

Osmose e Empolamento de Laminados

Resumo - Este trabalho explica as causas das bolhas de água na interface gelcoat-laminado. O conhecimento das causas deste fenômeno torna fácil e óbvia a compreensão das medidas preventivas. São apresentadas duas sugestões inéditas, não mencionadas pela literatura especializada que trata desse assunto. Em primeiro lugar o autor discorda da afirmação quase unânime de ser a hidrólise do poliéster a principal causa do problema. Em segundo lugar, é sugerido o uso de escamas de vidro no gelcoat para reduzir sua permeabilidade e retardar o fenômeno de OSMOSE.

1- O problema de bolhas de água em laminados pode ser reduzido significativamente combinando boas técnicas de laminação com escamas de vidro no gelcoat.

Antonio Carvalho Filho

Os equipamentos de Fiberglass em contacto prolongado com solventes, especialmente água, podem desenvolver bolhas na interface do laminado interno com o intermediário. Essas bolhas são causadas por osmose, fenômeno no qual as moléculas do solvente atravessam o laminado interno e se acumulam em falhas de laminação presentes na interface entre ele e o laminado intermediário. Esse fenômeno é muito conhecido, se manifestando com grande intensidade em reservatórios, cascos de embarcações e piscinas em contacto prolongado com água. Em menor escala esse problema ocorre também em revestimentos e equipamentos em presença de soluções aquosas ou outros solventes.

O QUE É OSMOSE

O conhecimento detalhado do mecanismo de osmose em laminados sugere as medidas preventivas para minimizar o problema. Os primeiros estudos do assunto levaram à suspeita de que as bolhas poderiam ser causadas por "inadequação do laminado interno". Posteriormente foi determinado que esse problema teria várias causas e manifestações que o tornam extremamente complexo.

Quando a osmose foi estabelecida como explicação para as bolhas, foi sugerido também que a hidrólise do poliéster era a principal fonte das substâncias solúveis em água, necessárias para formar a célula osmótica que originava as bolhas. Afinal, era necessário explicar de onde vinham essas substâncias hidrosolúveis e o fato das resinas isoftálicas apresentarem menor incidência de bolhas que as ortoftálicas, levou os primeiros pesquisadores a sugerir a hidrólise do poliéster como origem destas substâncias.

Afinal, a literatura sobre resinas poliéster sempre foi unânime em afirmar a maior resistência à hidrólise das resinas iso em comparação às orto.

Hidrólise, como sabemos, significa decomposição pela água. Assim, a hidrólise do poliéster implica na decomposição das ligações éster, regenerando as moléculas originais de glicol e diácido usadas para sintetizá-lo. A hidrólise dos poliésteres libera glicol livre, solúvel em água e capaz de formar bolhas (Fig. 1).

Essa reação acontece à temperatura ambiente, porém com velocidade muito baixa, que dificilmente explicaria o fenômeno das bolhas nos laminados. Estudos recentes indicam que a hidrólise dos poliésteres à temperatura ambiente somente tem importância após 10-11 anos de imersão. É sabido, contudo, que as bolhas de água se manifestam nos laminados muito antes disso, com cerca de 2-3 anos de imersão. Portanto, a hidrólise do poliéster não pode ser causa das bolhas observadas.

O fato é que existem nos laminados outras substâncias hidrosolúveis, como excesso de glicol e ácido livre presentes no poliéster, além de impurezas no tratamento superficial das fibras de vidro, catalisador e acelerador. A presença dessas moléculas solúveis em água explica o fenômeno de osmose e o aparecimento das bolhas sem necessariamente admitir a hidrólise da resina. Portanto, mesmo se existisse um poliéster absolutamente não hidrosolúvel, as bolhas ainda poderiam ocorrer devido a presença de outras substâncias solúveis em água no laminado.

