



Revestimentos Protetores Poliméricos como Ferramentas de Sustentabilidade e de Circularidade

Prof. Carlos Arthur Ferreira



ROTEIRO



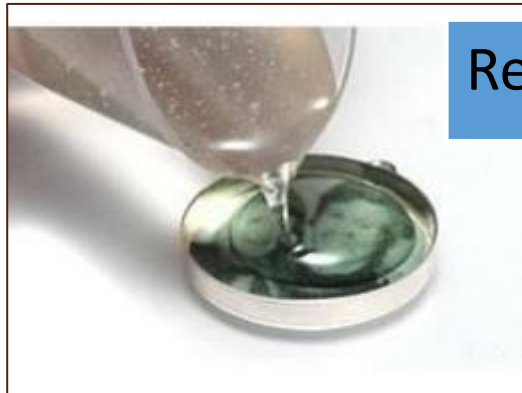
Introdução

- **Definição:** Tinta é uma composição líquida, geralmente viscosa, constituída de um ou mais pigmentos dispersos em um aglomerante líquido (resina solúvel em solvente) que, quando estendida em uma película fina pode sofrer um processo de cura e formar um filme transparente ou colorido e aderente ao substrato.
- **Objetivo:** proteção e embelezamento das superfícies.



Componentes básicos

Uma tinta convencional contém os seguintes componentes:



Resina polimérica



Pigmento



Aditivo



Solvente

Introdução

- **De início**, as tintas tinham um papel puramente estético. A maioria dos compostos era proveniente de materiais naturais como plantas e argila em pó com adição de água (finalidade: decoração de cavernas, tumbas e corpos).
- Entre 8.000 a 5.800 a.C. surgiram os primeiros pigmentos sintéticos: os egípcios importavam anileira e garança (pigmentos azuis e nuances de vermelho, violeta e marrom) da Índia, além de fabricar brochas brutas.
- Manuscritos datados de cerca de 2000 a.C. comprovam que chineses conheciam e usavam o nanquim;
- Romanos aprenderam a fabricar tintas com os egípcios e por volta de 500 a.C. usaram o *alvaiade* (carbonato básico de Pb) como pigmento.

Introdução

- Com o fim do Império Romano: a arte de fabricar tintas se perdeu, sendo retomada pelos ingleses no final da Idade Média, quando o aspecto proteção começou a ganhar importância.
- Durante os séculos XV e XVI, artistas italianos fabricavam pigmentos e veículos para tintas. Nessa época, a produção de tinta era particularizada e altamente sigilosa, tratada como “segredo de Estado”, sendo as fórmulas enterradas junto com seus inventores.
- A partir da Revolução Industrial (século XVIII e início do século XIX) ocorre expansão e produção em larga escala, com utilização de equipamentos de misturas. Fabricantes apenas preparavam os materiais, fornecendo aos pintores, que compunham suas próprias tintas.
- **Em 1867 são introduzidas as primeiras tintas prontas no mercado.**

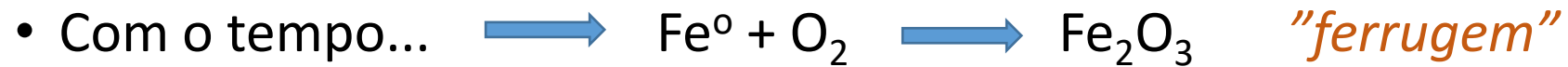
Introdução

- Inicialmente o papel das tintas era puramente estético. Mais tarde, quando introduzidas em países do norte da América e da Europa, onde as condições climáticas eram mais severas, o aspecto "proteção" ganharia maior importância
- Durante a Primeira e Segunda Guerras Mundiais, período considerado pelos historiadores bastante fértil para ciência, químicos desenvolveram novos pigmentos e grande parte das resinas sintéticas, muitas utilizadas até hoje.
- Esses pigmentos e veículos substituíram ingredientes das tintas, como o óleo de linhaça, necessário para fins militares.
- Nos anos 60, a pesquisa continuada com resinas sintéticas conferiu às tintas maior resistência contra substâncias químicas e gases. Nessa época as tintas fluorescentes se popularizaram.

Introdução

- Anualmente bilhões de dólares são gastos para recuperar e restaurar estruturas metálicas afetadas por processos de degradação, colocando em risco vidas e instalações. **É o fenômeno da corrosão.**
- No caso do aço, o processo é inexorável: ligas metálicas tendem naturalmente a voltar a seu estado de equilíbrio, que é a forma do óxido, como o minério.

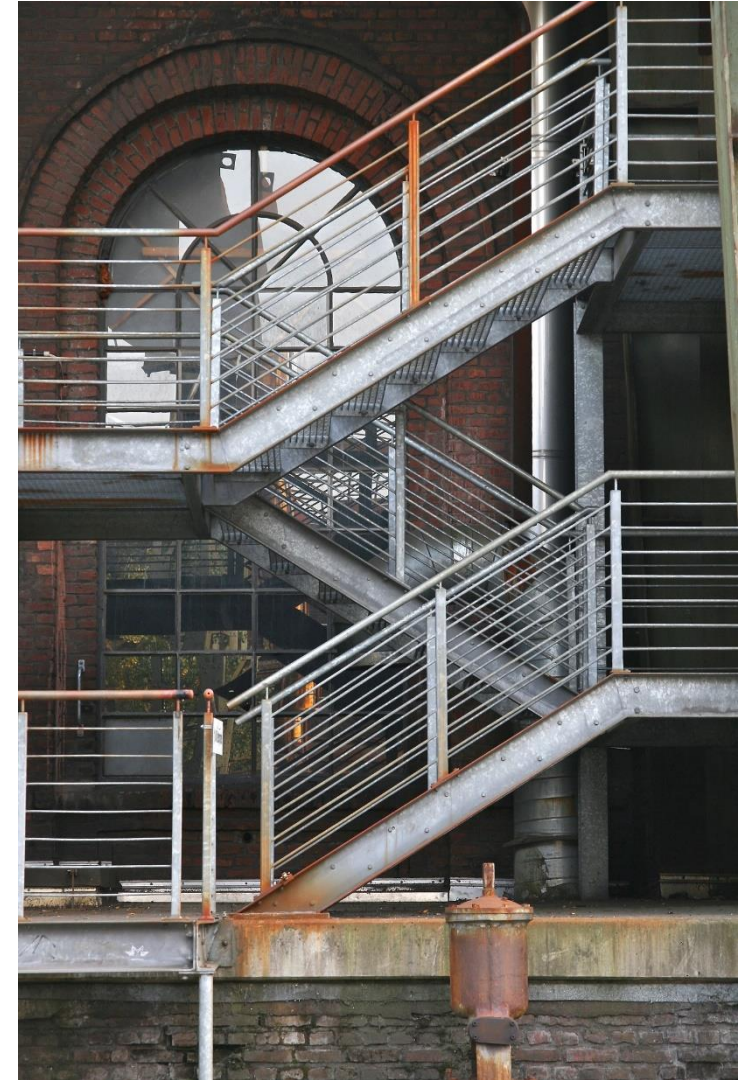
Introdução



- Método de proteção de metais mais utilizado: revestimento polimérico obtido a partir da aplicação de um *sistema de pintura*.

