

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

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

Tintas Epóxi - NOVOLACAS

Celso Gnecco¹

Abstract

Although it is not an innovation for the researchers or studios of the subject and for some professionals formulators of the anti-corrosives coatings industry, the resin NOVOLAC is yes, an newness innovatory technology for the users' great majority, specifiers and applicators, of paints and coatings in the Brazilian market. The "new" NOVOLAC began to appear at our market there are approximately two years and it made possible the development of new coatings that came from encounter to the resistance and durability needs in several application fields at the industrial works. The difference between coatings and linings doesn't find clear definition in any Brazilian norm, nor in the one of Terminology of ABNT, but in the popular, coating is the dry film up to 1 mm of thickness and linings, above 1 mm. The new products with base in NOVOLAC are in the threshold between coating and lining.

The paints epoxy NOVOLAC, amine cured, are projected for resistances to the worst industrial conditions, because they present greater chemical resistances where there are acids, bases and organic solvents spillages, immersion in corrosive products (in high concentrations and temperatures) and mechanical resistances, since it support heat in higher temperatures than the conventional coatings and resist to abrasion wear, because it have higher hardness. When incorporate with ceramic fillers or glass flakes or with lamellar pigments as the micaceous iron oxide, its capacity to resist to conditions in that other coatings don't get, it is evidenced then.

The application way can vary from conventional spray pistols, for coatings with volume solids from 75% to 90% even systems "plural component", for coatings with volume solids of 100% (without solvents – No VOC).

The objective of this paper is to present three coatings or linings that use the technology of NOVOLAC, its properties, characteristics of resistances, fields of industrial application and comparisons among these products.

Resumo

Embora não seja uma novidade para os pesquisadores ou estudiosos do assunto e para alguns profissionais formuladores da indústria de tintas anticorrosivas, a resina NOVOLACA é sim, uma novidade para a grande maioria dos usuários, especificadores e aplicadores, de tintas no mercado brasileiro. A "nova" NOVOLACA começou a aparecer no nosso mercado há poucos anos e possibilitou o desenvolvimento de novas tintas que vieram de encontro às necessidades de resistência e durabilidade em diversos campos de aplicação na indústria. A diferença entre tintas e revestimentos não encontra definição clara em nenhuma norma, nem na de Terminologia da ABNT, mas no popular, tinta é o filme seco de até 1 mm de espessura e revestimento, acima de 1 mm.

Há também o conceito de que a tinta é usada em pinturas externas de tanques e tubulações e revestimentos são os produtos usados na pintura interna. Os produtos novos com base na NOVOLACA estão no limiar entre tinta e revestimento. Em inglês: Coatings and Linings.

As tintas epóxi NOVOLACA, curadas com poliamina, são projetadas para resistirem às piores condições industriais, pois apresentam maiores resistências químicas onde há derrames de ácidos, bases e solventes orgânicos, imersão em produtos corrosivos (em maiores concentrações e temperaturas) e resistências mecânicas, já que suportam calor em temperaturas maiores do que as tintas convencionais e ao desgaste por abrasão, pois têm maior dureza. Quando reforçadas com pigmentos lamelares como o óxido de ferro micáceo ou com cargas cerâmicas ou fibra/flocos de vidro, sua capacidade de resistir à agressividade do ambiente e proteger contra a corrosão é muito melhorada.

A forma de aplicação pode variar de pistolas convencionais, para tintas com teores de sólidos por volume de 75% a 90% até pistolas “plural component”, para tintas com sólidos por volume de 100% (sem solventes).

