

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

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

Nova Tecnologia de Tintas de Fundo Ricas em Zinco a Base de Silicato de Etila com Menor Intervalo de Tempo Entre Demãos **Eider Fernando Alves dos Santos^a, Arariboia Martins^b**

Abstract

It is widely known that the cure of ethyl silicate zinc rich primers involves a hydrolysis reaction. Therefore, the air relative humidity and the exposure time are two important factors to establish the overcoating interval to the next layer over these coatings. One of the most used coatings in this area in Brazil, is that standardized by PETROBRAS N-1661 (zinc rich primers based on ethyl silicate) which overcoating interval is between 30 and 48 hours. Taking place the necessity to use coatings with shorter overcoating interval to reduce the time of the scheme application, was developed a new technology of the zinc rich primers based on ethyl silicate with faster cure speed comparing with the conventional technology. This work shows the results which determined the efficiency of the new technology of this coating regarding to cure speed of the coating under different conditions of humidity and exposure time.

Keywords: Ethyl silicate, zinc, humidity, cure speed.

Resumo

É amplamente difundido que a cura das películas das tintas de fundo ricas em zinco a base de silicato de etila envolve uma reação de hidrólise. Portanto, a umidade relativa do ar e o tempo de exposição são dois fatores importantes para se estabelecer o intervalo de tempo para a aplicação da demão de tinta subsequente sobre as mesmas. Um das tintas mais utilizadas no Brasil, nesta área, é aquela normatizada pela PETROBRAS N-1661 (tinta de fundo etil silicato) cujo intervalo de repintura é de 30 a 48 horas. Levando-se em consideração a necessidade de se utilizar tintas com intervalos de repintura mais curtos para reduzir o tempo de aplicação dos esquemas de pintura, foi desenvolvida uma nova tecnologia de tinta de fundo rica em zinco a base de silicato de etila com maior velocidade de cura em relação à tecnologia convencional. No presente trabalho mostram-se os resultados no qual se constatou a eficácia da nova tecnologia de tinta, no que diz respeito a velocidade de cura da película sob diferentes condições de umidade e de tempo de exposição.

Palavras-chave: Silicato de etila, zinco, umidade, tempo de cura.

^a Mestre, Químico de Pesquisa & Desenvolvimento – INTERNATIONAL PAINT

^b Engenheiro Químico – INTERNATIONAL PAINT

1. Introdução

As tintas de fundo ricas em zinco a base de silicato de etila têm sido, ao longo dos anos, uma das mais utilizadas em esquemas de pintura de alta resistência à corrosão, especialmente em atmosfera marinha (1). Da mesma forma que se sabe da eficiência dessas tintas na proteção anticorrosiva de substratos de aço carbono, é fato também conhecido que se as mesmas não forem aplicadas da forma adequada, falhas prematuras poderão ocorrer nos esquemas de pintura em curto espaço de tempo. Um das falhas mais comuns que tem sido observada é o descascamento do revestimento, como falha de natureza coesiva da tinta de zinco. Este tipo de falha pode ser decorrente de uma série de fatores que afetam a cura da película, dentre os quais, o mais comum é o intervalo de repintura curto para aplicação da demão de tinta subsequente e que não respeita a cura completa da película da tinta rica em zinco.

É amplamente difundido que a cura das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila envolve uma reação de hidrólise, portanto, a umidade relativa do ar e o tempo de exposição são dois fatores fundamentais para se determinar o intervalo de tempo entre a aplicação da tinta de zinco e as tintas intermediárias (2). Uma das tintas de zinco mais utilizadas no Brasil é aquela normatizada pela PETROBRAS N-1661 (3), tinta de zinco a base de etil silicato, cujo intervalo para aplicação da demão de tinta subsequente é de 30 a 48 horas. Levando-se em consideração a necessidade de se reduzir o tempo de aplicação dos esquemas de pintura, uma nova tinta rica em zinco a base de silicato de etila foi desenvolvida, a qual possui uma velocidade de cura superior a da tinta atualmente utilizada (N-1661), possibilitando com isso, a redução do intervalo entre demãos, portanto maior produtividade, bem como menor risco de falhas prematuras de descascamento nos revestimentos.