Tintas para aplicações especiais

- Existem vários tipos de aplicações de tintas e vernizes de uso geral: arquitetônica para interior e exterior, mobiliário, estruturas metálicas domésticas, madeira, etc.
- Muitas aplicações exigem alto desempenho dos revestimentos: tintas para plásticos, aeronaves, veículos terrestres, estruturas em ambiente marítimo ou zonas industriais, navios e estruturas offshore, proteção contra incêndios, etc.
- São produtos de alto custo que entregam resultados superiores as tintas normais do mercado. Devem atender especificações técnicas e de não agressão ao meio ambiente.



Revestimientos anticorrosivos

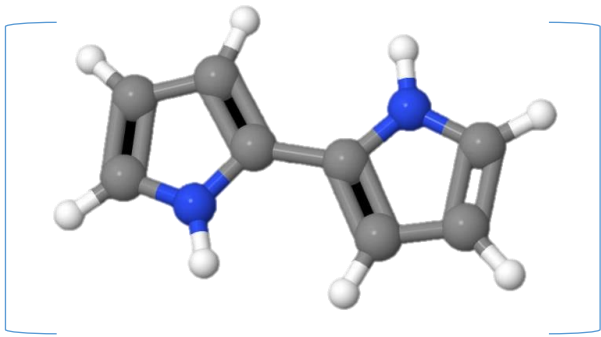


Revestimentos anticorrosivos - LAPOL

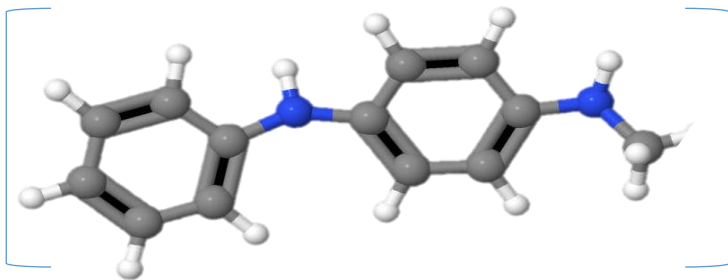
- Sistemas em várias camadas: **primer, intermediário, acabamento, verniz.**
- Primer: tintas contendo compostos de alta toxicidade como óxidos Pb, Cd, Cr...
Uso proibido em muitos países, inclusive no Brasil.
- Proposta: substituir os **metais pesados** por **polímeros condutores eletrônicos-PCE** nas tintas. Como são materiais semicondutores, estabelece-se uma diferença de potencial entre o revestimento e o substrato metálico, provocando a formação de uma camada de óxidos que protege o metal.
- Resultados utilizando **polianilina PAni** e **polipirrol PPY** em tintas alquídicas e epóxi.
 - Ferreira, Baldissera, Mat & Corr, 1995
 - Ferreira, Lacaze, Domenech, J App Electrochem, 2001
 - Ferreira, Lenz, Delamar, Synth Met, 2002
 - Ferreira, Lenz, Delamar, J Electroanal Chem, 2003
 - Armelin, Meneguzzi, Ferreira, Aléman, Surf Coat Tech, 2009
 - Ferreira, Martini, Baldissera, Synth Met, 2011
 - Ferreira e Baldissera, POC, 2012;
 - Borsoi, Zattera, Ferreira. Appl Surf Sci, 2015

Estruturas do Polipirrol e da Polianilina

Polipirrol

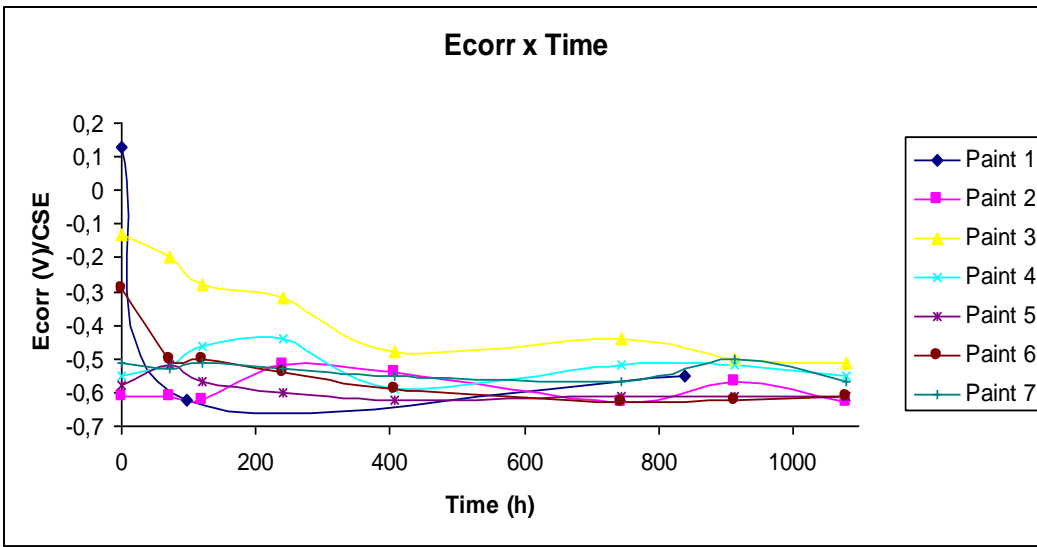


Polianilina



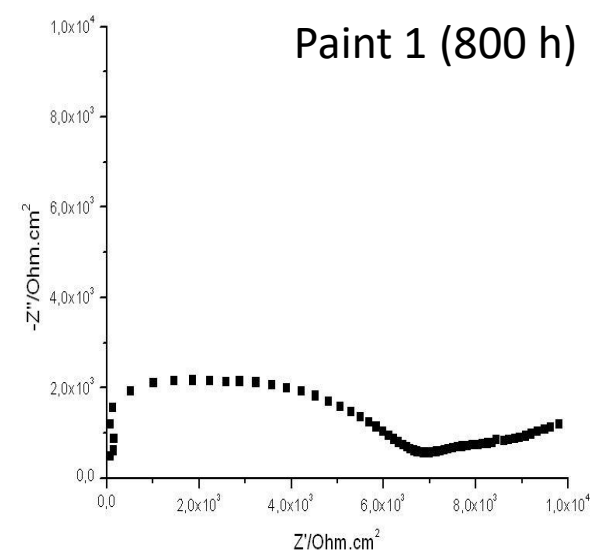
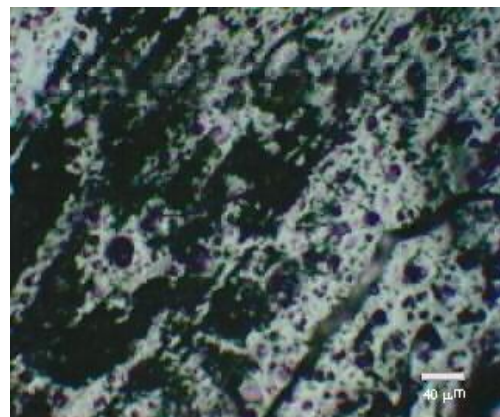
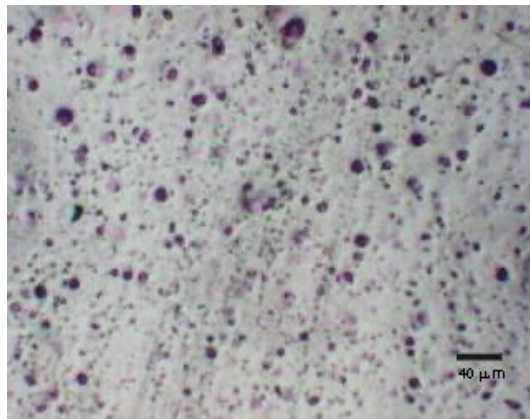
PANi seca e dopada