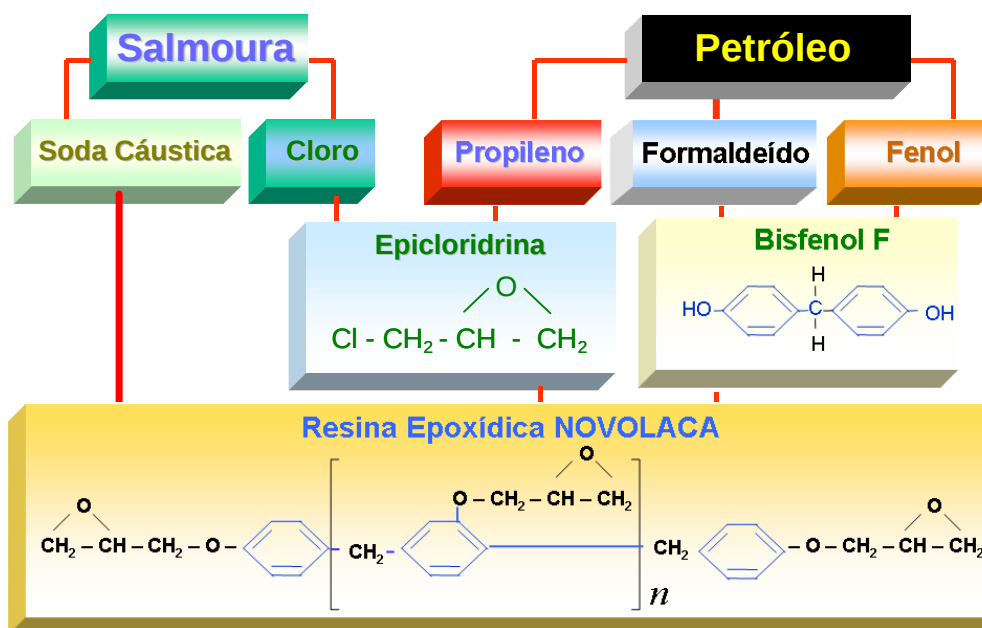
O objetivo deste trabalho é apresentar três tintas ou revestimentos que utilizam a tecnologia das NOVOLACAS, suas propriedades, características de resistências, campos de aplicação industrial e comparações entre estes produtos.

Palavras-chave: corrosão, tintas e revestimentos epóxi NOVOLACAS resistentes.

Introdução

As tintas epóxi convencionais utilizam a resina EDGBA – Éter Diglicidil de Bisfenol A. Esta resina é versátil e muito utilizada em tintas para uso geral e principalmente para uso na Manutenção Industrial. Pode ser curada com Poliaminas, Poliamida, Isocianato Alifático ou Aromático, Amidoamina e Fenalkamina. As curadas com aminas oferecem maior resistência química do que as outras. No entanto, este tipo de tinta não era suficiente para resistir a condições agressivas e específicas de algumas utilizações na indústria, principalmente em interiores de tanques e tubulações que ficam em contato permanente ou eventual com soluções ou produtos químicos. Para satisfazer esta necessidade, foi desenvolvida a resina NOVOLACA, que tem a mesma origem da resina EDGBA, ou seja, reagindo Fenol com Acetona, só que no caso da NOVOLACA a reação do Fenol é com Formaldeído, obtendo-se o Bisfenol F, que depois reage com a Epicloridrina e produz a. EDGBF – Éter Diglicidil de Bisfenol F, conhecida como NOVOLACA.

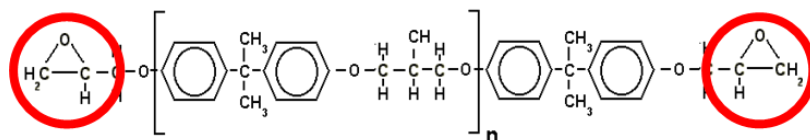
¹Celso Gnecco - Sherwin-Williams-Unidade Sumaré – Gerente de Treinamento Técnico



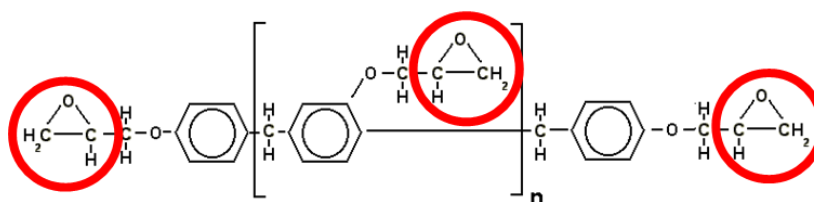
A resina epóxi, contém grupos Glicidilas, onde estão os anéis C-O-C, que são os grupos epóxi, responsáveis pela reação com as aminas - NH dos catalisadores.