Neste trabalho mostram-se os resultados de um estudo realizado com a nova tecnologia de tinta de fundo rica em zinco a base de silicato de etila em comparação com a tinta tradicional (N-1661), no que diz respeito a velocidade de cura da película, sob diferentes condições de umidade e de tempo de exposição.

2. Metodologia

O presente trabalho foi realizado com duas tintas ricas em zinco, aqui denominadas **A** e **B** e descritas no item a seguir, com o objetivo de avaliar o desempenho da nova tecnologia em relação à tradicional, no que diz respeito à velocidade de cura da película, sob diferentes condições de umidade relativa e tempo de exposição.

2.1. Descrição das tintas utilizadas no estudo

Tinta A: Tinta de fundo rica em zinco a base de silicato de etila, norma PETROBRAS N1661. Esta tinta possui 76% de zinco metálico na película seca e teor de sólidos por massa de 63%.

Tinta B: Nova tecnologia de tinta de fundo rica em zinco a base de silicato de etila. Esta tinta possui 77% de zinco metálico na película seca e teor de sólidos por massa de 66%.

2.2. Confeção dos corpos-de-prova – Preparação de superfície, aplicação das tintas ricas em zinco e condições de cura.

Os corpos de prova foram confeccionados a partir de chapas de aço carbono, com carepa de laminação intacta, grau A da norma ISO 8501-1 (4) e com dimensões de 300 mm x 100 mm e espessura de 4,8 mm. A preparação de superfície constou de desengorduramento prévio realizado com metiletilcetona, seguido de jateamento abrasivo até a obtenção de grau ASa2½ (metal quase branco) conforme norma ISO 8501-1. O abrasivo utilizado foi granalha de aço angular (G50) e o perfil de rugosidade médio foi de 50 µm.

A aplicação das tintas foi realizada com pistola convencional e a espessura da película seca atingida ficou entre 71 e 94 µm. Após a aplicação das tintas, os corpos de prova, agora revestidos, foram imediatamente expostos às diferentes condições de umidade e tempos de cura conforme descrito no item 2.2.1.

2.2.1. Condições de umidade e tempos de cura:

As condições de umidade as quais os corpos de prova foram expostos foram as seguintes:

BU – condição de **baixa umidade** (< 20 %): ambiente simulado a partir da colocação de sílica gel no fundo de uma caixa que foi vedada tão logo os corpos de prova foram colocados em seu interior.

MU – condição de **média umidade** (70 ± 1 %): ambiente simulado em uma cabine BASS Equipamentos, modelo UUC-RH-EXT 400/2007.

AU – condição de **alta umidade** (> 90 %): ambiente simulado a partir da colocação de um recipiente contendo uma lâmina d'água no fundo de uma caixa que foi vedada tão logo os corpos-de-prova foram colocados em seu interior.

Os tempos de cura a que os corpos de prova foram submetidos foram 5 h, 24 h e 48 h na temperatura de (28 ± 1) °C. Esta mesma temperatura foi utilizada na condição de média umidade no caso da cabine BASS.

2.3. Avaliação da cura das películas

2.3.1. Ensaio de resistência ao esfregamento com metiletilcetona (MEC)

Este teste foi realizado com base na norma ASTM D 4752-03 (5) e consiste em esfregar a superfície da tinta com um pano de algodão umedecido em metiletilcetona (MEC), utilizando uma pressão de leve a moderada. Após 50 ciclos (ida e volta) sobre uma área restrita do corpo de prova faz-se a avaliação observando-se se houve desprendimento do zinco presente na tinta para o pano de algodão e também o estado final da película na área atritada. Na Tabela 1 são descritos os graus de cura conforme as alterações na película.

