar mudanças nas propriedades físicas causadas por processos envolvendo as ligações químicas entre as moléculas. A energia radiante pode produzir profundas mudanças em materiais orgânicos, conforme a substância irradiada e a natureza da radiação. A radiação é capaz de atuar no orbital dos elétrons dos átomos e, portanto, nas ligações interatômicas (6). A radiação ultravioleta proveniente do espectro solar tem sua energia aumentada inversamente ao comprimento de onda, e radiações com comprimento de onda próximo de 350nm apresentam energia suficiente para quebrar ligações entre os átomos de carbono e produzir radicais. O efeito da radiação ultravioleta consiste em acelerar a taxa de oxidação dos polímeros (7).

As principais propriedades dos polímeros dependem da natureza das moléculas constituintes e da força de ligação entre elas (8). Portanto, as propriedades físicas dos polímeros são governadas pela estrutura e tamanho das macromoléculas que determinam as forças intermoleculares. O estudo do comportamento mecânico dos sistemas de proteção poliméricos é importante, pois a estrutura protegida pode sofrer deformações resultando em tensões no revestimento. Foram obtidas as seguintes propriedades mecânicas para os sistemas estudados: resistência à tração, módulo de elasticidade, tensão de escoamento, tensão de ruptura e alongamento na ruptura.

A temperatura de transição vítrea é um parâmetro importante para a caracterização dos polímeros pois está relacionada com as suas propriedades mecânicas e com a temperatura na qual o revestimento apresentará melhor desempenho. O material polimérico apresenta-se rígido ou duro para temperaturas inferiores a de transição vítrea, e torna-se flexível ou macio quando em temperaturas superiores a de transição vítrea. Desse modo, a transição vítrea ocorre num intervalo de temperatura em que o polímero passa do estado vítreo para o viscoso. Devido ao comportamento viscoelástico dos polímeros, pode-se dizer que eles têm a capacidade de armazenar energia mecânica, como os materiais elásticos, e dissipar energia como os materiais viscosos. Assim, quando o polímero é submetido a uma tensão senoidal oscilatória, a tensão e deformação podem ser descritas como (9):

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \sin \omega t \cdot \cos \delta + \sigma_0 \cos \omega t \cdot \sin \delta$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$$

onde  $\sigma$  é a tensão,  $\varepsilon$  é a deformação,  $\omega$  a frequência angular, e  $\delta$  é o ângulo de fase. Desse modo, a tensão é considerada como tendo um componente em fase com a resposta ( $\sigma_0 \cos \delta$ ) e outro defasado  $90^\circ$  ( $\sigma_0 \sin \delta$ ). Dividindo-se a tensão pela deformação  $\varepsilon$ , tem-se os módulos:

$$E' = s_0 \frac{\cos d}{e_0}$$

$$E'' = s_0 \frac{\sin d}{e_0}$$

A resposta à solicitação pode ser expressa por:

$$E^* = E' + iE''$$

Onde o componente  $E'$  é o módulo de armazenamento, relacionado com a energia armazenada em cada ciclo, e  $E''$  é o módulo de perda, relacionado com a energia dissipada em forma de calor. A relação

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

representa a razão entre a energia perdida e a armazenada, chamada de tangente de perda, ou  $\tan \delta$ .

Repette (10) estudou a temperatura de transição vítrea de diferentes sistemas poliméricos aplicados na proteção de matrizes cimentícias, após imersão de filmes livres em soluções aquosas agressivas, utilizando-se de diferentes métodos: DMA Tan Delta, DMA  $E''$ , DSC, e TMA.

O pesquisador obteve valores diferentes para cada método. Os valores de Tg obtidos pelo pico da curva Tan Delta superaram os valores obtidos pelos demais métodos. Os valores estimados por TMA resultaram consideravelmente inferiores aos obtidos por DMA- $E''$  e DSC. Como a técnica DMA- $E''$  não exige a secagem dos corpos de prova antes do ensaio, o autor concluiu que os resultados obtidos por DMA- $E''$  eram os mais confiáveis.

## DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

Os procedimentos adotados foram em conformidade com a ASTM G53. O experimento consistiu na exposição de materiais em laboratório aos agentes degradantes: luz, calor, vapor d'água, controlados de maneira que simulem, artificialmente, o ambiente natural. Entretanto, devido a esses fatores agirem na atmosfera de modo aleatório e imprevisível, não se pode esperar que o ensaio em laboratório reproduza fielmente as variações das intempéries naturais.