Revestimentos anticorrosivos - LAPOL



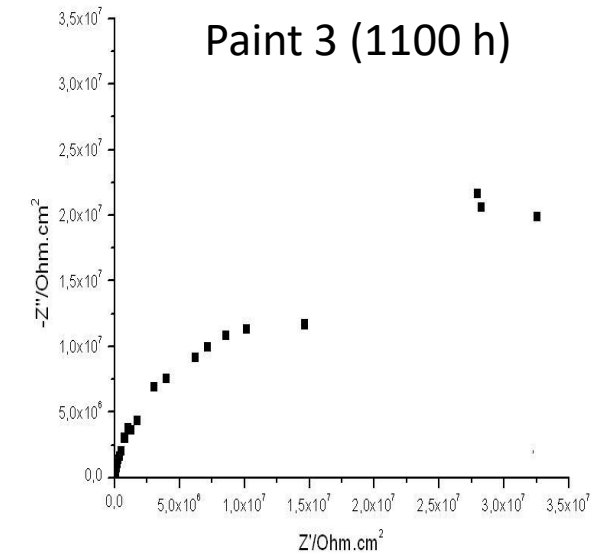
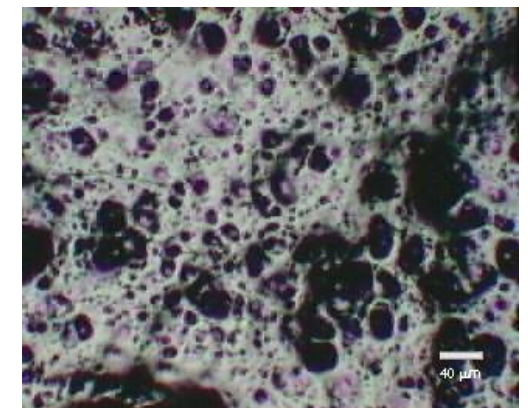
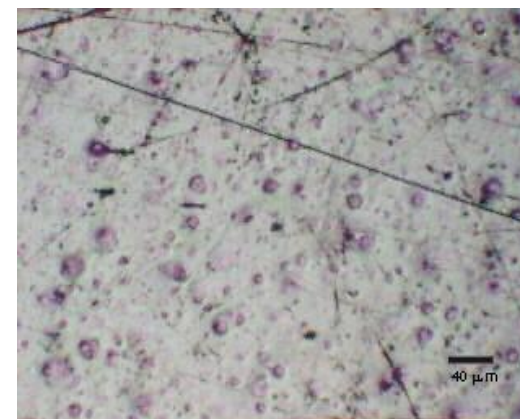
E_{corr} x tempo em NaCl 3,5% aquoso

Paint1 before, after immersion



Impedância x tempo em NaCl 3,5% aquoso

Paint3 before, after immersion



Revestimentos *antifouling* - LAPOL

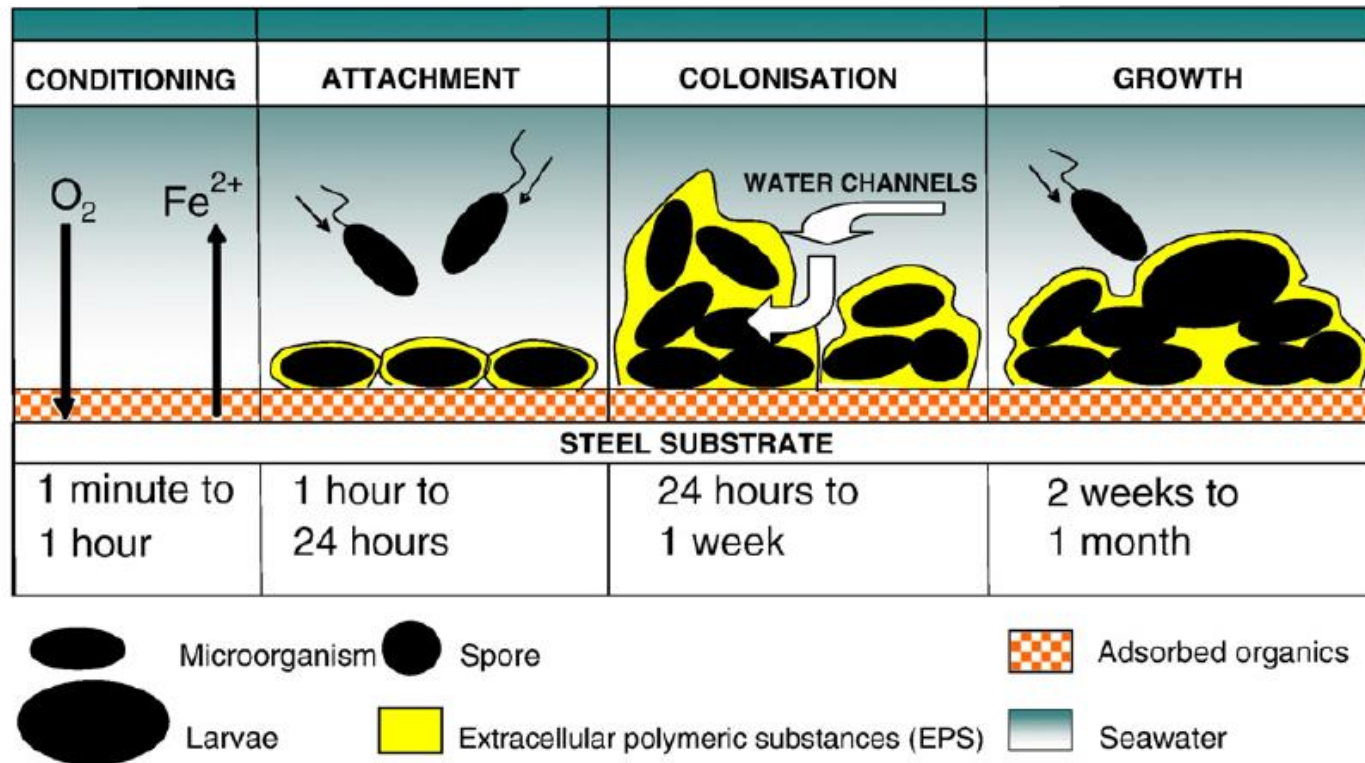
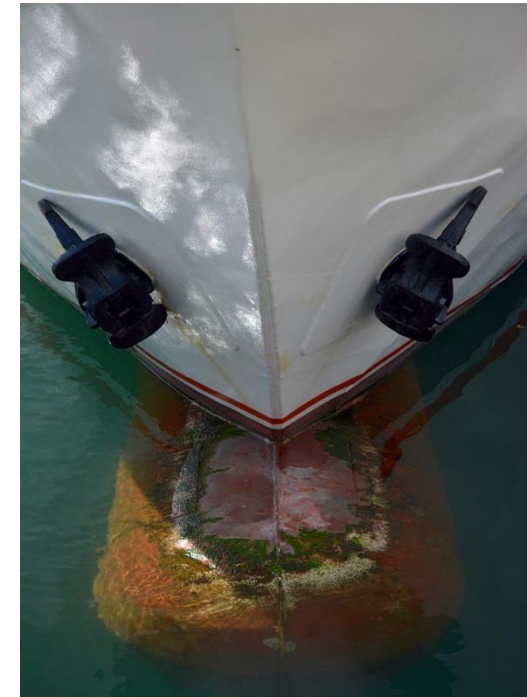


Fig. 1. Schematic of critical biofouling stages [8].