Tabela 1 – Avaliação do grau de cura da película conforme norma ASTM D 4752-03: Esfregamento com metiletilcetona (MEC)

Resultado	Descrição
5	Sem efeitos na superfície e sem remoção de zinco do filme para o pano de algodão.
4	Filme com aparência de polido na área onde o teste foi realizado. Remoção leve de zinco do filme para o pano de algodão.
3	Filme danificado com depressão aparente.
2	Depressão aparente. Remoção significativa de zinco do filme para o pano de algodão.
1	Depressão profunda no filme, mas sem ainda atingir o substrato. Remoção de grande quantidade de zinco para o pano de algodão.
0	Penetração até o substrato na área que sofreu o esfregamento com 50 ciclos ou menos

2.3.2. Ensaio de resistência ao esfregamento com lã de aço e propanona

Este ensaio foi realizado utilizando-se lã de aço embebida em acetona durante 20 (vinte) ciclos de esfregamento. A avaliação foi feita após evaporação da acetona da superfície, com base no brilho da mesma. Em geral, quanto maior o brilho metálico da película, melhor a cura da mesma. A classificação de cura foi feita conforme indicação na Tabela 2.

Tabela 2 – Avaliação da cura da película por meio do teste de esfregamento com acetona e lã de aço

Resultado	Descrição
(B) Brilhante	Superfície com aspecto brilhante
(SB) Semi-brilho	Superfície com aspecto semi-brilhante
(F) Fosco	Superfície com aspecto fosco

2.4. Ensaios de aderência

Os ensaios de aderência listados nos itens a seguir, apesar de não serem específicos para avaliação da cura da película de tinta rica em zinco a base de silicato de etila, têm relevância para o levantamento de dados sobre o processo de cura; principalmente porque o ensaio de resistência à tração, por exemplo, propicia a obtenção de dados sobre a coesão da película e esta, por sua vez, depende do grau de cura da mesma.

2.4.1. Ensaio de aderência pelo método de corte em “X”

Este ensaio foi realizado com base na norma NBR 11003 A (6). De acordo com a referida norma, a avaliação é feita tanto ao longo dos cortes, que pode variar desde X0 até X4, quanto na interseção dos mesmos, cuja variação é de Y0 até Y4. Em ambos os casos, quanto menor o índice melhor é a aderência. Da mesma forma que no ensaio anterior, os cortes foram feitos por meio de um buril e a fita utilizada foi a do tipo filamentosa, referência 880 da empresa 3M®.

2.4.2. Ensaio de aderência pelo método de corte em grade

Este ensaio foi realizado com base na norma ISO 2409 (7), porém com espaçamento de 2 mm entre os cortes, no caso das películas da tinta de zinco. De acordo com a referida norma, a avaliação é feita numa escala numérica que pode variar desde 0 (zero), que corresponde ao melhor grau de aderência, até 5 (cinco), que corresponde ao pior grau. Os cortes foram feitos por meio de um buril e a fita utilizada foi a do tipo filamentososa, referência 880 da empresa 3M®.

2.4.3. Ensaio de aderência pelo método de resistência a tração

Este ensaio foi realizado segundo a norma ASTM D 4541-A4 (8), com a utilização do equipamento PATTI®. Além da tensão de ruptura, em MPa, avaliou-se também a natureza da “falha de aderência” (Figura 1) (9) ocorrida nos revestimentos. Vale ressaltar que, dentro do objetivo do presente trabalho, estes dois fatores são de grande importância para se avaliar a influência da umidade na cura da película de tinta rica em zinco à base de silicato de etila.