Basicamente o aparelho de laboratório para o ensaio de intemperismo artificial é composto por oito lâmpadas de radiação ultravioleta, sistema de aspersão de água, controles de temperatura e umidade, controle de programação do ciclo, e suporte dos corpos de prova. Estas partes são acopladas em uma câmara de madeira, permitindo que o pesquisador tenha a facilidade de operação dos controles de ajuste, colocação dos corpos de prova e na manutenção do equipamento.

As lâmpadas empregadas possuíam as seguintes características:

- lâmpadas fluorescentes de baixa pressão (vapor de mercúrio), com emissão de radiação ultravioleta,
- emissão de radiação altamente concentrada entre 320 e 390 nm, y
- a taxa de emissão UVB/UVA é de aproximadamente 1:200.

Foram moldadas placas de filmes livres de resina poliuretana vegetal, de dimensões 6x29x0,3 cm, as quais foram colocadas em suportes de alumínio existentes na câmara, e assim foram atingidas por ciclos alternados entre 4 horas de vapor de água e 4 horas de radiação ultravioleta. Com intervalos de diferentes dias de exposição, foram retiradas placas expostas na câmara de modo a avaliar as suas características mecânicas em função do tempo de exposição ao intemperismo artificial. Para a moldagem das placas constituídas pelo filme livre foi feita a mistura manual dos componentes fornecidos pelo Laboratório de Química Analítica e Tecnologia dos Polímeros do IQSC/USP, e a seguir retirou-se o ar incorporado utilizando-se uma bomba a vácuo, a fim de evitar possíveis bolhas de ar após a polimerização.

As placas de filme livre foram curadas em ambiente climatizado para a polimerização completa, seguindo-se com a colocação no suporte de alumínio acoplado à câmara. Este suporte permite que o fluxo de vapor transcorra pela superfície das placas e que os raios ultravioletas incidam sobre as mesmas. Segundo a norma, as placas dispostas na área de exposição à radiação devem ser rotacionadas diariamente, de modo a atenuar as diferenças de radiação em diferentes regiões.

O ensaio para a caracterização mecânica, após exposição na câmara de intemperismo artificial, foi realizado conforme a norma ASTM D 638M-96 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric). A partir das placas retiradas da câmara, foram recortados os corpos de prova nas dimensões especificadas na norma, utilizando-se um molde.

O ensaio dinâmico-mecânico, conhecido como Dynamic Mechanical Analysis (DMA), foi realizado para a obtenção das propriedades viscoelásticas da poliuretana vegetal, método largamente utilizado para o estudo de materiais viscoelásticos (11). Os equipamentos utilizados foram o DMA 983 Du Pont, acoplado ao analisador térmico TA 9900, além de um software para calibração automática e análise de dados, existentes no laboratório de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química da Universidade de São Paulo/São Carlos. Neste experimento, a amostra foi submetida a uma solicitação senoidal, amplitude 0,6 mm, à frequência de 1Hz, com variação de temperatura de 5°C/min.

## RESULTADOS

Após o início do funcionamento da câmara de intemperismo artificial, foram retiradas duas placas, periodicamente, para a realização da caracterização mecânica. Foram obtidas placas confeccionadas com a poliuretana vegetal com os seguintes dias e os respectivos números de horas de exposição ao intemperismo artificial:

Tabela 1: Número de horas de exposição ao intemperismo artificial.

<b>Dias</b>	<b>Tempo de permanência na câmara (horas)</b>	<b>Exposição à radiação ultravioleta (horas)</b>
18	432	216
36	864	432
63	1512	756
127	3048	1524
170	4080	2040
218	5232	2616

As propriedades mecânicas após diferentes horas de exposição à radiação ultravioleta são observadas nos gráficos seguintes.