A diferença marcante entre a NOVOLACA e a resina EDGBA é que esta contém somente dois Grupos Glicidilas e a NOVOLACA apresenta além das duas Glicidilas nas pontas da cadeia, várias outras Glicidilas no meio da cadeia, repetidas n vezes.

EDGBA (BADGE)



NOVOLACA



Isto significa maior reatividade e maior possibilidade de ligações cruzadas (cross-linkings), resultando em um material mais resistente do ponto de vista físico e químico. As tintas epóxi formuladas com EDGBA têm resistência ao calor seco em torno de 120°C. A tinta epóxi cuja resina base é a NOVOLACA e curada com poliaminas, apresenta maior resistência ao calor (de 149 a 260°C), resistência ao desgaste (dureza), maior resistência à imersão em produtos químicos e em maiores concentrações e temperaturas.

A tinta epóxi NOVOLACA é projetada para resistir às piores condições industriais, ou seja, onde há derrames de ácidos, bases e solventes orgânicos, pois possui alta resistência química a produtos corrosivos. Uma grande vantagem em relação as tintas de concepção mais antigas a base de resinas epóxi NOVOLACAS é o fato de serem

curadas à temperatura ambiente (as primeiras NOVOLACAS necessitavam de calor para a atingir a cura completa). As NOVOLACAS atuais, além de reforçadas com pigmentos lamelares e com aditivos modernos que melhoram as propriedades de desempenho, são curadas com agentes de cura amínicos mais avançados e que proporcionam melhores propriedades de resistências.

A combinação destas matérias primas resulta no que se chama de fórmula da tinta ou do revestimento. A otimização da fórmula é que vai levar ao melhor desempenho. Isto quer dizer: dependendo da combinação dos participantes da fórmula podemos ter tintas de diferentes desempenhos. Com a mudança de uma matéria prima ou da sua quantidade, as propriedades do produto final podem ser completamente alteradas.

Discussão

A gama de produtos epóxi NOVOLACA é grande, mas neste trabalho nos concentraremos em três tintas, curadas preponderantemente com aminas e com cargas de Óxido de Ferro Micáceo, Cargas Convencionais e com Flocos de Vidro.

Ordenando os produtos, que chamamos de A, B e C, em função do seu teor de Sólidos por Volume (SV), montamos o seguinte quadro:

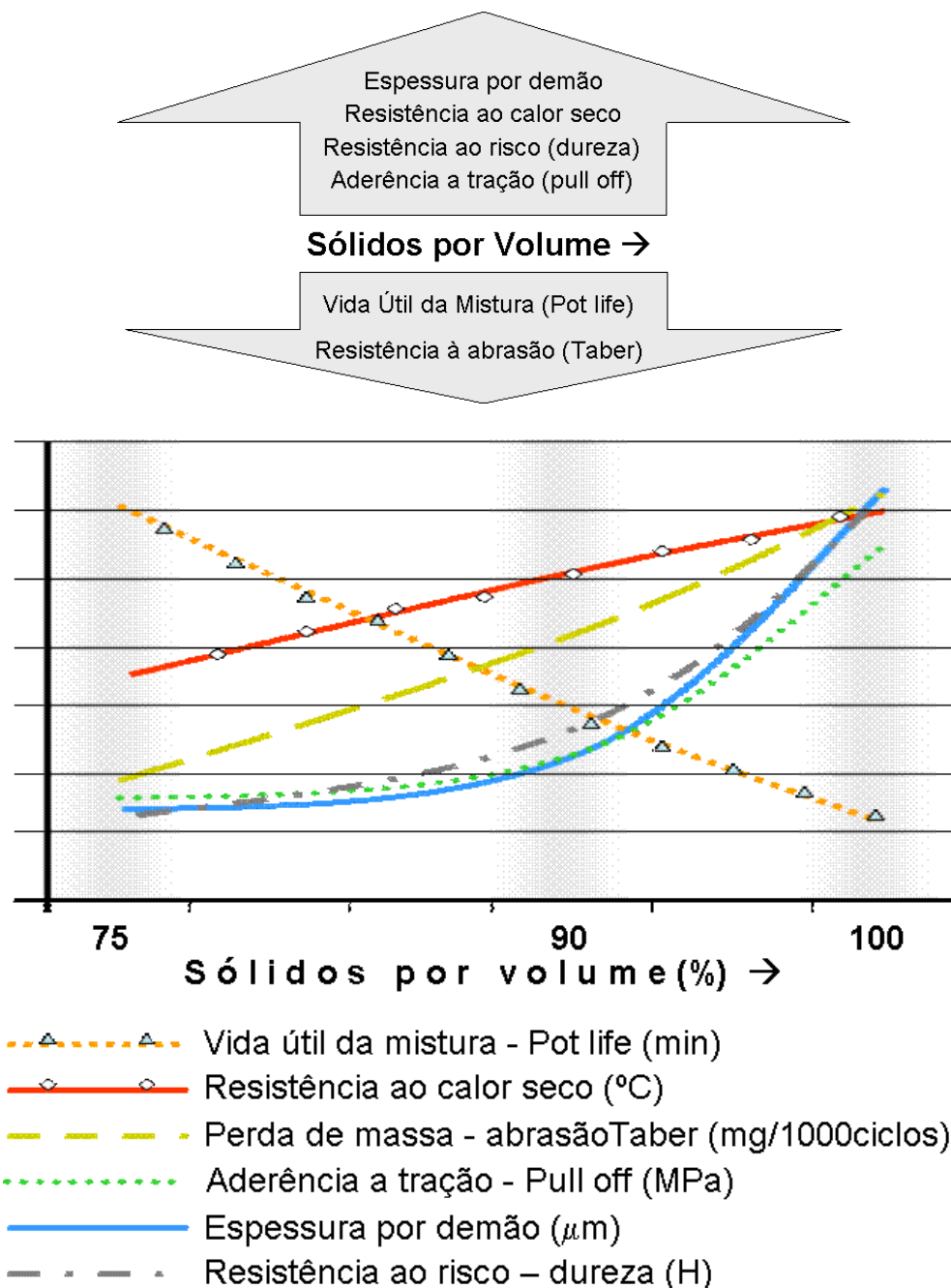
Quadro com o resumo das principais propriedades:

Propriedades	Produto A	Produto B	Produto C
Agente de cura	Aminas/amidoamina	Aminas	Aminas
Carga (Filler)	Óxido de Ferro Micáceo (MIOX)	Cargas Convencionais	Flocos de Vidro
Proporção de mistura A:B	4:1	4:1	2:1
SV (%)	75	90	100
EPS (µm) espessura recomendada p/demão	125 a 150	200 a 250	500 a 1250
Resistência ao calor seco (°C)	149	218 a 232	260
Aderência ASTM D 4541	5,5 MPa	8,3 MPa	19,5 MPa
Resistência ao risco com lápis (dureza)	2H	4 H	9 H
Pot life a 25°C	120 min	60 min	25 min
Resistência a Abrasão ASTM D4060, CS17, 1000 ciclos, carga de 1kg – perda de massa	26 mg	60 mg	89 mg
Preparo de superfície p/imersão (ISO 8501-1)	Sa 2 ½	Sa 2 ½	Sa 2 ½
Perfil de rugosidade	50 µm	50 a 75 µm	50 a 75 µm

Observando o quadro acima, e ordenando as propriedades dos produtos com base nos Sólidos por Volume nota-se que a espessura por demão, a resistência ao calor seco, a aderência e também a resistência ao risco (dureza) aumentam com o aumento dos sólidos por volume.