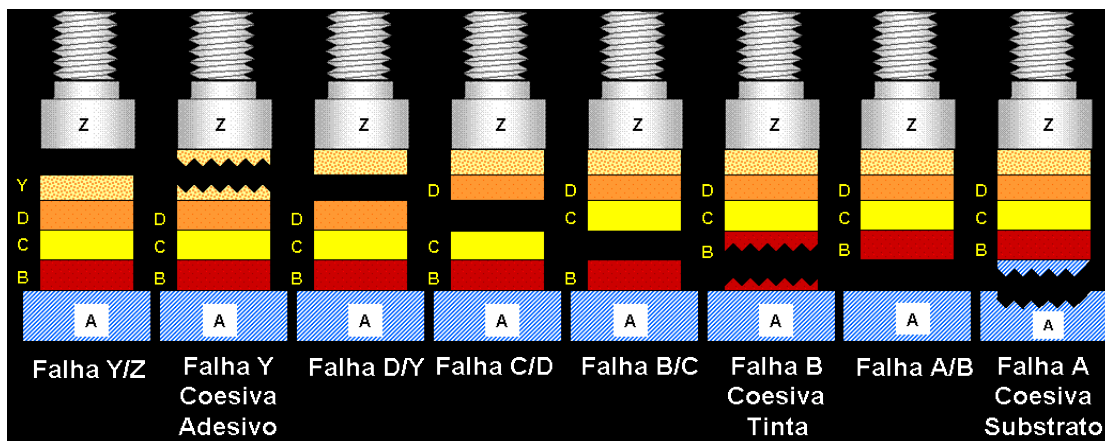


Figura 1 – Natureza da “falha de aderência” no ensaio de resistência à tração

3. Resultados e Discussão

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de avaliação da cura das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila, para as diferentes condições de umidade e de tempo de exposição.

3.1. Ensaio de esfregamento com MEC (ASTM D 4752-03):

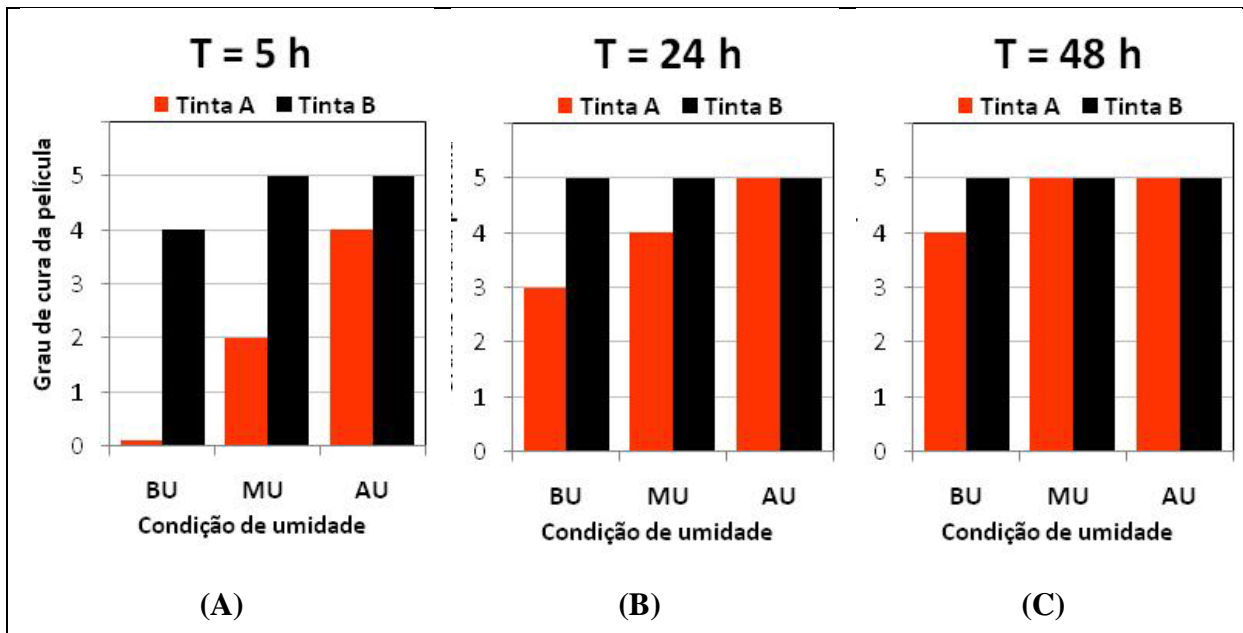


Figura 2: Resultados do ensaio de esfregamento com MEC em diferentes condições de umidade e tempo de exposição.