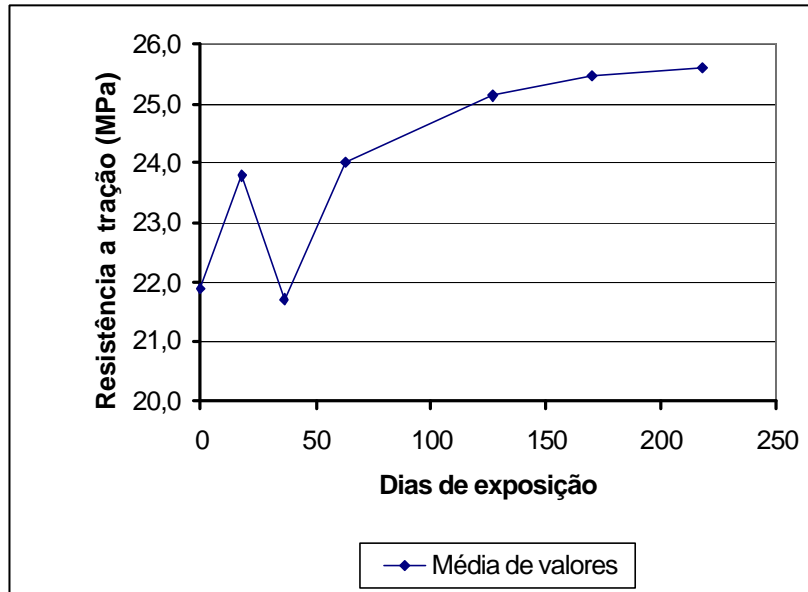


Figura 1. Resistência a tração das amostras de resina poliuretana vegetal.

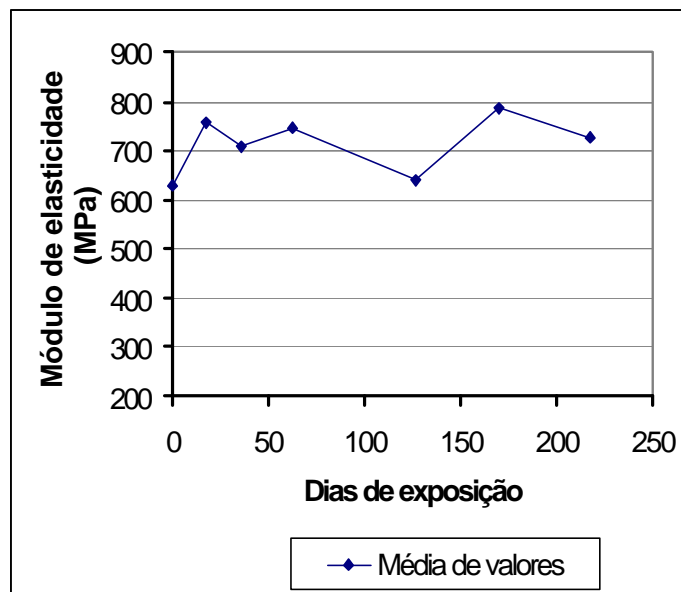


Figura 2 . Módulo de elasticidade das amostras da resina poliuretana.

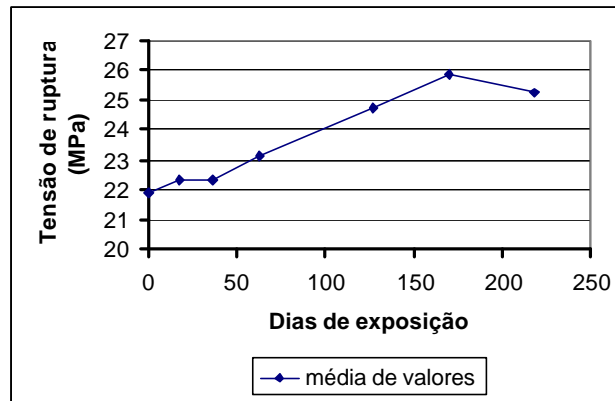


Figura 3. Tensão de ruptura das amostras de resina poliuretana.

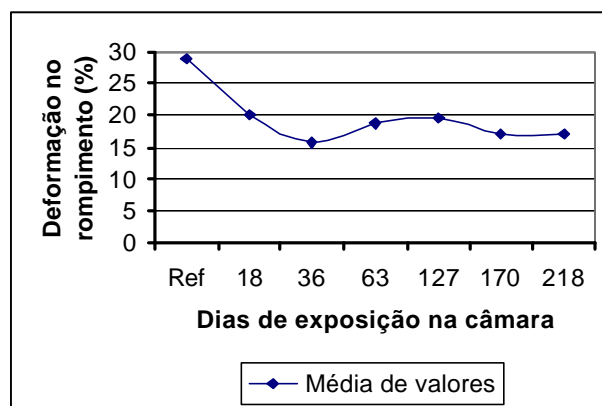


Figura 4. Deformação dos corpos de prova na ruptura, após exposição ao intemperismo artificial.