A osmose pode ser entendida da seguinte maneira. As moléculas de uma solução qualquer estão em permanente movimento, chocando-se umas com as outras com energia que aumenta com a temperatura. Quanto maior a tempera-

Antonio Carvalho Filho — Owens Corning Fiberglas Ltda — São Paulo — Tel. 240-7900

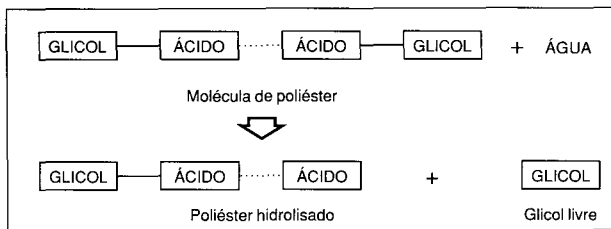


Fig. 1 - Hidrólise do poliéster, com liberação de glicol.

tura, maior a movimentação das moléculas. Essa afirmação é válida tanto para as moléculas do solvente como para as do soluto.

Suponhamos a situação mostrada na Fig.2, onde duas soluções com o mesmo solvente, mesma concentração e

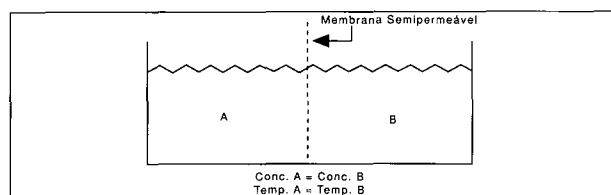


Fig. 2 - As soluções A e B têm a mesma concentração. Os fluxos do solvente através da membrana são iguais e a pressão osmótica não se manifesta.

mesma temperatura são separadas por uma membrana semipermeável. Membrana semipermeável é aquela que deixa passar apenas as moléculas do solvente (pequenas) barrando a passagem do soluto.

As moléculas do solvente passam da solução B para a solução A e dessa para aquela, sendo o fluxo de A para B igual ao fluxo de B para A. Nesse caso não ocorre mudança na concentração das soluções porque os fluxos de solvente são iguais nos dois sentidos. O nível do recipiente A permanece inalterado, como também o do recipiente B. Não existe, portanto, variação de pressão nos recipientes e o fenômeno de osmose não é percebido.

Vejam agora a situação mostrada na Fig. 3, onde a solução A é mais concentrada que a B. A partir do momento em que as soluções são colocadas em comunicação, separadas pela membrana semipermeável, o fluxo de solvente tem início de A para B e no sentido contrário. Ocorre, porém, que como a concentração da solução A é maior, existem menos moléculas de solvente por unidade de volume em A que em B e o fluxo é – apenas por essa razão – maior de B para A. Esse desequilíbrio de fluxos resulta na transferência de solvente de B para A. Essa transferência prossegue até que as duas concentrações se igualem e os fluxos se equilibrem.

O excesso de solvente transferido de B para A eleva o nível da solução A, significando aumento de pressão no recipiente A. Essa diferença de pressão, medida pelo desnível nos dois recipientes é conhecida como pressão osmótica e no ponto de equilíbrio é expressa por

$$\Delta P = (n_a - n_b) RT$$

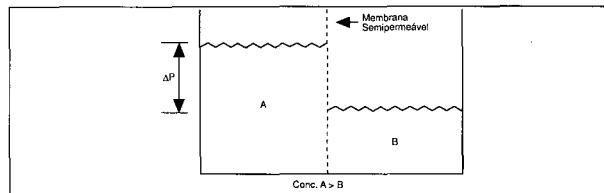


Fig. 3 - Ao serem colocadas em comunicação, as duas soluções estavam no mesmo nível. Nesse caso, como $Conc. A > Conc. B$, ocorre maior passagem de solvente de B para A, elevando o nível do recipiente A até as concentrações se igualarem e os fluxos se equilibrarem. ΔP é a pressão osmótica.

onde n_a e n_b são as concentrações molares originais das soluções A e B, R é a célebre constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Fica então claro que quando acontece o equilíbrio os fluxos de solvente ainda permanecem nos dois sentidos, porém, ao ser atingida a igualdade de concentrações nas duas soluções, eles se igualam e a pressão osmótica deixa de aumentar. No equilíbrio a pressão em A é maior que em B porque houve passagem de solvente de B para A através da membrana semipermeável, sem passagem de soluto. As moléculas de soluto não passam pela membrana porque têm grandes dimensões, o que não é o caso das pequenas moléculas de solvente.