Os resultados apresentados na Figura 2 e mostram claramente que a cura das tintas de fundo ricas em zinco a base de silicato de etila é influenciada de forma substancial pela umidade relativa do meio, fato este já esperado em função do mecanismo da cura das tintas em questão se processar por uma reação química de hidrólise. Como se pode observar, para o mesmo tempo de exposição, quanto maior é a umidade mais rápido é o processo de cura da película.

Quanto as duas tintas que foram avaliadas (A e B), pode-se constatar que a tinta B (nova tecnologia) apresentou uma velocidade de cura muito superior a da tinta A (tecnologia convencional), em todas as situações.

Por exemplo, para a condição de média umidade (MU), a tinta B atingiu o valor máximo de cura, segundo a norma ASTM D 4752, com 5 horas de exposição (Figura 2A), enquanto que a tinta A apresentava o grau 2.

Esta tendência se observou também para os demais tempos de exposição e condições de umidade. Para o tempo de 24 horas de exposição (Figura 2B), a tinta B atingiu o valor máximo de cura nas três condições de umidade, enquanto que a tinta A isto só ocorreu na condição de alta umidade (AU).

Quanto ao tempo de 48 horas de exposição (Figura 2C), as tintas **A** e **B** atingiram o valor máximo de cura nas condições de média umidade (MU) e alta umidade (AU). Na condição de baixa umidade (BU), apenas a tinta B atingiu o referido valor.

