



## HIDRÓLISE DE SILICATO DE ETILA E SEUS EFEITOS NA PREPARAÇÃO DE TINTAS BASEADAS EM ZINCO/SILICATO DE ETILA

Tintas baseadas em zinco/silicato de etila são conhecidas há muito tempo pela eficácia na proteção que conferem à estrutura e peças em aço e ferro.

Suas características extraordinárias se devem ao fato que a camada formada sobre o substrato fornece uma proteção galvânica ativa, ao contrário de outros tipos de tintas anticorrosivas que funcionam somente com uma barreira aos agentes externos.

Como propriedades principais destas tintas podemos citar:

- Curam em uma ampla faixa de temperatura e umidade.
- Podem ser usadas em peças que trabalham aquecidas.
- Possuem boa aderência ao substrato.
- Permitem a aplicação de outras tintas.

As limitações se restringem ao pH do meio ao qual vão estar expostas (entre cinco e nove) já que o zinco metálico reage com ácidos e bases. A faixa de pH pode porém ser ampliada pela aplicação de uma camada de outro tipo de tinta.

### Principais componentes da tinta

<b>Silicato de etila</b>	Para efeitos práticos de aplicação o silicato de etila a ser usado precisa ter um grau de hidrólise apropriado. Tanto o silicato 40 como o silicato 28 pode ser usado para se obter o hidrolisado. Os mecanismos de hidrólise serão discutidos em seguida.
<b>Zinco em pó</b>	O tamanho médio de partícula a ser usado influencia no tempo de cura da tinta, nas características reológicas da tinta e nas características do filme.
<b>Solventes</b>	Os solventes usados devem permitir que se faça a hidrólise do silicato de etila mantendo-se os componentes miscíveis. Deve-se considerar que durante a hidrólise é gerada uma quantidade apreciável de etanol. Solventes não totalmente miscíveis com água devem ser usados em menor quantidade já que o próprio silicato de etila é pouco compatível com água e, portanto precisa de um cossolvente apropriado para que o meio se mantenha homogêneo.
<b>Agentes reológicos</b>	Devido a alta densidade do zinco metálico (+/- 7,1 g/cm <sup>3</sup> ) é necessário a adição de anti-sedimentantes e espessantes. Estes pode ser escolhidos de uma ampla gama existente tais como: Argilas organofílicas, sílicas, polivinil butiral, derivados de celulose, etc.
<b>Outros aditivos</b>	A adição de matérias lamelar ou fibroso melhora a resistência à quebra do filme. (micas, algamotolitos, etc...) Cloreto de Zinco pode ser adicionado para aumentar a dureza do filme segundo uma patente. Em outra patente é sugerido o uso de nitrato de metais alcalinos ou alcalinos terrosos na preparação de primers monocomponente. Outros produtos sugeridos em patentes são óxido de magnésio, óxido de zinco e ésteres de boro.

## Hidrolisado

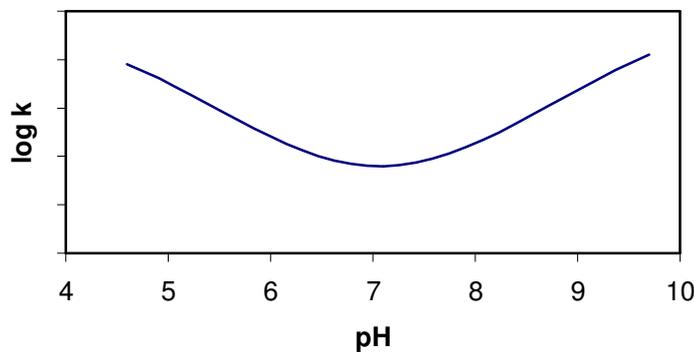
A hidrólise do silicato de etila determina em grande parte as propriedades do filme e seu tempo de cura.

Apesar de secagem do filme ocorrer rapidamente, a cura completa a qual confere propriedades como resistência a abrasão e solventes ocorre mais lentamente.

As reações de formação do filme começam com a preparação do hidrolisado e só vão terminar com a cura completa do filme.

## Mecanismo de hidrólise

A hidrólise de alquil silicatos ocorre tanto em pH ácido como em pH básico caracterizando-se por um ataque nucleofílico do oxigênio contido na água, independentemente do pH no qual ocorre. A menor velocidade de hidrólise é em pH próximo de 7.