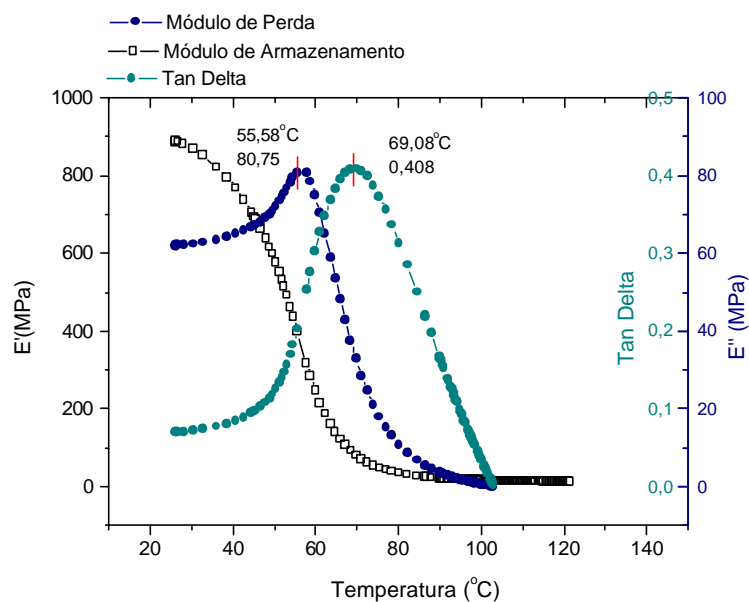


Figura 5. Propriedades dinâmico-mecânicas da resina base poliuretano vegetal, sem exposição ao intemperismo artificial.



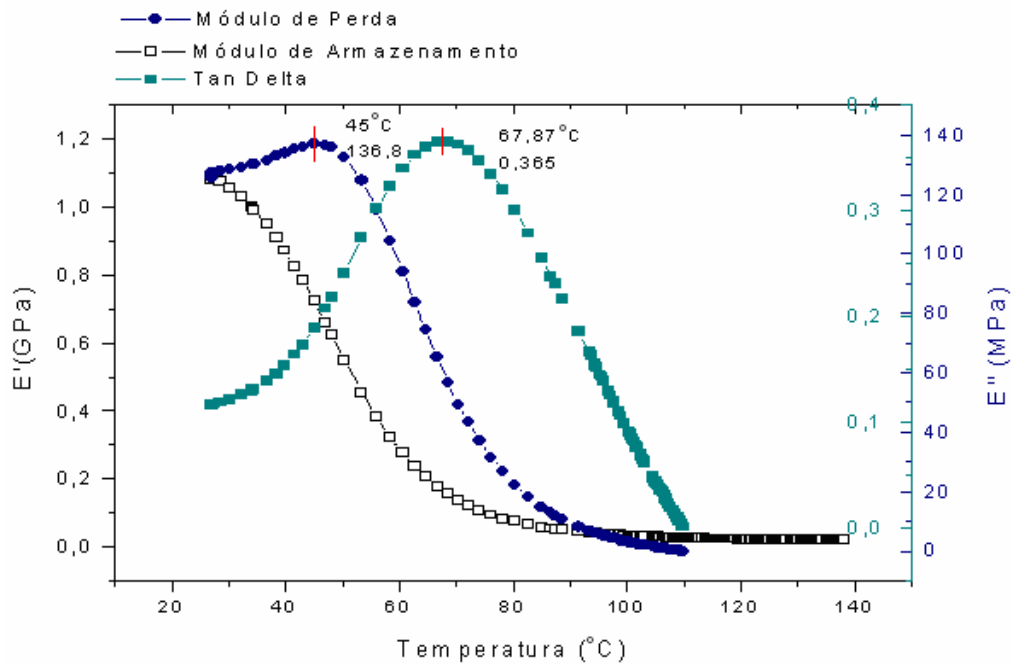


Figura 1. Propriedades dinâmico-mecânicas da resina base poliuretano vegetal após 170 dias de exposição ao intemperismo artificial.