3.2. Ensaio esfregamento com lã de aço e acetona:

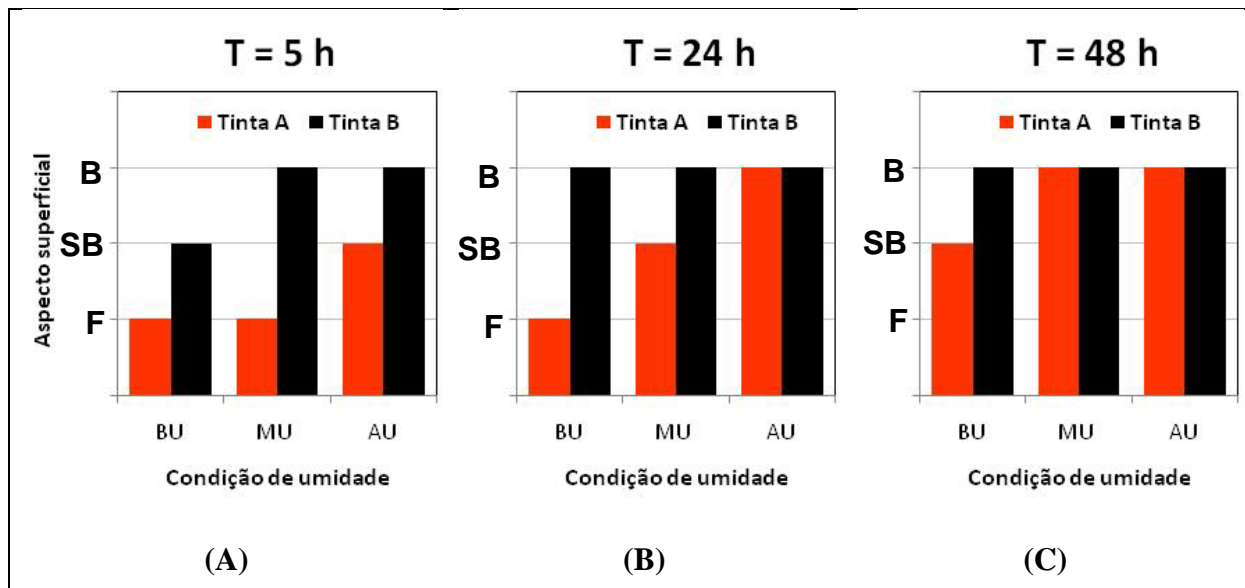


Figura 3: Resultados do ensaio de esfregamento com lã de aço e acetona em diferentes condições de umidade e tempo de exposição.

Os resultados obtidos na Figura 3, do ponto de vista qualitativo, estão coerentes com aqueles obtidos pelo método de esfregamento com MEC apresentados no item anterior. Portanto, também nesse caso observa-se claramente a influência da umidade relativa do meio e do tempo de exposição na velocidade de cura das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila. Da mesma forma que no caso anterior, a tinta **B** (nova tecnologia) apresentou uma velocidade de cura muito superior a da tinta **A** (tecnologia convencional).

3.3. Ensaio de aderência (corte em X, corte em grade e resistência à tração):

Os resultados destes ensaios estão apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5. Para facilitar a compreensão dos resultados, a identificação dos corpos de prova foi feita levando-se em consideração os seguintes fatores: A identificação da tinta (**A** ou **B**); a condição de umidade (**BU**, **MU** e **AU**) e o tempo de exposição (**5 h**, **24 h** e **48 h**). A seguir mostram-se exemplos do sistema de identificação adotado.

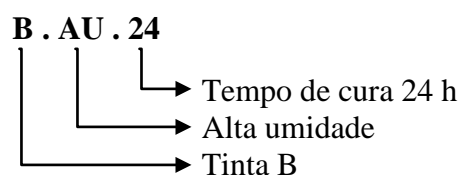
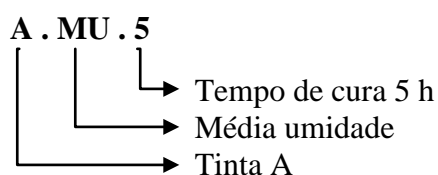


Tabela 3 - Resultados dos ensaios de aderência das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila para tempo de cura de 5 horas

Identificação do corpo de prova	Teste de corte em X (NBR 1003 A)	Teste de corte em grade (ISO 2409)	Resistência a tração (Mpa) (ASTM D 4541-A4)	Natureza da falha
A . BU . 5	X ₁ Y ₁ (*)	4(*)	5,0	B
B . BU . 5	X ₁ Y ₁ (*)	2(*)	10,0	B
A . MU . 5	X ₁ Y ₁ (*)	4(*)	7,0	B
B . MU . 5	X ₀ Y ₁ (*)	1(*)	11,0	B
A . AU . 5	X ₀ Y ₀	2(*)	9,5	B
B . AU . 5	X ₀ Y ₀	1(*)	11,5	B

(*) Os valores se referem à coesão da película e não à aderência das mesmas ao substrato

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de aderência das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila para tempo de cura de 24 horas

Identificação do corpo de prova	Teste de corte em X (NBR 1003 A)	Teste de corte em grade (ISO 2409)	Resistência a tração (Mpa) (ASTM D 4541-A4)	Natureza da falha
A . BU . 24	X ₁ Y ₁ (*)	4(*)	9,3	B
B . BU . 24	X ₁ Y ₁ (*)	2(*)	13,2	B
A . MU . 24	X ₁ Y ₁ (*)	2(*)	10,3	B
B . MU . 24	X ₁ Y ₁ (*)	1(*)	14,6	B
A . AU . 24	X ₀ Y ₁ (*)	1(*)	11,8	B
B . AU . 24	X ₁ Y ₀ (*)	0	13,2	B

(*) Os valores se referem à coesão da película e não à aderência das mesmas ao substrato