- O processo de incrustação inicia **instantes** após imersão da “peça” na água do mar, indo de microorganismos a cracas em poucas semanas.

Revestimentos *antifouling*

- **Efeito do acúmulo de organismos:** aumento da resistência ao avanço de embarcações, aumento consumo de combustível, aumento emissão de gases de combustão na atmosfera, necessidade de paradas frequentes para remoção das cracas: perdas econômicas significativas e **agressão ao meio ambiente.**



Revestimentos *antifouling*

- Solução consolidada no século XX: uso de organometálicos como TBT (tributil estanho) nas tintas para navios (região em contato com a água). Em 2003 a IMO proibiu o uso de Sn (provocou má formação de conchas de ostras em regiões portuárias). 2008 proibiu a fabricação das tintas com Sn.
- Tecnologia de AF usando TBT passou de **madura** a não utilizável: relançou a busca por compostos AF.



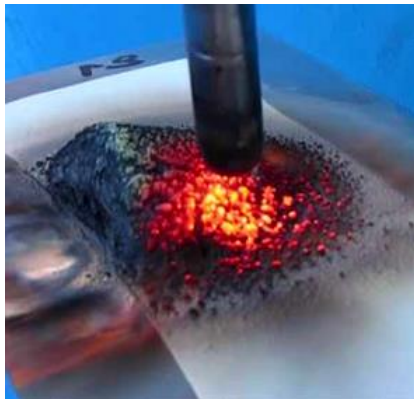
Impacto econômico considerável: um navio cargueiro ou cruzeiro atual (330x35m=14850m²) usa cerca de **10 toneladas** de tinta AF.

Revestimentos *antifouling* - LAPOL

- Outra aplicação utilizando PAni.
- Alternativa #1: combinar PAni com CuO e piritionato de zinco.
 - Doutorado, patente
- Alternativa #2: utilizar tanino de acácia para obter tanatos de Cu e de Zn
 - Mestrado, doutorado, patente
- Alternativa #3: utilizar enzima vegetal, a PAPAÍNA immobilizada em carvão ativado.
 - Doutorado, patente

Revestimentos intumescentes

- Motivação: milhares de incêndios acontecem todos os anos ao redor do mundo, alguns com perdas de muitas vidas, edificações e instalações.
- Revestimentos intumescentes: proteção passiva das construções, em especial estruturas **metálicas** (módulo elástico do aço cai pela metade a apenas 500º C sob fogo de origem celulósica).

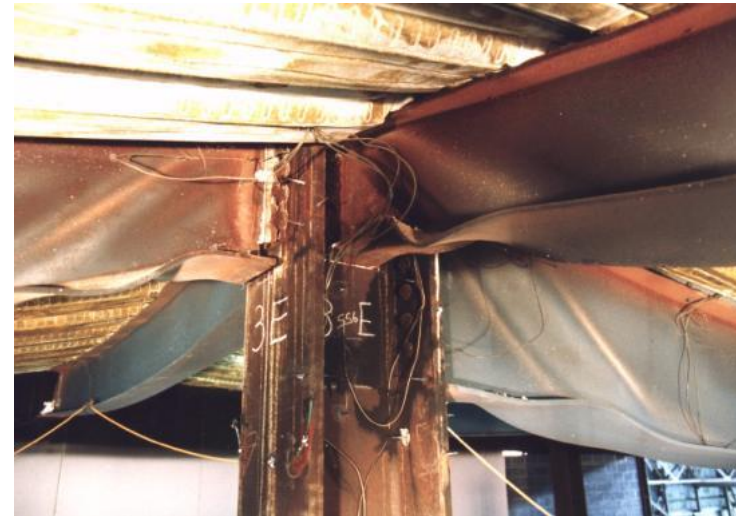
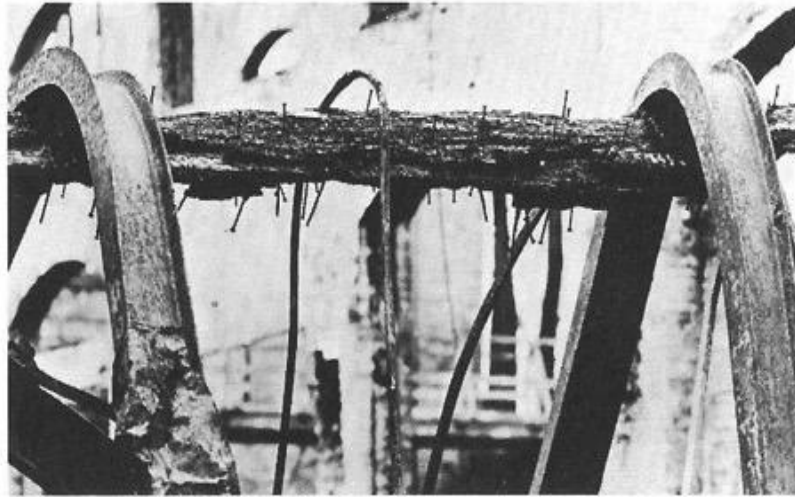