O equilíbrio osmótico não acontece instantaneamente. O fluxo de solvente pode ser lento e demandar dias ou meses para atingir o equilíbrio. A permeabilidade da membrana é expressa pela quantidade de solvente que a atravessa por unidade de tempo e unidade de área, sendo função da sua espessura e do coeficiente de difusão do material que a constitui. A taxa de passagem de solvente pela membrana pode ser quantificada por:

$$Q = C(T) \cdot \frac{\Delta n}{\Delta x}$$

onde Q é a quantidade de solvente que atravessa a membrana por unidade de tempo e área, C(T) é o coeficiente de difusão do material da membrana, função da temperatura, Δn é a diferença de concentração de solvente na membrana correspondente ao incremento de espessura Δx . A equação acima pode ser integrada para:

$$Q = C(T) \cdot \frac{n_a - n_b}{\text{espessura da membrana}}$$

Portanto, a quantidade de solvente que atravessa a membrana por unidade de área e tempo é inversamente proporcional à sua espessura e diretamente proporcional à diferença de concentração das soluções. O coeficiente de difusão C(T) aumenta com a temperatura causando incrementos equivalentes na permeabilidade da membrana. Assim, o tempo requerido para ser atingido o equilíbrio osmótico depende de:

- Espessura da membrana semipermeável. Quanto maior essa espessura, mais longo o tempo para ser atingido o equilíbrio osmótico.
- Coeficiente de difusão da membrana. Quanto maior esse coeficiente, menor o tempo. Membranas absolutamente

impermeáveis não geram pressão osmótica.

• **Temperatura.** Quanto mais alta a temperatura, maior é a atividade motriz das moléculas de solvente e menor o tempo requerido para ser atingido o equilíbrio. Esse fato é usado em laboratório para reduzir o tempo dos ensaios de avaliação de membranas.

A taxa de passagem de solventes pela membrana, bem como a pressão osmótica final, no equilíbrio, são diretamente proporcionais à diferença de concentração de soluções. Isso explica porque água desmineralizada é extremamente prejudicial aos laminados de Fiberglass e água do mar não é tão agressiva quanto água doce. As soluções diluídas são mais prejudiciais que as concentradas no que diz respeito à formação de bolhas por osmose. O fluxo de solvente pela membrana semipermeável é maior no início do contato dela com as soluções A e B, quando é grande a diferença de concentrações n_a e n_b . Esse fluxo diminui gradualmente, sendo igual a zero quando $n_a = n_b$.

Voltando à Fig. 2, vamos analisar o que aconteceria se a parede do reservatório A não fosse impermeável. Nesse caso as moléculas do solvente passam de B para A através da membrana, conforme sabemos. Porém, ao mesmo tempo que essas moléculas passam de B para A, elas também escapam pela parede do recipiente A. Se a quantidade de solvente que escapa pela parede de A for maior que a que entra nele pela membrana, não ocorre acúmulo de solvente em A. Portanto, uma célula osmótica exige também, para sua existência, um ambiente confinado A cujas paredes deixam passar menos solventes que a membrana semipermeável. Se essa condição não for cumprida, não acontece aumento de pressão no "recipiente A" porque o solvente que atravessa a membrana escapa por suas paredes, não se acumulando nele. Portanto, se conseguirmos reduzir a permeabilidade da membrana de modo que o fluxo de solvente que entra através dela seja inferior ao que escapa pelas paredes do recipiente A, a pressão osmótica não acontece.