Tabela 5 - Resultados dos ensaios de aderência das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila para tempo de cura de 48 horas

Identificação do corpo de prova	Teste de corte em X (NBR 1003 A)	Teste de corte em grade (ISO 2409)	Resistência a tração (Mpa) (ASTM D 4541-A4)	Natureza da falha
A . BU . 48	X ₁ Y ₀ (*)	4(*)	11,0	B
B . BU . 48	X ₁ Y ₁ (*)	1(*)	13,0	B
A . MU . 48	X ₁ Y ₀ (*)	3(*)	14,0	B
B . MU . 48	X ₀ Y ₁ (*)	1(*)	13,2	B
A . AU . 48	X ₀ Y ₀	0	13,5	B
B . AU . 48	X ₀ Y ₀	0	14,0	B

(*) Os valores se referem à coesão da película e não à aderência das mesmas ao substrato

A idéia de se utilizar os ensaios de aderência nesse estudo foi com o objetivo de se obter informações a respeito da coesão das películas, propriedade esta que depende em muito do grau de cura das mesmas. No caso, por exemplo, do ensaio de resistência à tração, o valor numérico, em MPa, e a “natureza da falha de aderência”, podem dar informações importantes a respeito da cura das películas.

Pelos resultados apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5, a exemplo dos casos anteriores, e principalmente no caso do ensaio de resistência à tração, observa-se que a umidade tem uma influência significativa na cura da película, haja vista que os valores de tensão de ruptura aumentam na medida em que a umidade é mais elevada. Isto também se observa com relação ao tempo de exposição. O outro aspecto que merece ser destacado é que, para um mesmo tempo de exposição, a tinta **B** (nova tecnologia), principalmente para as condições de baixa umidade e média umidade, apresentou valores de tensão de ruptura superiores a tinta **A** (tecnologia convencional).

Quanto aos resultados dos ensaios de corte em X e em grade, apenas este último permitiu obter informações consistentes a respeito da coesão das películas. No caso do teste de corte em X, os resultados foram muito parecidos em todos os casos e, portanto, não permitem tirar conclusões a respeito do tema em questão.

No caso do teste de corte em grade, os resultados mostram tendências muito parecidas com aquelas apresentadas anteriormente, no que diz respeito à coesão das películas, a qual depende do grau de cura das mesmas. Neste caso, a tinta **B** mostrou-se superior a tinta **A** no que diz respeito a velocidade de cura da película.

4. Considerações técnicas importantes

Como se pode constatar ao longo da apresentação dos resultados, a umidade relativa do meio tem uma influência substancial na velocidade de cura das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila. Além disso, a tinta **B** (nova tecnologia) apresentou uma velocidade de cura superior a da tinta **A** (tecnologia convencional). Isto representa um avanço tecnológico muito importante para o setor de tintas anticorrosivas no Brasil, haja vista que, além da redução no tempo de aplicação dos esquemas de pintura, diminui-se o risco da ocorrência de falhas prematuras dos esquemas de pintura com tintas ricas em zinco a base de silicato de etila como, por exemplo, o descascamento com natureza de falha coesiva das mesmas.

É importante também destacar que não foi o objetivo deste trabalho determinar o tempo de repintura das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila (**A** e **B**), e sim mostrar que a tinta **B** possui velocidade de cura mais rápida que a tinta **A**, fato este fundamental para se reduzir o tempo de aplicação do esquema de pintura. Como ficou comprovado no presente estudo, o intervalo de repintura vai depender da umidade do meio e do tempo de exposição. Face ao exposto, é importante que, antes da aplicação de uma tinta sobre a de etil silicato de zinco, se faça um teste na película seca, desta última para avaliar o seu grau de cura, com o objetivo de verificar se a mesma já pode receber a demão de tinta subsequente. Infelizmente, no Brasil, a maioria das empresas não faz qualquer teste de cura nas películas das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila, pois seguem apenas o intervalo de repintura estabelecidos na especificação técnica de pintura, esquecendo-se que a cura não depende só do tempo, mas também da umidade relativa. Logo, é importante que as empresas exijam em suas especificações de pintura a realização do teste de cura na película, bem como os requisitos mínimos a serem atingidos para que a tinta rica em zinco a base de silicato de etila possa receber a demão de tinta subsequente.