Revestimientos intumescentes



Revestimentos intumescentes

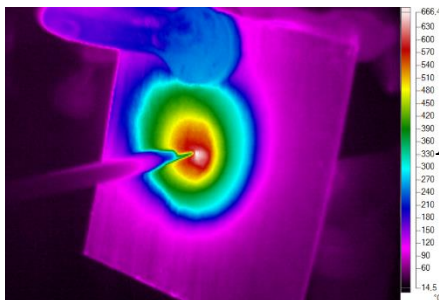
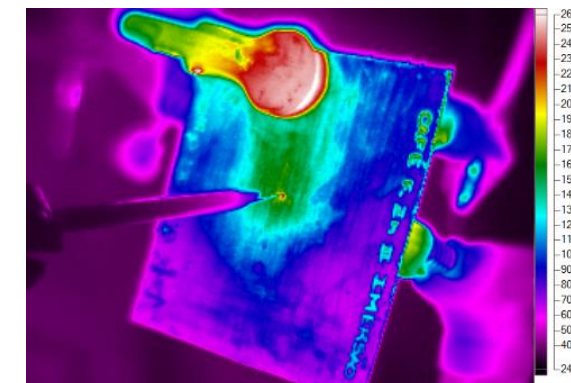
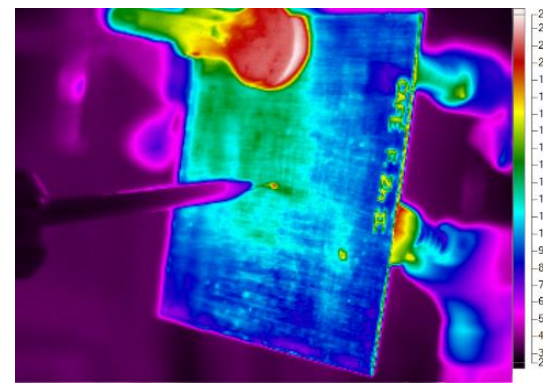
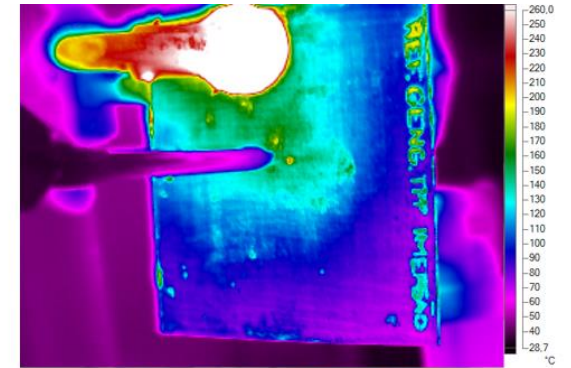
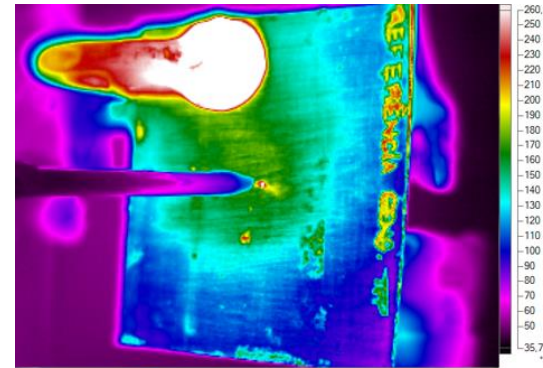
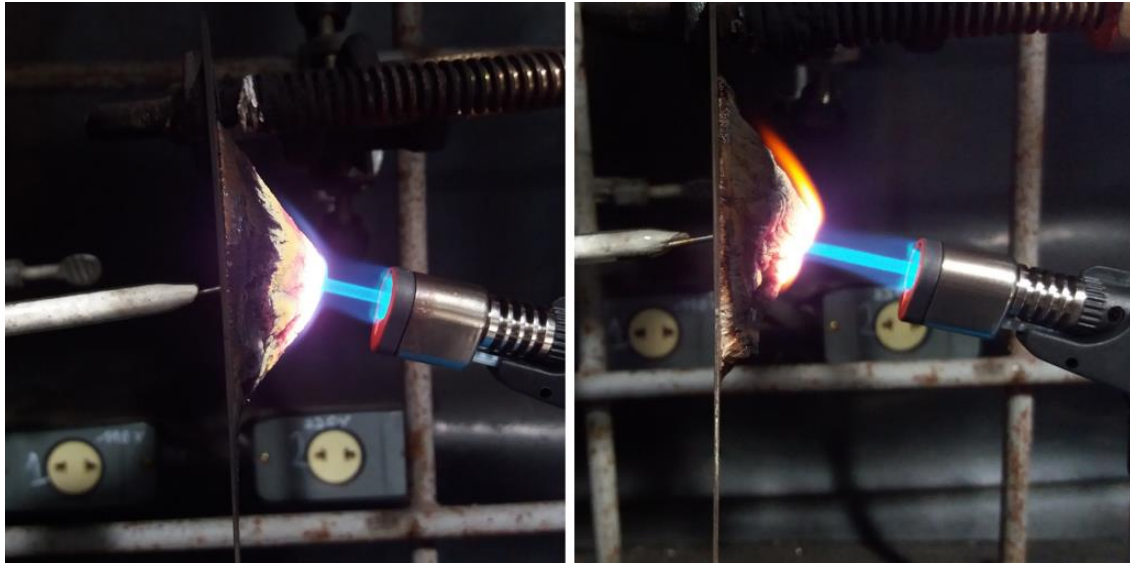
- Consequência: sem proteção ocorre a flambagem de perfis e vigas estruturais metálicas, levando ao desabamento de telhados, coberturas, etc.



- Solução: **revestimentos intumescentes**. Podem atuar por 30, 60 e até 120 minutos de fogo direto! Permite fuga das pessoas e chegada de bombeiros.

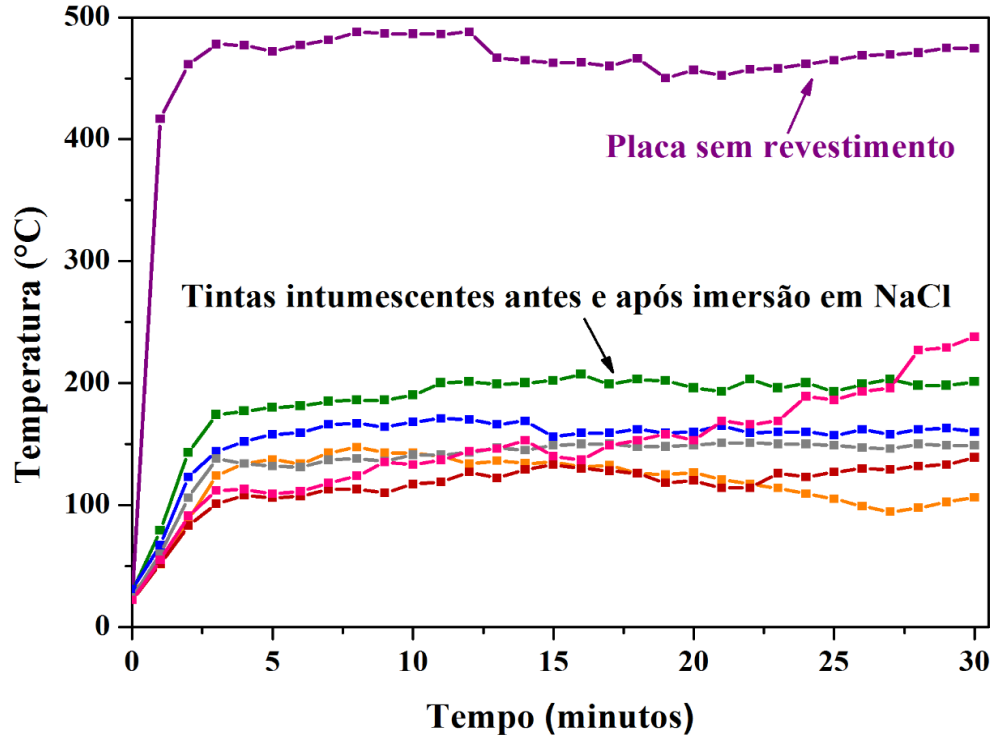
Revestimentos intumescentes - LAPOL

- Produto tem 3 componentes principais: **fonte de carbono**, fonte ácida e agente de expansão.
- Substituição por **fontes de C** de vegetais renováveis: tanino de acácia, casca de caroço de pêsego, casca de café, serragem de madeira, gengibre...