CÉLULA OSMÓTICA EM LAMINADOS

Os laminados de Fiberglass podem formar células osmóticas nas condições mostradas na Fig.4. O recipiente B é constituído pelo próprio equipamento que contém a solução B. O laminado interno, permeável a moléculas do solvente e impermeável ao soluto, corresponde à membrana semipermeável. O recipiente A é formado por qualquer falha de laminação presente na interface do laminado interno com o intermediário. O restante do laminado constitui a parede do recipiente A. Essa parede, como sabemos, não é impermeável ao solvente, que a atravessa e é dissipado na atmosfera.

A osmose em laminados ocorre da seguinte maneira:

As moléculas de solvente passam através do laminado interno a uma taxa que depende de:

a) **Concentração da solução.** Quanto maior a concentração da solução armazenada, menor a taxa de permeação. As so-

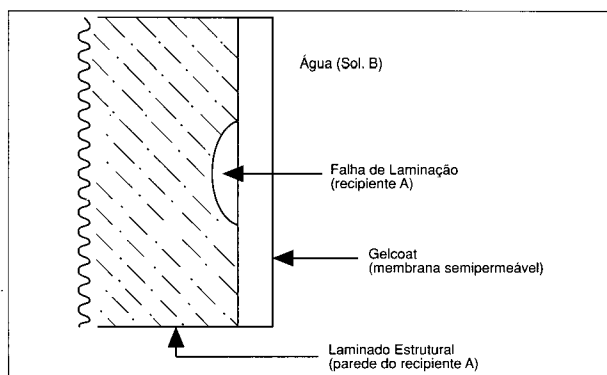


Fig. 4

Recipiente B — Volume limitado pelo equipamento (tanque ou reservatório).

Solução B — Solução armazenada pelo equipamento, em contato com o laminado interno.

Membrana Semipermeável — Laminado interno

Recipiente A — Falha de laminação (oclusão de ar) na interface do laminado interno com o laminado intermediário.

Solução A — O solvente que passa pelo laminado interno se acumula no recipiente A, solubilizando substâncias ali encontradas.

Parede do recipiente A — Formada pelo laminado intermediário e estrutural.

luções diluídas são mais agressivas que as concentradas.

b) **Coefficiente de difusão do laminado interno.** Quanto menor esse coeficiente, mais lenta é a passagem e mais longo é o tempo para surgimento das bolhas. A redução da taxa de passagem do solvente pelo laminado interno não implica na eliminação do empolamento, mas apenas em seu retardamento.

c) **Espessura do laminado interno.** Quanto maior a espessura da membrana semipermeável, mais tempo o solvente leva para chegar aos locais de formação da célula osmótica. Uma experiência realizada com resina poliéster em contato com água a 70°C resultou no surgimento de bolhas após 350 horas e 1500 horas respectivamente para laminados internos com 0,25 mm e 2,0 mm de espessura.

d) **Temperatura da solução.** Quanto mais elevada a temperatura, maior a taxa de permeação. Para água, o tempo para surgimento de bolhas em função da temperatura pode ser exemplificado pela tabela abaixo:

Temperatura da Água	Tempo para Formação de Bolhas
20°C	2 anos
40°C	1 mês
60°C	20 dias
80°C	5 dias
100°C	2 dias

O solvente que atravessa o laminado interno pode ter dois destinos. As moléculas que não incidem nas falhas de laminação existentes na interface (recipiente A) atravessam o laminado estrutural, sendo eventualmente dissipadas do lado oposto. As moléculas que encontram falhas de laminação, o chamado recipiente A, se acumulam nelas, formando solução com substâncias solúveis lá encontra-