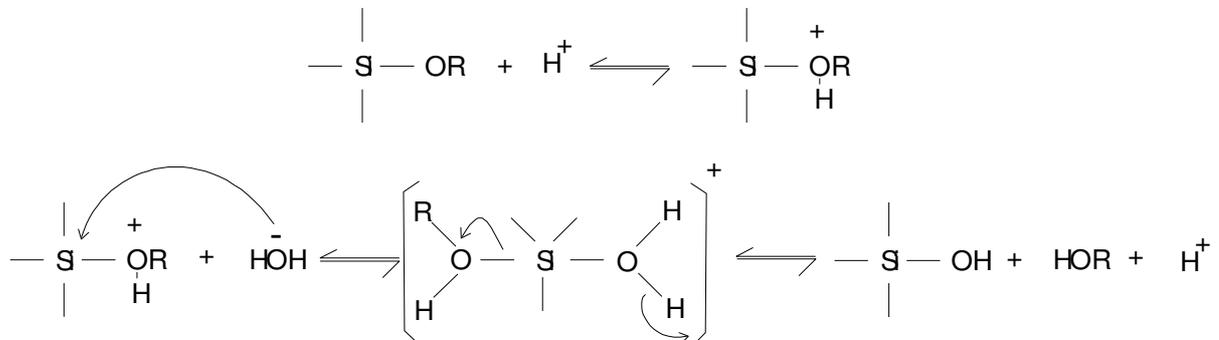
## Natureza do catalisador na hidrólise

Ácidos fortes se comportam de maneira similar na hidrólise e a velocidade de reação é influenciada basicamente pela concentração. Ácidos fracos requerem um tempo maior para atingir o mesmo grau de hidrólise.

Bases fracas só possibilitam velocidades apreciáveis de reação em grandes concentrações.

## Mecanismo da reação catalisada por ácido

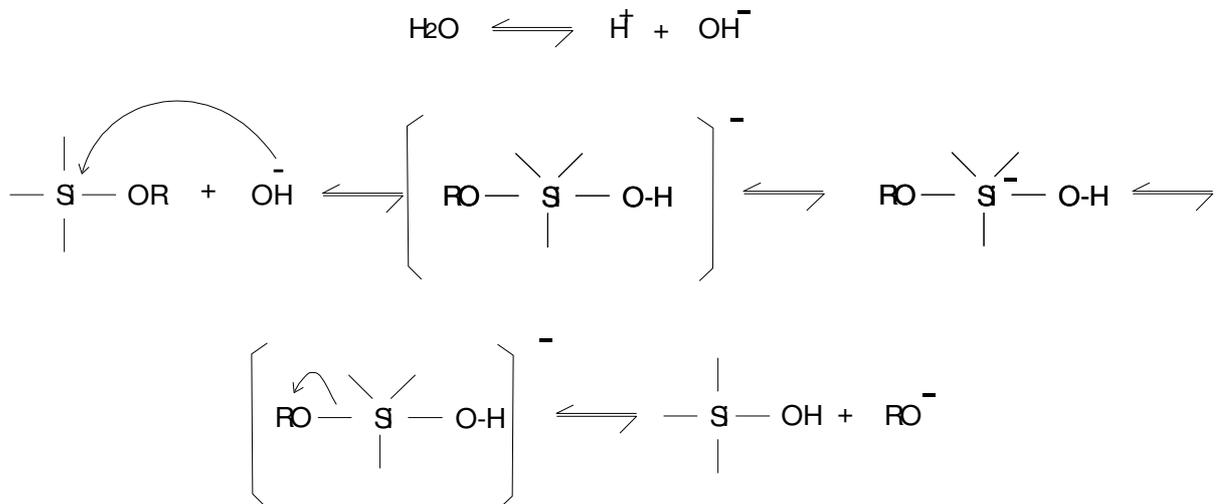
Em meio ácido a reação ocorre através da protonação do grupo alcoóxido fazendo com que o silício fique mais sujeito ao ataque da água.



## Mecanismo da reação catalisada por base

A hidrólise catalisada por bases dos silicatos de alquila ocorre muito mais lentamente que a reação catalisada por ácidos em concentração equivalente. O oxigênio do grupo alcoóxido tende a repetir o grupo -OH, porém uma vez acontecido a primeira substituição, cada passo seguinte ocorre mais

facilmente que o anterior. Portanto silicatos de alquila com maior grau de hidrólise são mais facilmente atacáveis.

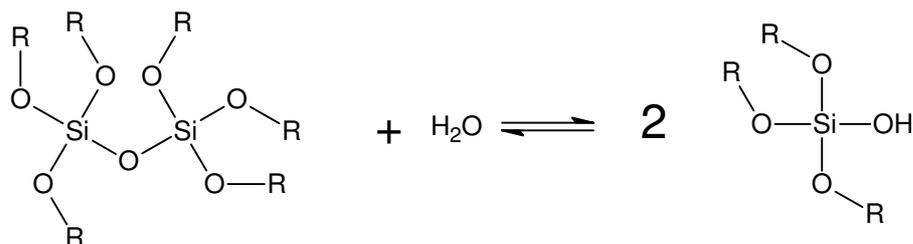


### Concentração molar de água relativa ao silício

O efeito do aumento da concentração de água é o aumento da velocidade de reação. Adicionalmente maiores concentrações de água podem produzir uma maior hidrólise antes que uma condensação significativa ocorra.