Aço sem revestimento

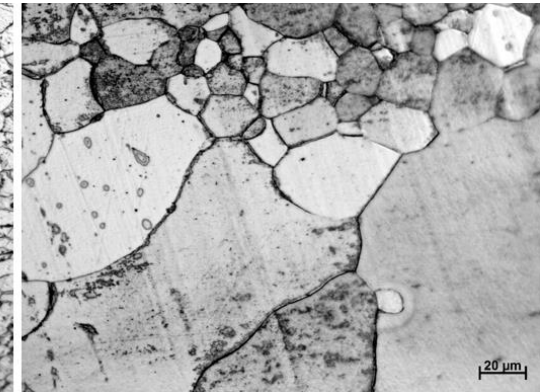
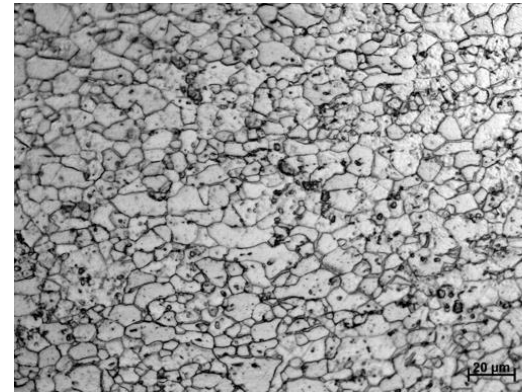
Revestimentos intumescentes



- Temperatura do substrato na face oposta a chama se mantém numa temperatura onde **não ocorre** alteração na fase cristalina do aço AISI 1010.

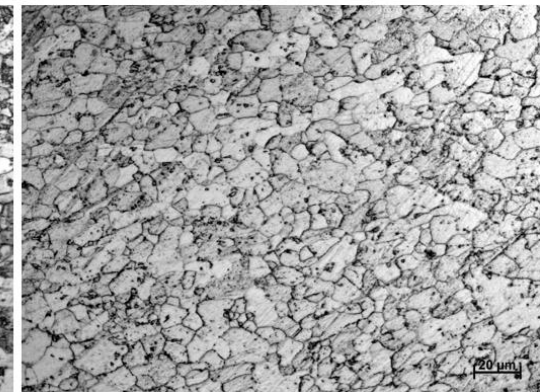
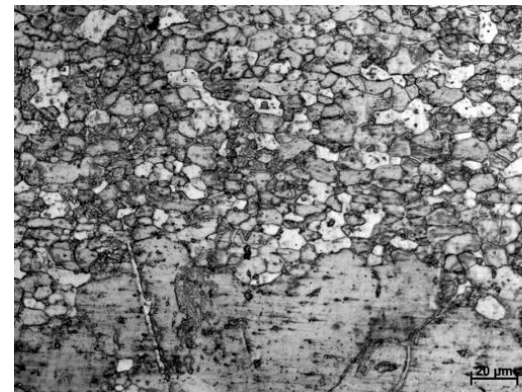
Tinta epóxi mono + H_3BO_3 , gengibre, TiO_2 , melamina, TPP e **poli(fosfato de amônio)**.

Placa virgem



Aço não revestido

Branco



GgbTPP

Revestimentos intumescentes

- Próximos desafios:
 - Usar sistemas de resinas base água (mestrado em andamento);
 - Testar comportamento de lignina pura ou modificada em sistemas intumescentes (mestrado em andamento);
 - Testar outros compostos de origem vegetal como fonte de carbono (doutorado em andamento);
 - Controlar os gases formados na queima – evitar formação de gases venenosos como HCN ;
 - Desenvolver tecnologia brasileira para revestimentos intumescentes.

Atualidade e tendência

- A indústria de tintas e vernizes está em processo constante de desenvolvimento
- A necessidade de proteger o meio ambiente tem sido um fator importante no desenvolvimento tecnológico das tintas
 - A substituição dos sistemas à base de solventes orgânicos passou por várias etapas de evolução:
 - alto teor de sólidos (solvente adicionado pelo aplicador);
 - sistemas aquosos (que ainda contém cerca de 5% de solvente orgânico como agente de coalescência);
 - desenvolvimento de tintas em pó e de cura por radiação UV;
 - Redução ou eliminação de produtos considerados tóxicos na composição das tintas.

Tintas em pó

- Surgiram nos EUA final da década de 1950: produtos relativamente simples se tornaram sofisticados no presente.
- Polímeros empregados:
 - **Termoplásticos:** PE, PP, PVC, fluorpolímeros, poliéster, PC, PPO, Nylons, etc. São obtidos em pó ou podem ser transformados em um pó.
 - **Termorrígidos:** epóxi, poliéster, acrílicos, PU, resinas de formol (fenólicas, uréia, melamina) politriazinas, bismaleimidas, poli(p-xileno), etc. Precisam ser produzidos na forma sólida.

Tinta em pó

- **Vantagens:**

- Praticamente nenhuma emissão de COV desde a síntese da resina: são empregadas unicamente matérias primas **isentas de solvente**, sólidas ou líquidas;
- Perdas na aplicação são mínimas: cerca de **2%** contra até **60%** com tintas líquidas aplicadas a pistola com ar comprimido;
- Reaproveitamento de **quase** toda ($\cong 98\%$) a tinta não aderida a peça;
- Não há geração de resíduos;
- Espessuras de filme até 100-200 μm .

- **Desvantagens:**

- Difícil aplicar camadas finas (<30 μm);
- Necessita cura em estufa;
- Difícil pintar substrato não metálico;
- Tinta para processo industrial.

Tinta em pó - Propriedades

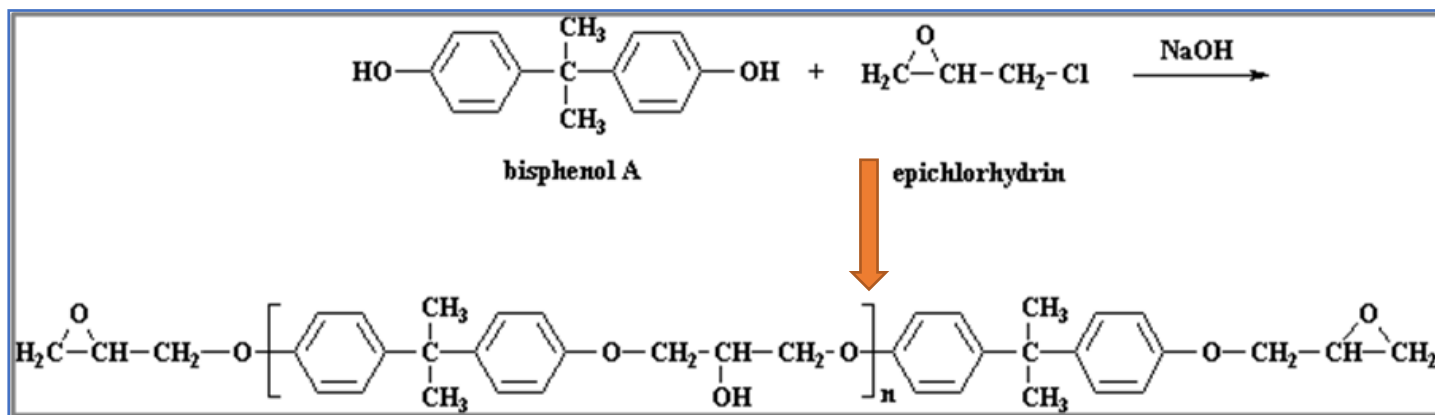
Vantagens	Desvantagens
Não usa solvente em nenhuma etapa	É difícil aplicar camadas finas (abaixo de 30 μ m)
Elevada resistência química e mecânica	É muito difícil pintar partes internas de um objeto
Tinta pronta para uso	É mais difícil pintar substrato não metálico
Aplicação em uma só demão	Aspecto do acabamento é deficiente pra certas finalidades
Processo ecológico, não gera poluentes.	Necessita de cura em estufas.