Por outro lado, a vida útil da mistura (pot life) e a resistência à abrasão decrescem com o aumento dos sólidos por volume. No quadro e no gráfico abaixo, a resistência à abrasão aparece invertido, pois quanto maior o número, maior é a perda de massa e isso quer dizer menor resistência à abrasão. Quanto menor é o desgaste sob ação do rebolo abrasivo, menor é a perda de massa.

¹Celso Gnecco - Sherwin-Williams-Unidade Sumaré – Gerente de Treinamento Técnico



Comentários:

A tentativa de ordenação das propriedades em função dos sólidos por volume das três tintas permitiu a elaboração do gráfico acima, com as curvas usando a mesma escala, de onde foram tiradas algumas conclusões, mas a evolução de cada curva não pode ser interpretada exclusivamente só no teor de solventes das três tintas. Outros fatores devem ser considerados na avaliação, pois o uso de diferentes matérias primas e do teor delas na formulação podem naturalmente conduzir a resultados diferentes entre produtos.

Vamos comentar cada uma das propriedades:

Espessura por demão – Com o aumento dos sólidos por volume, é compreensível que haja a possibilidade de se conseguir maiores espessuras por demão, chegando à máxima de 800 μm no produto C sem solvente (100% sólidos) - *[o comportamento face ao aumento de sólidos é coerente]*.

¹Celso Gnecco - Sherwin-Williams-Unidade Sumaré – Gerente de Treinamento Técnico

Resistência ao calor seco – Neste caso, o aumento da resistência ao calor é resultado do tipo de resina e do tipo de carga (filler) utilizada. O teor de solventes pouco interfere na resistência ao calor da camada seca. A princípio, era de se supor que o MIOX teria resistência ao calor menor do que os flocos de vidro, mas encontramos nas literaturas dos fornecedores de matérias primas que o ponto de fusão do MIOX é $> 1000^{\circ}\text{C}$ e dos flocos de vidro entre 930 e 1020°C . Portanto não há uma diferença significativa entre as cargas, sendo que as duas são igualmente resistentes à altas temperaturas e muito acima do que as resinas epóxi NOVOLACAS resistem - *[O aumento da resistência ao calor nestes três produtos não pode ser atribuído ao teor de sólidos crescente e nem ao tipo de carga, porque as propriedades destas quanto calor são muito próximas, ficando a interpretação ligada ao fato de as composições das fórmulas serem diferentes]*.

Aderência à tração – A maior força necessária para o arrancamento do pino (dolly) é devida à maior coesão das tintas e maior adesividade ao substrato obtidas não tanto com a diminuição do teor de solventes mas com o tipo de agentes de cura aminas – Não há uma resina amina pura, nos três tipo de agente de cura considerados. Tratam-se de aminas especiais e algumas delas são: Ciclohexanoamina, Poliamidoamina Patenteada, Poliamina Patenteada, Ciclohexano Diamina, Tetraetilen Pentamina, Dietileno Triamina, Metileno Diciclo Hexilnilina e Tridimetilaminametil fenol). O arranjo estrutural das cargas (fillers) usadas e o PVC (conteúdo de pigmento em volume) também influenciam da maior coesão da camada sob ação do esforço de tração - *[o comportamento de aumento da aderência em razão do aumento dos sólidos é coerente, embora não seja a única causa]*.

Resistência ao risco – A maior dureza também não se pode dizer que é função do maior teor de sólidos por volume mas devido à formulação com resinas mais rígidas por natureza química e cargas mais duras que conferem ao filme a capacidade de resistir à penetração da mina do lápis na superfície da tinta e por isso maior resistência ao risco - *[o comportamento de aumento da resistência ao risco em função do tipo de resina e seu catalisador, do tipo de carga e do aumento dos sólidos é coerente]*.

Vida útil da mistura – Quanto menos solvente mais reativa fica a mistura, pois o solvente dificulta a reação por se interpor entre os grupos reagentes dos dois componentes. Em uma tinta com menor teor de solvente a reação é mais direta e por isso mais rápida, resultando em menor tempo de vida útil (pot life). Neste caso, o aumento do teor de sólidos influencia diretamente o seu pot life - *[o comportamento de diminuição do pot life em função do aumento dos sólidos é coerente]*.