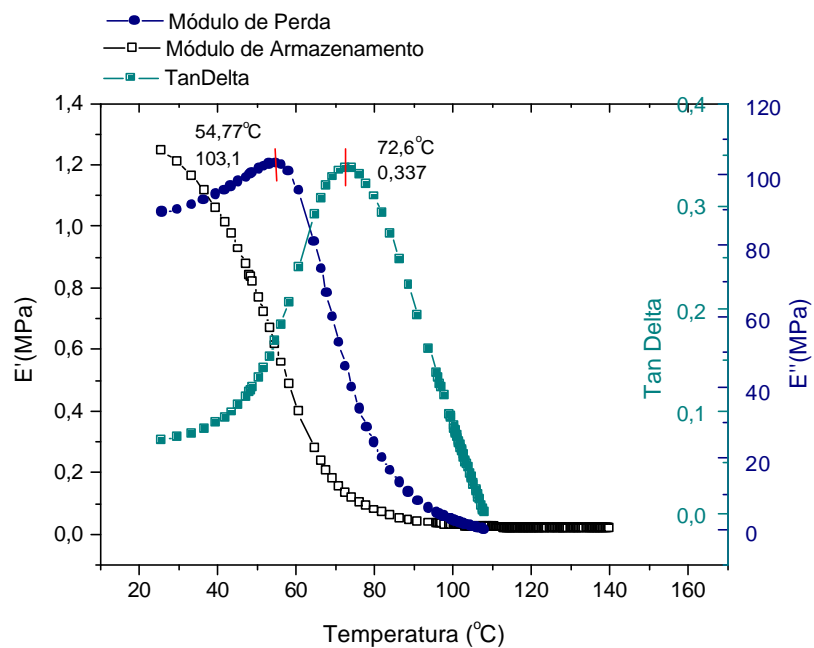


Figura 7. Propriedades dinâmico-mecânicas da resina base poliuretano vegetal após 218 dias de exposição ao intemperismo artificial.

### DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

A exposição ao intemperismo artificial resultou em pequenas alterações nas propriedades mecânicas da resina poliuretana vegetal. Os resultados mostraram que:

- Após 756 horas de exposição, os valores de resistência à tração foram crescentes,
- Os valores de tensão de ruptura foram crescentes. Após 2626 horas de exposição, houve um decréscimo de tensão (25,3 MPa), em relação à data anterior (26MPa), mas ainda superior ao valor inicial (22 MPa),
- A deformação no rompimento mostrou ser uma propriedade mecânica com valores variados. Inicialmente, houve uma queda de 29 para 16%, com 432 horas de exposição. Após essa data, os valores mantiveram-se entre 19 e 17%,
- Os valores do módulo de elasticidade apresentaram valores entre 630 e 725 MPa, pois estão relacionados com os valores da deformação, y
- Os valores de tensão de escoamento obtidos após a exposição foram maiores que o valor inicial (sem exposição ao intemperismo artificial. Entretanto, os valores apresentaram pequenas variações entre 20 e 24 MPa.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no ensaio de exposição ao intemperismo artificial mostram que as amostras do sistema poliuretano vegetal não sofreram alterações capazes de prejudicar o seu desempenho, dentro do período de exposição em estudo. O ensaio dinâmico-mecânico por DMA mostrou que a temperatura de transição vítrea, obtida pelo máximo valor do módulo de perda, para o sistema poliuretano vegetal sem exposição ao intemperismo artificial foi próxima do valor obtido para o mesmo sistema com 217 dias de exposição. A determinação da temperatura de transição vítrea também é importante para a avaliação do desempenho do revestimento. Os valores de  $T_g$  não devem ser próximos da temperatura de serviço, que pode sofrer alterações, prejudicando o desempenho do polímero. Para o sistema poliuretano analisado, a temperatura de transição vítrea encontrada foi próxima de 54°C. Outro fator importante relacionado com  $T_g$  é evitar os riscos de que o sistema de proteção entre em contato com líquidos ou sólidos a altas temperaturas, quando aplicado na indústria química.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM G - 53 Operating Light - and Water-Exposure Apparatus (Fluorescent UV- Condensation Type) for Exposure of Nonmetallic Materials.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM D - 638M - 96  
Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (Metric).

Araújo, L.C.R. “Caracterização Química, Térmica e Mecânica de Poliuretanas Elastoméricas Baseadas em Materiais Oleoquímicos”. Dissertação de mestrado, 1992.

Almeida, A (2000) “Desempenho de revestimento poliuretano vegetal, frente a outros polímeros, quanto a proteção do concreto em ambientes agressivos”. Dissertação de mestrado (2000).

Feldman, D. “Polymeric Building Materials”. Elsevier Applied Science, 1989.

Parker, D.H. “Principles of Surface Coating Technology”. Interscience Publishers (1965).

Grassie, N. y Scott, G. “Polymer Degradation and Stabilization”. Cambridge University Press, 1985.

Chatfield, H.W. “The Science of Surface Coatings”. Ernest Benn Limited, London, 1962.

Sperling, L.H. “Introduction to Physical Polymer Science”. 2<sup>a</sup> edición. Wiley Interscience Publication (1992).

Repette, W.L. “Modelo de previsão de vida útil de revestimentos de proteção da superfície do concreto em meios de elevada agressividade. São Paulo. 231p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo (1997).

Rosen, S.L. “Fundamental Principles of Polymeric Materials”. Wiley Interscience Publication, 1982.