5. Conclusões

Com base nos resultados obtidos e na discussão dos mesmos, pode-se concluir que:

A tinta de fundo rica em zinco a base de silicato de etila **B** (nova tecnologia), já disponível no mercado brasileiro, apresenta uma velocidade de cura superior a da tinta **A** (tecnologia convencional). Tal propriedade permite reduzir o intervalo de tempo entre demãos e, por consequência, o tempo de aplicação do esquemas de pintura.

A cura das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila, além de parâmetros inerentes à formulação das mesmas e que diferencia a tecnologia nova da convencional, por exemplo, depende da umidade relativa do meio e do tempo de exposição.

A avaliação do grau de cura das películas das tintas ricas em zinco a base de silicato de etila é fundamental para se determinar se as mesmas estão em condições adequadas para receber a demão de tinta subsequente.

A avaliação da cura através do esfregamento com MEC, de acordo com a norma ASTM D 4752, mostrou-se um método bastante eficaz para tal finalidade. Quanto ao de esfregamento com lã de aço e acetona, este também mostrou-se eficaz, porém necessita ser normatizado para ser utilizado em campo.

6. Referências bibliográficas

- (1) PARASHAR, G., SRIVASTAVA, D., KUMAR, P. Ethyl silicate binders for high performance coatings. **Progress in Organic Chemistry**, n. 42, p. 1- 14, January 2001.
- (2) STAUFFER Chemical Company, “Hydrolysis and other chemistry of alkyl silicates”, literatura técnica.
- (3) PETROBRAS N 1661, “Tinta de Zinco Etil-Silicato”, CONTEC – Comissão de Normas Técnicas (2007).
- (4) ISO 8501-1, “Preparation of steel substrates before application of paints and related products -- Visual assessment of surface cleanliness -- Part 1: Rust grades and preparation grades of uncoated steel substrates and of steel substrates after overall removal of previous coatings”, ISO, Genève (2007).
- (5) ASTM D 4752-03, “Measuring MEK resistance of ethyl silicate (inorganic) zinc-rich primers by solvent rub”, ASTM, USA (2003).
- (6) NBR 11003, “Tintas – Determinação da aderência”, ABNT, p7, São Paulo (1990)
- (7) ISO 2409, “Paints and varnishes – Cross-cut test”, ISO, p11, Genève (2007).
- (8) ASTM D 4541, “Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers”, ASTM, p13, USA(2002).
- (9) Apostila da ABRACO (Associação Brasileira de Corrosão) de ensaios de aderência para o curso de inspetor de pintura.
- (10) Fragata, F.L., “Sistemas de pintura com tintas ricas em zinco à base de silicato de etila – Aspectos gerais”, INTERFINISH92, ABTS, p1189-1198, São Paulo (1992).
- (11) CLIVE, H. H. **Protective Coatings: Fundamentals of chemistry and composition**. 1. ed. Pittsburgh: Technology Publishing Company, 1994. v. 1. 514 p.
- (12) Ginsberg, T., “Film formation mechanism of alkyl silicate zinc-rich coatings”, JCT, Vol.53, No.677, p23-32, USA(1981).
- (13) Munger, C., “Corrosion Prevention by Protective Coatings”, NACE, P146, Houston (1984).
- (14) HOSHYARGAR, F., SHERAFATI, S., HASHE, M. A new study on binder performance and formulation modification of anti-corrosive primer based on ethyl silicate resin. **Progress in Organic Coatings**, n. 65, p. 410 – 413, February 2009.