Resistência à abrasão – O teste com o aparelho Taber, consiste em usar o rebolo CS17 para provocar o desgaste que é medido pela perda de massa em 1.000 ciclos de abrasão. Comparando os resultados da tinta de menor teor de sólidos por volume, a de 75% - produto A com 26 mg/1000 ciclos contra a de 100% de sólidos – produto C, com 89 mg/1000 ciclos, os valores parecem invertidos, pois quanto maior a dureza, menor deveria ser o desgaste ou a perda de massa. A explicação poderia ser a maior quantidade de solvente que fica retida por um tempo maior. Uma tinta 100% sólidos praticamente não tem solvente retido. Quanto mais mole é a tinta em teste, mais o rebolo CS17 sofre empastamento e deixa de provocar abrasão. Esta é apenas uma hipótese, mas bastante improvável, pois uma tinta com formulação correta não retém solvente que possa causar este efeito. Poderíamos tentar explicar com o fato da carga de flocos de vidro ser mais

¹Celso Gnecco - Sherwin-Williams-Unidade Sumaré – Gerente de Treinamento Técnico

resistente, mas não foi possível conseguir na literatura, nem mesmo dos fabricantes de matérias primas, dados sobre a dureza dos dois materiais (MIOX e Flocos de vidro), na mesma escala. Na literatura do MIOX encontramos que a dureza Mohs é 6,5 e não conseguimos a dureza dos Flocos de Vidro para comparar.

A título de informação, a maioria das tintas epóxi e poliuretano tradicionais oferecem uma perda de massa com rebolo CS17 maiores do que 100 mg/1000 ciclos. Portanto, as perdas com as três tintas epóxi NOVOLACA em foco, estão muito abaixo do desgaste normal com tintas convencionais - *[o comportamento de aumento da perda de massa (menor resistência à abrasão), em função do aumento dos sólidos não é coerente. Era de se esperar, que como aconteceu com a resistência ao risco, a resistência à abrasão fosse maior quanto maior fosse o teor de sólidos por volume]*.

Propriedades dos três produtos apresentados:

Os três produtos, à base de Epóxi NOVOLACA, com baixo VOC, apresentam cura sob temperatura ambiente e as seguintes propriedades e indicações:

Produto A

É uma tinta com óxido de ferro micáceo (MIOX). Projetado para uso como parte de um sistema para revestimento interno de tanques que fornece:

- Melhor resistência à abrasão e melhor resistência à formação de bolhas
- Baixa transmissão de vapor de água (umidade)
- Maior resistência a temperaturas mais altas
- Melhor proteção de bordas (maior cobertura de arestas vivas e quinas)

Melhor desempenho em serviços de imersão quando comparado com tintas epóxi sem o óxido de ferro micáceo nas seguintes situações:

- Revestimento interno de tanques para a maioria dos produtos de petróleo como: óleo cru, gasolina, a maioria dos solventes aromáticos, combustíveis de motor, produtos alcalinos, e salmoura.
- Pintura de tanques de contenção secundária
- Compatível com sistemas de proteção catódica.

Produto B

É um Epóxi formulado para uso sob isolamento térmico a temperaturas elevadas e para serviço de imersão em água e hidrocarbonetos como gasolina, óleo combustível e diesel a temperaturas ambiente ou elevada.