Apesar de quantidades maiores de água promoverem a hidrólise, quanto esta concentração aumenta muito e mantém-se a relação entre solvente e silicato de alquila, a concentração de silicato é reduzida por diluição, reduzindo por sua vez as velocidades de hidrólise e condensação, resultando em tempos de gel mais longos. Pelo mesmo efeito de diluição o aumento na concentração de solvente, aumenta o tempo de gel.

Finalmente como a água é o produto formado na reação de condensação, maiores concentrações de água promovem a hidrólise dos grupos siloxano revertendo à reação de condensação.



### Condensação

Polimerização para formar grupos siloxanos ocorre tanto pela eliminação de água como pela eliminação de álcool. Uma seqüência típica de formatação de produtos de condensação passa por dímeros, trímero linear, trímero cíclico, tetrâmero cíclico e cíclicos de maior ordem. Esta seqüência de condensação requer despolimerização (abertura do anel) e disponibilidade dos monômeros que estão em equilíbrio na solução com espécies oligoméricas e ou são gerados por despolimerização. A condensação ocorre preferencialmente entre as espécies mais altamente condensadas e aquelas menos condensadas. Isto sugere que a velocidade de formação dos dímeros é lenta mais uma vez formados reagem preferencialmente com os monômeros para formar trímeros os quais por sua vez reagem com monômeros para formar tetrâmeros. A ciclização ocorre pela proximidade do fim da cadeia e pela diminuição da concentração de monômero. O crescimento posterior se dá pela adição das moléculas de menor peso molecular a aquelas mais altamente condensadas e a agregação destas formando verdadeira redes de cadeias.



A condensação pode ser catalisada por ácidos e por bases. Acredita-se que a condensação em meio ácido envolve a protonação das espécies silanol fazendo o silício mais eletrofílico e assim susceptível ao ataque nucleofílico. Os silanois mais básicos (silanois contidos nos monômeros ou oligômeros levemente ramificados) são os mais sujeitos a serem protonados. Portanto a reação de condensação ocorre preferencialmente entre as espécies neutras e os silanois protonados situados nos monômeros, grupos terminais, etc.

O mecanismo mais aceito para a catalise básica envolve o ataque de um silanol nucleofílico desprotonado a um ácido silício neutro.

### **Cura**

A cura do filme ocorre basicamente pela hidrólise dos grupos alcóxidos restantes e condensação dos grupos silanois. Para isto é necessário pelo menos uma pequena quantidade de umidade ambiente. O mecanismo pelo qual ocorre é o mesmo descrito acima para o hidrolisado, porém nesta fase, o peso molecular das espécies condensadas é muito maior e o filme passa rapidamente pelo estágio de gel formando aglomerados cada vez maiores. Estes aglomerados com a eliminação dos solventes passam finalmente a formar um filme com características quase vítreas. O zinco presente reage em pequena quantidade com os grupos silanois passando a fazer parte da matriz zinco/silicato. A velocidade de cura depende da quantidade e tipo de catalisador presente, da temperatura ambiente e do grau de umidade.

### **Aspectos técnicos na preparação da tinta**

#### **Catalisador ácido**

Normalmente se usa em torno de 0,05 a 0,10 moles de ácido clorídrico ou sulfúrico por quilo de  $\text{SiO}_2$ . Concentrações maiores de ácido aceleram a cura porém diminuem o Shelf Life.

Quando se usa a determinação do tempo de gel para controlar a atividade do hidrolisado deve-se ter em mente que concentrações altas de ácido tendem a neutralizar parcialmente as aminas usadas na determinação do tempo de gel. Porém hidrolisados com maior quantidade de ácido curam mais rápido e possuem menor shelf life, apesar de darem um tempo de gel menor do que hidrolisados com um mesmo grau de hidrólise e menor quantidade de ácido.

#### **Hidrolisado**

Para se obter reprodutibilidade na preparação dos hidrolisados a quantidade de água deve ser exata e a água presente em todas as matérias primas deve ser considerada. A porcentagem de água na formulação.

Como a hidrólise é uma reação exotérmica o Siliethyl TS28 tende a apresentar maior elevação na temperatura do que o Siliethyl TS40.