das. Algumas dessas moléculas novamente atravessam o laminado interno e voltam para o recipiente B de onde vieram. Outras atravessam os laminados intermediário e estrutural, sendo dissipadas do lado oposto. Acontece que geralmente a permeabilidade desses laminados é menor que a do laminado interno. Isso significa que o solvente passa mais rapidamente pelo laminado interno que através deles. Então acontece aquilo que já foi falado, da parede do recipiente A (laminado intermediário e estrutural) ter permeabilidade inferior à da membrana (laminado interno), possibilitando o acúmulo de solvente nas falhas de laminação. A célula osmótica fica completada se existirem substâncias solúveis nas falhas de laminação. O solvente se acumula nessas falhas aumentando a pressão osmótica e com o tempo levantando o laminado interno, formando as bolhas, ou empolamento. No ponto de equilíbrio, a pressão osmótica é:

$$\Delta P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots - n_b) RT$$

sendo $n_1 + n_2 + n_3$, etc, as concentrações molares das substâncias solúveis presentes no recipiente A e n_b a concentração da solução armazenada no equipamento.

Pré-requisitos Para Formação de Pressão Osmótica Em Laminados

Para que ocorra pressão osmótica – e bolhas – em laminados, as seguintes condições devem ser cumpridas:

- **Imersão prolongada.** Se o tempo da imersão for muito curto, o solvente que atravessa o laminado interno retorna através dele, não tendo tempo para se acumular no recipiente A (falha de laminação) e não gerando, portanto, pressão osmótica.

- **Existência do laminado interno.** Estruturas sem o laminado interno que constitui a membrana semipermeável, não devem apresentar bolhas generalizadas.

- **Existência de falhas de laminação.** Se tais falhas não estiverem presentes, deixa de existir o “recipiente A” e não acontece o fenômeno de osmose. Falhas de laminação (oclusão de ar) no laminado estrutural não causam pressão osmótica porque a taxa de passagem de solvente é a mesma através das paredes que circundam a falha, entrando nela e dela saindo com igual facilidade, não se acumulando no “recipiente A”.

- **A permeabilidade do laminado interno deve ser superior à dos laminados intermediário e estrutural combinados.** Isso é necessário para que mais solvente entre no “recipiente A” do que é dissipado para a atmosfera através da parede do equipamento. Portanto, a pressão osmótica pode ser eliminada se a permeabilidade do laminado interno for reduzida até ficar inferior à do resto da parede. Isso explica a extraordinária resistência a bolhas dos equipamentos cujos laminados internos são construídos com camadas de vidro.

- **Existência de substâncias solúveis na interface do laminado interno com o intermediário.** A ausência de tais substâncias impossibilita a formação da célula os-

mótica.

Se qualquer uma dessas cinco condições não for cumprida, as bolhas não se formam.

SUBSTÂNCIAS SOLÚVEIS PRESENTES NOS LAMINADOS

Os laminados de poliéster reforçado com fibras de vidro contém várias substâncias solúveis. Amostras recolhidas de bolhas de água, analisadas em laboratório, revelam algumas dessas substâncias.

- **Propileno Glicol**, que pode ser proveniente tanto de excesso de glicol não reagido na síntese do poliéster, como de hidrólise da extremidade da molécula dessa resina. O propileno glicol é a substância que aparece em maior concentração nas bolhas de água, sendo assim o maior responsável pela pressão osmótica em soluções aquosas. Comparadas às resinas ortoftálicas, as isoftálicas são sintetizadas com menos glicol, têm menor teor de glicol livre e por isso apresentam menor tendência a formar bolhas de água. As resinas bisfenólicas, sintetizadas com bisfenol. A propoxilado em lugar do propileno glicol são menos suscetíveis ainda à formação de bolhas. As resinas viniléster não contém glicol e por isso estão livres da influência desse grande gerador de pressão osmótica. Essa é, talvez, a explicação da alta resistência a formação de bolhas de água apresentada pelas resinas viniléster quando comparadas aos poliésteres

Alguns fabricantes de poliéster usam glicóis para ajustar a viscosidade e tixotropia de seus produtos. Essa prática é condenável por introduzir nos laminados essas substâncias hidrosolúveis, geradoras de pressão osmótica em presença de soluções aquosas.

Obs.