- Dupla função (primer e acabamento) self priming
- Resistência química
- Resistência ao choque térmico
- Retenção de borda
- Resistente a Temperatura constante de até 218°C e picos de 232°C (calor seco);
- Indicadas para tanques de aço e de aço inox e tubulações sob isolamento térmico
- Estruturas de aço não isoladas e tubulações sujeitas a ataque químico ou abrasão
- Indicadas para uso em áreas sujeitas a ciclos de molhamento/secagem até 148,8°C
- Instalações de Tratamento de água e esgotos

Produto C

É um revestimento epóxi reforçado com flocos de vidro, 100% Sólidos - Zero VOC criado para proteger interiores de tanques de aço e de concreto, para armazenar substâncias químicas e solventes a temperaturas ambientes e elevadas. Proporciona, alta espessura de camada, e retenção nas bordas, quando comparado aos epóxios convencionais. Além disso, ele proporciona:

¹Celso Gnecco - Sherwin-Williams-Unidade Sumaré – Gerente de Treinamento Técnico

- Proteção em uma camada apenas
- Retenção de bordas > 70%
- 5 horas de secagem a 25°C para caminhar em cima
- 24 horas a 25°C para devolver ao serviço
- Projetado para aplicação com equipamento plural-componente
- O produto contém pigmento OAP (Pigmento Opticamente Ativo) que permite rápida detecção de falhas com lâmpadas de leds ultravioletas seguros para a vista.

Para uso sobre superfície de aço nas seguintes exposições em ambientes industriais e marítimos:

- Tanques de Armazenamento e tubulações de produtos petroquímicos
- Interiores de tanques de lastro, interiores de tanques de armazenamento de óleo cru
- Instalações de Tratamento de água e esgotos
- Tanques de produtos químicos.
- Atende as exigências de desempenho da norma MIL-PRF-23236C.
- Aceitável para o transporte de etanol 100%
- Compatível com sistema de Proteção Catódica
- Atende as exigências do item 4.2.3 Revestimento III da Norma PETROBRAS N-1201-J REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS PARA ÁREA INTERNA DE TANQUES DE ARMAZENAMENTO: item 4.2.3.1: aplicar 1 demão de revestimento à base de resina epóxi NOVOLACA sem solventes, curada com poliamina e incorporada com cargas cerâmicas ou fibra/flocos de vidro, por meio de pistola sem ar ou espátula, com espessura mínima de película seca de 800 µm.

Cargas (Fillers).

As três tintas abordadas oferecem excelente proteção contra a corrosão, não somente por causa do tipo de resina e catalisadores utilizados na formulação, mas também por causa dos pigmentos e cargas (Fillers) incorporados.

O Produto A contém óxido de ferro micáceo (MIOX).

O **Óxido de Ferro Micáceo** tem uma coloração cinza escuro e é um minério natural conhecido também como hematita lamelar. A estrutura lamelar é a sua diferença marcante para o óxido de ferro comum, amorfo, de cor avermelhada. Sua fórmula química é semelhante a da hematita, ou seja, Fe_2O_3 , que é o Óxido de Ferro comum, vermelho. O nome “micáceo” é usado para indicar sua similaridade com a mica em sua forma cristalina. Entretanto, a mica não tem nada a ver com este pigmento. A mica é a moscovita, ou seja, um mineral que contém silicato de alumínio e potássio. A fórmula química da mica é: ortosilicato de alumínio e potássio ($\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

O Óxido de Ferro Micáceo é mais inerte quimicamente do que o Óxido de Ferro amorfo. Ele não é afetado por produtos alcalinos e virtualmente insolúvel em ácidos diluídos, exceto o ácido clorídrico. É um pigmento não tóxico, que não sangra, não provoca calcinação (gizamento) e tem resistência a luz (não descora).

O Óxido de Ferro Micáceo exibe excelente resistência ao calor e boa resistência elétrica.

O produto C contém flocos de vidro (escamas ou glass flakes).