Tipos de tinta em pó

- Epóxi (a primeira a ser usada): fornece ótimas resistências anticorrosão, mecânica e química. Aplicações em tubulações, vergalhões, eletroisolantes, autopeças, eletrodomésticos.
- Poliéster carbóxi funcional - TGIC (triglicidil isocianurato): boa resistência mecânica, química e ao amarelamento. Aplicações: autopeças, painéis elétricos e de computadores
- Híbrido Poliéster/Epóxi: ótima resistência a luz ultravioleta. Aplicações em autopeças, implementos agrícolas, construção civil.
- Poliéster-uretano (poliéster hidróxi-funcional com isocianato bloqueado): o mais utilizado para peças expostas ao intemperismo.
- Acrílicos: pouco utilizados em sistemas de pintura a pó. Excelente durabilidade ao UV, alta dureza e brilho. Baixa flexibilidade e resistência ao impacto.

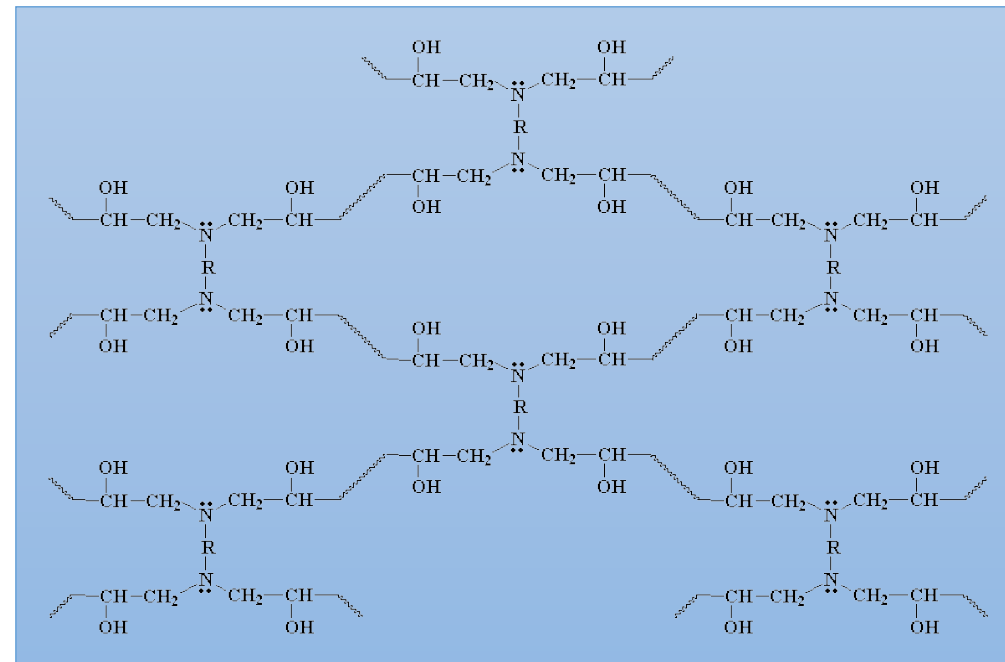
Tinta em pó – Exemplos de reações de obtenção e cura

Epóxi: BPA (sol) + epícloridrina (liq) = resina DGEBA (sol)



Qdo $n > 2 \rightarrow$ resina sólida.
Se $n=12 \rightarrow$ PM = 3500 g.mol⁻¹

Reação de cura/reticulação: epóxi + amina alifática (DETA) ou cíclica, poliamida, aduto de amina, anidrido trimelítico (irritante).

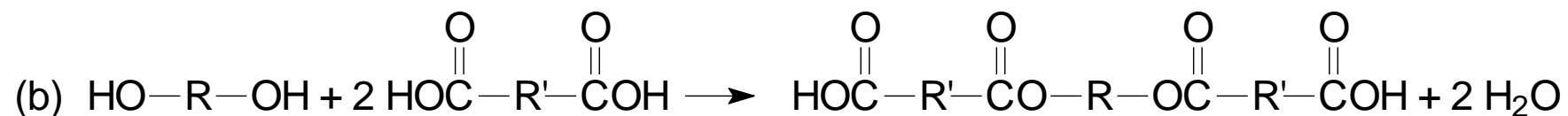
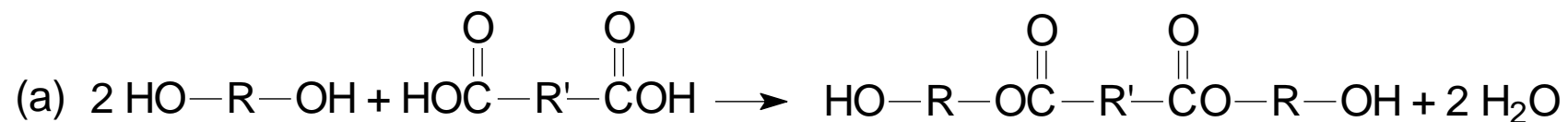


Tinta em pó - Exemplos de reações de obtenção

Poliéster - TGIC

- **Poliéster:**

- Ácidos/anidridos: isoftálico, tereftálico, adípico, maleico, trimelítico.
- Dióis: etilenoglicol, dietilenoglicol, propilenoglicol, hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano.
- Afetam as propriedades dos filmes do revestimento: resistência química, ao intemperismo, a solventes, etc.