A preparação do hidrolisado envolve duas reações básicas: formação dos grupos silanois através da hidrólise e formações dos grupos siloxanos através da condensação. A condensação tende a aumentar o peso molecular das espécies formadas com o passar do tempo. Estas duas reações ocorrem em velocidades diferentes e a reação de condensação é uma reação reversível. O equilíbrio do sistema não ocorre de imediato e, portanto as características do hidrolisado se alteram com o tempo. Sugere-se que aguarde-se pelo menos 12 horas.

Pela mesma razão a atividade do hidrolisado tende a alterar com o tempo. Isto pode ser constatado pela diminuição do tempo de gel durante a estocagem.

#### **Solvente**

O tipo de solvente pode alterar características com shelf life, velocidade de cura e também as propriedades de aplicabilidade. A escolha também reflete no ponto de chama (flash point) da tinta o que é um ponto considerado em aplicações em ambientes fechados. Normalmente para pontos de chama mais elevados se usa glicóis éteres de maior peso molecular.



### **Relação volume/pigmento**

Ao contrário de outras tintas o filme adequado é formado quando a concentração de zinco é superior a CPVC \*(concentração crítica pigmento/volume), isso significa que o filme contém espaços vazios entre as partículas de zinco. Como na grande maioria dos casos um outro revestimento (top coating) é aplicado sobre o primer ocorre o aprisionamento do ar contido nos poros o que freqüentemente provoca o aparecimento de bolhas. Segundo literaturas duas maneiras são freqüentemente usadas para minimizar este problema. Uma é a aplicação de uma camada fina (bem diluída) da tinta que será usada sobre o revestimento de zinco/silicato, ocorre então a penetração nos poros e fechamento dos mesmos. Outra opção é a não aplicação imediata da tinta sobre o revestimento de zinco/silicato, isto permite que o revestimento reaja com a umidade, CO<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> do ar formando sais que irão tampar os poros.

(\*) Formulações com quantidade de zinco abaixo da CPVC tendem a produzir filmes facilmente quebradiços.

### **Medida do “Gel Time “ do hidrolizado**

A medida do tempo de geleamento dá uma indicação do peso molecular do silicato de etila hidrolizado. Pode-se fazer uma razoável correlação do tempo de geleamento com a velocidade de cura do filme aplicado. A maioria dos fabricantes realiza esta análise no hidrolizado feito em fabrica, portanto não é uma análise de uso unificado, já que cada fabricante tem sua própria formulação do hidrolizado. A determinação consiste em tomar uma quantidade do hidrolizado e adicionar uma substância básica como uma amina (piperidina, morfolina, etc) ou carbonato de amônio. Marca-se o tempo até que o hidrolizado comece a gelear. Para resultados reprodutivos deve-se padronizar temperatura, agitação, etc.

### **Como varia o “Gel Time” com a idade do hidrolizado**

O tempo de geleamento diminui com a idade do hidrolizado em função da continuação lenta da reação após a preparação. Durante a hidrólise, grupos SiOH são formados e estes se condensam com o envelhecimento do hidrolizado aumentando o tamanho das cadeias.

### **Preparação da superfície**

A superfície deve ser preparada pelo jateamento com areia para formação de angulações que permitam a melhor ancoragem do revestimento e o efetivo contato elétrico que vai possibilitar que ocorra o efeito galvânico. O primer deve ser aplicado no mesmo dia para evitar a reoxidação.



### Exemplo de formulação

A formulação a seguir é apenas um exemplo de aplicação do silicato de etila não pretendendo gerar um produto com performance comparável aos produtos comerciais. A adição de aditivos e alteração dos componentes permitirá que se atinja uma qualidade compatível com as necessidades do mercado.

Hidrolizado

Componente	Quantidade (%)
Siliethyl TS40	50
Etanol absoluto	46,9
Água	3
Acido clorídrico	0,20

Preparação

Parte A	Quantidade (%)	Observação
Hidrolizado	18	
Poli vinil butiral	2,0	40% em etanol
Bentone pré disperso	3,5	20% em aguarraz
Mica em pó	4,0	

Parte B	Quantidade (%)
Zinco Metálico	72,5

### Bibliografia

- B. Arkles, Silicon Esters, Kirk Othmer E. C. T, 4<sup>a</sup>ed, Vol 22, pg.69-81
- U. S. Pat 3.056.684 – Protective Coatings
- U. S. Pat 3.615.730 – Protective Coatings
- U. S. Pat 3.392.036 – Coating composition binders
- U. S. Pat 4.571.268 – Single package zinc rich coatings
- Brinker, C. J., Scherer, G.W. 1990. Sol Gel Science – Academic Press