Este tipo de carga foi introduzido na produção de revestimentos usando escamas de vidro e um poliéster insaturado. Há revestimentos atuais, como epóxi NOVOLACA Éster Vinílico, curado com amina e reforçado com flocos de vidro (para espessuras de 375 a 500 micrometros por demão), mas o produto C é um epóxi NOVOLACA curado com aminas. Não são simplesmente flocos de vidro comuns, mas tratados com organo-silanos que promovem a aderência entre as escamas e a resina. Com isso praticamente

¹Celso Gnecco - Sherwin-Williams-Unidade Sumaré – Gerente de Treinamento Técnico

inexiste a tendência à delaminação por causa dos esforços de contração, durante a cura, variações de temperatura e choques térmicos. A sobreposição dos flocos de vidro reduzem a permeabilidade da camada e por isso proporcionam excelente desempenho em serviços de imersão e oferecem ótima resistência química

Conclusões

Os produtos a base de epóxi NOVOLACA conseguem responder às necessidades de resistência que só poderiam ser atendidas por revestimentos mais espessos e de difícil aplicação, que na maioria dos casos são mais dispendiosos e em algumas vezes, até impossíveis de serem aplicados em grandes equipamentos no campo. A substituição do material como aço carbono comum por outro mais resistente, como aço inox ou ligas especiais, também tornaria o processo construtivo mais caro.

Além da enorme resistência, uma das grandes vantagens do epóxi NOVOLACA é poder ser aplicado como uma tinta convencional de cura à temperatura ambiente, pois não necessita de temperatura elevada para atingir as propriedades finais projetadas.

Quando analisadas suas propriedades observa-se que comparando com as melhores tintas usadas até bem pouco tempo no revestimento de equipamentos industriais como interiores de tanques e tubulações, as tintas epóxi NOVOLACA apresentam resistências muito superiores, viabilizando proteções com custo/benefício atraente, apresentando economia de gastos com equipamentos e mão de obra.

São tintas sem presença de metais pesados, de altos sólidos, podendo ser inclusive sem solventes e o que torna o produto ecologicamente correto e mais seguro do ponto de vista da saúde ocupacional e do meio ambiente.

Reforçadas com pigmentos lamelares têm grande resistência contra a corrosão por mecanismos de barreira eficiente.

Indicados para interiores de tanque, cada um dos produtos oferece vantagens específicas. Os produtos A e B são tintas de altos sólidos, aplicadas por pistola convencional e o produto C é um zero COV, pois é sem solvente e necessita ser aplicado por pistola “airless plural component”. A decisão de usar uma, ou outra depende da necessidade de resistência, da disponibilidade de recursos e das restrições de usos. O produto C tem vantagens adicionais que são: retenção de bordas >70% e a presença de pigmentos OAP, isto é, opticamente ativos, que dispensam o teste de descontinuidade com o Holiday Detector.

Referências Bibliográficas

- Fazenda, Jorge M.R. Tintas – **Ciência e Tecnologia** – 4ª edição – São Paulo, Editora Edgard Blücher Ltda, 2009 – ABRAFATI, p1124
- H.Q.Pham, Maurice J.Marks, **Encyclopedia of Polymer Science and Technology - Epoxy Resins** Vol. 9 - John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, 2002, p678 a 804.
- **Dow Epoxy Novolac Resins, High-Temperature, High-Performance Resins** Brochure - The Dow Chemical Company, 1998
- **Dow - Novos Desenvolvimentos** – Brochure – Dow Epoxy Resins, 2008
- Araldite News 0085 **Resinas a base de Bisfenol F**— Huntsman, 2003
- **Characteristics of Bis F and Phenol Novolac Epoxy Resins *Compositional differences and their effect on Performance*** John Cech, General Manager CVC Specialty Chemicals, Inc., 2008
- **Hematita** - Dicionário Livre de Geociências – <http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Hematita>

¹Celso Gnecco - Sherwin-Williams-Unidade Sumaré – Gerente de Treinamento Técnico

- GlassFlake – **V Seminário Técnico “Adexim-Comexim”** 2009
- Material Safety Data Sheet – **MIOX** MICRO 20 a 50 - Kärntner - Montanindustrie – Industrial Minerals – www.kmi.at

Agradecimentos a: Décio Ohira, Celso Soldara e Evandro Rivera Martin da Sherwin-Williams unidade Sumaré pelo apoio e contribuições relevantes.

¹Celso Gnecco - Sherwin-Williams-Unidade Sumaré – Gerente de Treinamento Técnico