A hidrólise do poliéster libera glicóis no laminado. Porém, à temperatura ambiente, essa reação é muito lenta e insignificante na formação de bolhas.

- **O benzaldeído** aparece em seguida na lista dos grandes causadores de bolhas de água. O benzaldeído não existe na resina nem em qualquer outro ingrediente usado em sua síntese. Ele é formado pela oxidação do estireno em presença de radicais livres, na superfície do laminado que cura exposta ao ar. O estireno é pouco solúvel em água e praticamente não gera pressão osmótica em soluções aquosas. Contrariamente ao estireno, o benzaldeído é solúvel em água e contribui para a formação de bolhas em soluções aquosas. As bolhas de água formadas em laminados geralmente têm cheiro de amêndoa, característico do benzaldeído.

Uma maneira de evitar a transformação do estireno em benzaldeído é não esperar pelo tempo de toque da resina antes de prosseguir com a laminação. É durante a espera pelo ponto de toque que o estireno é oxidado a benzaldeído, na superfície oposta ao ar. Os véus de superfícies usados no la-

minado interno permitem a aplicação imediata do laminado intermediário, sem esperar pelo tempo de toque. O véu de superfície impede que as fibras de vidro do laminado intermediário atravessem a resina úmida (não curada) do laminado interno, atingindo a superfície da estrutura. Isso explica porque o laminado intermediário pode ser aplicado imediatamente sobre o interno sem esperar pelo tempo de toque.

A laminação imediata sobre a resina úmida, além de não dar tempo para o oxigênio do ar transformar o estireno em benzaldeído, serve também para outra função muito importante no combate às bolhas ao reduzir as falhas de laminação na interface, o chamado "recipiente A". Isso acontece porque a laminação sobre resina úmida facilita a molhagem interlaminar e reduz a probabilidade de oclusão de ar e outras falhas de laminação na interface. A oxidação do estireno à benzaldeído ocorre quando a cura acontece em presença de oxigênio. As bolhas de ar — contendo oxigênio — têm as paredes internas ricas em benzaldeído por essa razão. Portanto, toda e qualquer bolha de ar gera benzaldeído hidrossolúvel, que contribui para a pressão osmótica em presença de soluções aquosas.

Além do propileno glicol e benzaldeído, outras substâncias hidrossolúveis são encontradas nas bolhas de água. Isoladamente elas podem não representar muito em termos de pressão osmótica, porém seu efeito combinado pode ser apreciável se lembrarmos que a pressão osmótica final é determinada pela soma das concentrações molares de todas as substâncias solubilizadas no recipiente A.

$$\Delta P = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots - nb)RT$$

Algumas dessas substâncias e suas possíveis origens são:

- O ácido acético, usado para hidrolisar o silano do tratamento superficial das fibras de vidro;
- Ions metálicos, principalmente cálcio, provenientes das fibras de vidro;
- Resíduos de MEKP e naftenato de cobalto;
- Impurezas na resina, pigmentos, cargas e estireno;
- Sais solúveis presentes em cargas minerais;
- Acetona proveniente dos roletes, pincéis e rolos usados na laminação;

Com excessão dos glicóis, todas as substâncias solúveis listadas acima estão presentes tanto nas resinas viniléster como nas poliéster. Assim, o uso de resina viniléster sem dúvida reduz a incidência de bolhas, porém não as elimina, porque apenas uma das causas do problema é eliminada (o propileno glicol), permanecendo as outras, como acetona, MEKP, cobalto, benzaldeído e outros. A solução definitiva do problema de bolhas aconteceria se fosse possível impedir que a água ou solvente atravessasse o laminado interno. Sendo isso impossível, pelo menos devemos procurar reduzir sua passagem a valores mínimos.

O coeficiente de difusão da água nas resinas varia com o seu tipo, formulação e método de síntese. Os laminados — contendo fibras de vidro — são menos permeáveis que as resinas não reforçadas, sendo as menores taxas de per-

meação obtidas com resinas contendo escamas de vidro.

A tabela abaixo mostra valores típicos de taxas de permeação à água de algumas resinas e seus laminados, tomando as ortoftálicas como referência.

Tipo de Resina	Permeabilidade relativa à água 23°C
Ortoftálica	100
Isoftálica	138
Viniléster (bisfenol A)	108
Laminado com 30% fibras de vidro	80
Laminado com 20% escamas de vidro	5

A tabela indica que para combater as bolhas de água é melhor usar laminado interno ortoftálico e laminado intermediário com resina isoftálica porque a permeabilidade dessas é superior à das ortoftálicas. O laminado interno ortoftálico deixa passar menos água que um equivalente em resina isoftálica, o que é bom. Por outro lado o laminado isoftálico deixa passar mais água para a atmosfera, o que também é muito bom. Além dessas considerações, o laminado intermediário com resina isoftálica contém menos propileno glicol que o correspondente em resina ortoftálica, o que é também muito bom. Quem diria: laminado interno com resina ortoftálica, seguido de resina isoftálica. A indústria náutica faz exatamente o contrário, usando gelcoat iso e laminação com resina ortoftálica. Essa observação seria válida se a permeabilidade das resinas fosse o único fator a controlar a formação de bolhas. Sabemos que existem outros fatores, talvez mais importantes que a permeabilidade, a influenciar o fenômeno de osmose.

Obs.

O termo gelcoat usado na indústria náutica corresponde ao nosso laminado interno.

No que diz respeito à permeabilidade à água, não existe diferença apreciável entre as resinas ortoftálicas e as viniléster sintetizada com bisfenol. As fibras de vidro reduzem a permeabilidade das resinas. Em geral, à temperatura ambiente, os laminados com 30% de fibras de vidro têm permeabilidade a água igual a 80% da apresentada pelas resinas não reforçadas. Esse fato é de grande importância na formação da célula osmótica porque, por ter menor permeabilidade, o laminado estrutural retarda a dissipação das moléculas de água e solvente para o lado oposto, permitindo que elas se acumulem no "recipiente A", gerando pressão osmótica.

O efeito das escamas de vidro é dramático na redução da permeabilidade dos laminados. Resinas com 20% de escamas têm taxa de permeação igual a 5% de seu valor original, sem escamas. Isso justifica o uso de escamas de vidro nos laminados internos. As resinas viniléster sintetizadas com bisfenol F (Novolac) também têm baixa permeabilidade e são muito usadas em contato com solventes.

As escamas reduzem a taxa de penetração da água e

outros solventes através do laminado interno retardando o empolamento. A pressão osmótica pode até mesmo ser eliminada com o uso de escamas porque a taxa de escape de solvente pela parede do equipamento pode ser igual à sua taxa de entrada pelo laminado interno. Isso acontecendo o solvente não se acumula nas falhas de laminação e as bolhas não se formam.

O que dissemos referente à água é aplicável a qualquer outro solvente em contato com laminados de Fiberglass. Naturalmente, mudando o solvente, mudam também as substâncias solúveis que, presentes no recipiente A, geram pressão osmótica. O estireno residual, por exemplo, não gera pressão osmótica em presença de água, mas pode gerar em contato com outros solventes. O mesmo se aplica ao dimetilftalato usado como veículo para o MEKP.

CONCLUSÕES

Impedir definitivamente o aparecimento de bolhas de água ou empolamento é muito difícil em vista da impossibilidade de eliminar as substâncias solúveis presentes nas resinas e aditivos que entram na composição do laminado. Porém, a compreensão da base teórica do problema, isto é, o entendimento do mecanismo de formação da célula osmótica bem como a identificação da origem das substâncias solúveis, ajuda a combater o problema. A ocorrência das bolhas e empolamento fica definitivamente eliminada se:

- A célula osmótica deixar de existir.
- As substâncias solúveis forem todas eliminadas.

A eliminação das substâncias solúveis do laminado é, repetimos, impossível com as matérias-primas atualmente disponíveis.

No que diz respeito à célula osmótica, duas coisas podem ser feitas:

- Eliminação das falhas de laminação na interface, como bolhas de ar, fibras de vidro mal impregnadas, má dispersão dos aditivos nas resinas e outras causas. A laminação com véu de superfície facilita a remoção do ar e diminui a incidência de falhas de laminação na interface. A laminação deve ser feita com cuidado e esmero, para não deixar falhas que caracterizem o "recipiente A".
- Impermeabilização plena do laminado interno, de modo a não permitir que moléculas de solvente o atravessem e se acumulem nas eventuais falhas de laminação presentes na interface dele com o laminado intermediário. O uso de escamas de vidro no laminado interno reduz sua permeabilidade e ajuda a combater a pressão osmótica.

Na impossibilidade de resolver completamente o problema, restam ao laminador algumas medidas que podem retardar o surgimento ou reduzir significativamente a magnitude das bolhas. Essas medidas são:

- Usar laminado interno mais espesso, com dois véus ao invés de apenas um. Isso deve ser feito com cautela porque quanto maior a espessura do laminado interno, mais

suscetível ele é a trincas quando submetido a impacto.

- Evitar o uso de aditivos solúveis em água ou outros solventes. Jamais usar glicol ou acetona para ajustar a viscosidade da resina. As resinas ortoftálicas têm maior teor de glicol residual que as isoftálicas e por isso têm pior desempenho que elas. As resinas viniléster não contêm glicol residual e são as melhores nesse particular.

- Usar somente cargas inertes e bem lavadas. As cargas podem conter impurezas solúveis que aumentam significativamente a incidência de bolhas.

- Nunca usar excesso de MEKP ou cobalto, que além de dificultar a cura adequada da resina, tornando-a mais permeável, aumenta a presença de substâncias solúveis.

- Da mesma maneira, escassez de MEKP e cobalto, dificultando a cura da resina, aumenta sua permeabilidade e deixa o laminado com estireno residual muito alto.

- Todo e qualquer aditivo, líquido ou sólido, adicionado à resina, deve ser bem disperso nela para evitar oclusão de ar ou bolsões de substâncias solúveis que formam o chamado "recipiente A".

- Usar escamas de vidro para reduzir a permeabilidade do laminado interno. Se a permeabilidade do laminado interno for reduzida a valores tais que a quantidade de solvente que passa por ele seja inferior à que escapa pelo lado oposto do laminado, as bolhas deixam de acontecer. O problema é que a espessura do laminado estrutural é muito maior do que a do laminado interno e, como a permeabilidade diminui com o aumento da espessura, o coeficiente de difusão do laminado interno deveria ser reduzido a valores muito baixos para compensar a maior espessura do resto da parede. As escamas de vidro são tão eficientes nesse particular que, pelo menos em teoria, podem resolver definitivamente o problema de bolhas, dependendo das espessuras envolvidas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Blister Performance of GRP Systems in aqueous environments; Norwood, Edgell, Hankin; 36th Annual Conference of the SPI, 1981.
- 2 - Variables Influencing the Blister Resistance of Marine Laminates; Adams; 37th Annual Conference of the SPI, 1982.
- 3 - Blistering in Gelcoated Reinforced Plastics Laminates Exposed to Water; Brueggemann, Denoms; 38th Annual Conference, SPI, 1983.
- 4 - The Effect of Gelcoat Composition on Osmotic Blister Formation; Curry, 42nd SPI Conference, 1987.
- 5 - The Effect of Coatings on Blister Formation; Marino, Rose, Rockett; 41st SPI Conference, 1986.
- 6 - Blister Formation in RP: The Origin of the Osmotic Process; Davis, Ghotra, Malhi, Pritchard; 38th SPI Conference, 1983.
- 7 - Variables Influencing the Performance of Gelcoated Laminates; Edwards; 34th SPI Annual Conference, 1979. ●