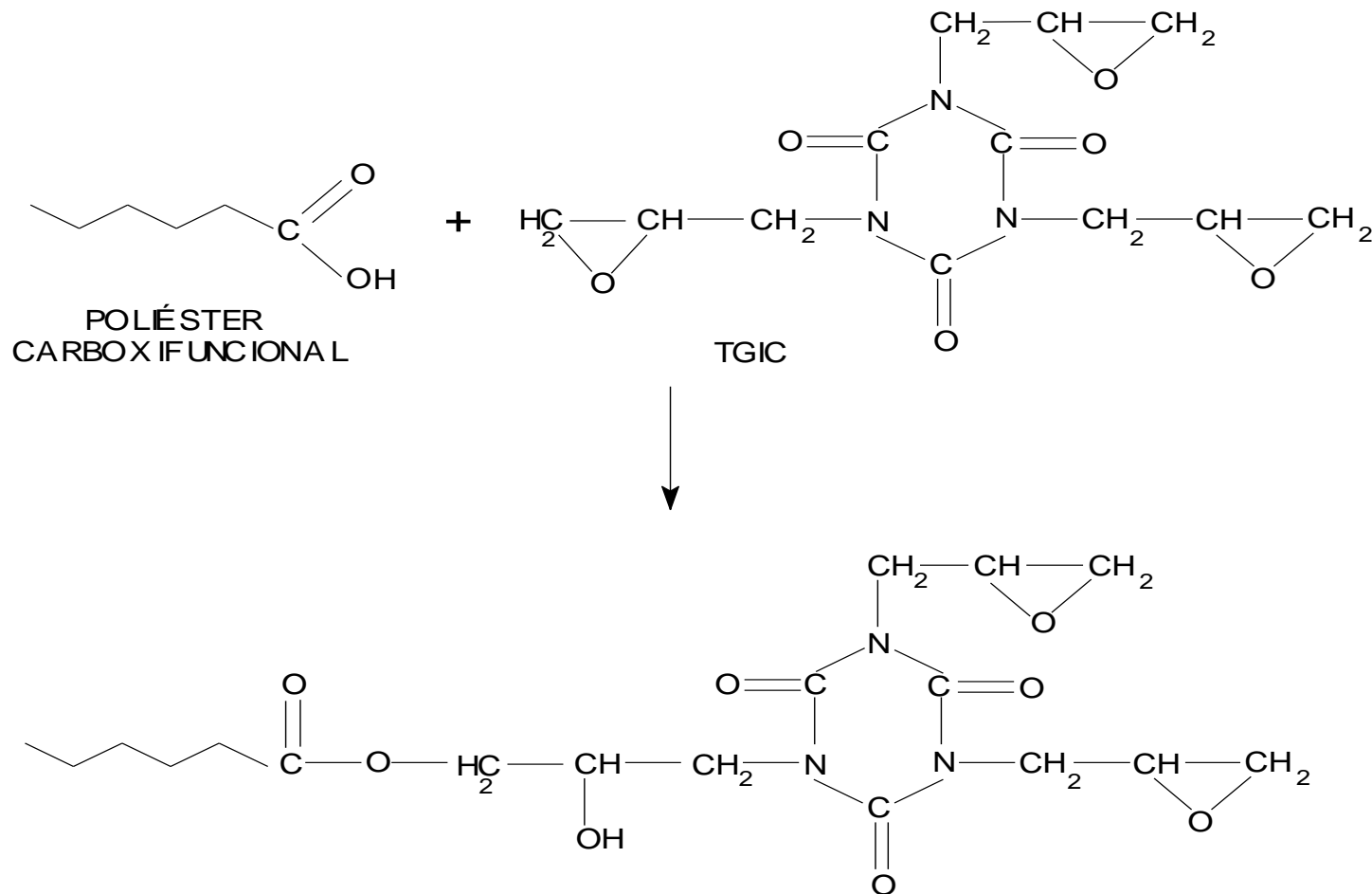


Poliéster hidroxí ou
carboxi funcional

Tinta em pó – Exemplo de reações de obtenção

Poliéster - TGIC

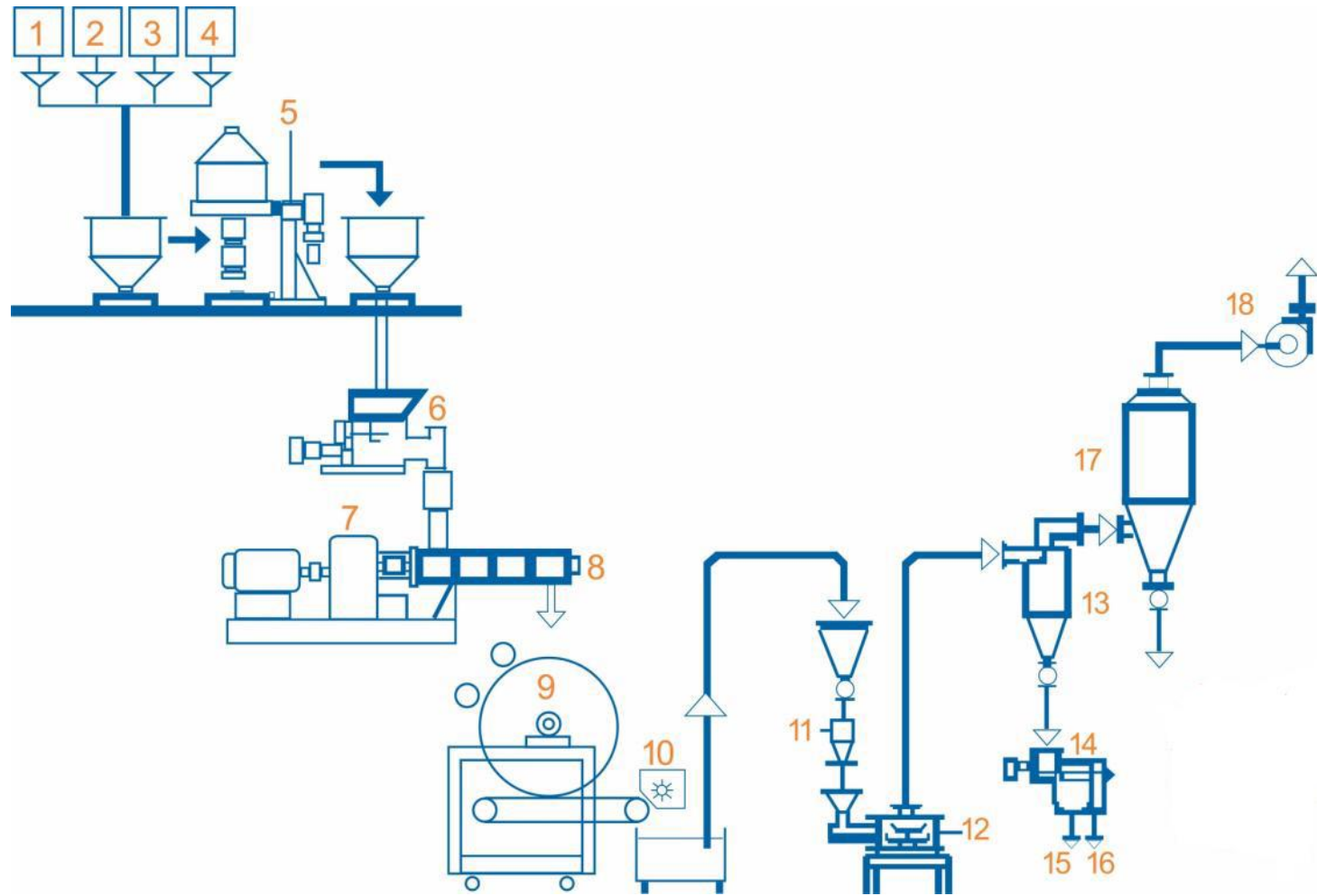
TGIC: triglicidilisocianurato



Resina poliéster/TGIC **sólida** e com excelentes propriedades: é o sistema mais utilizado.

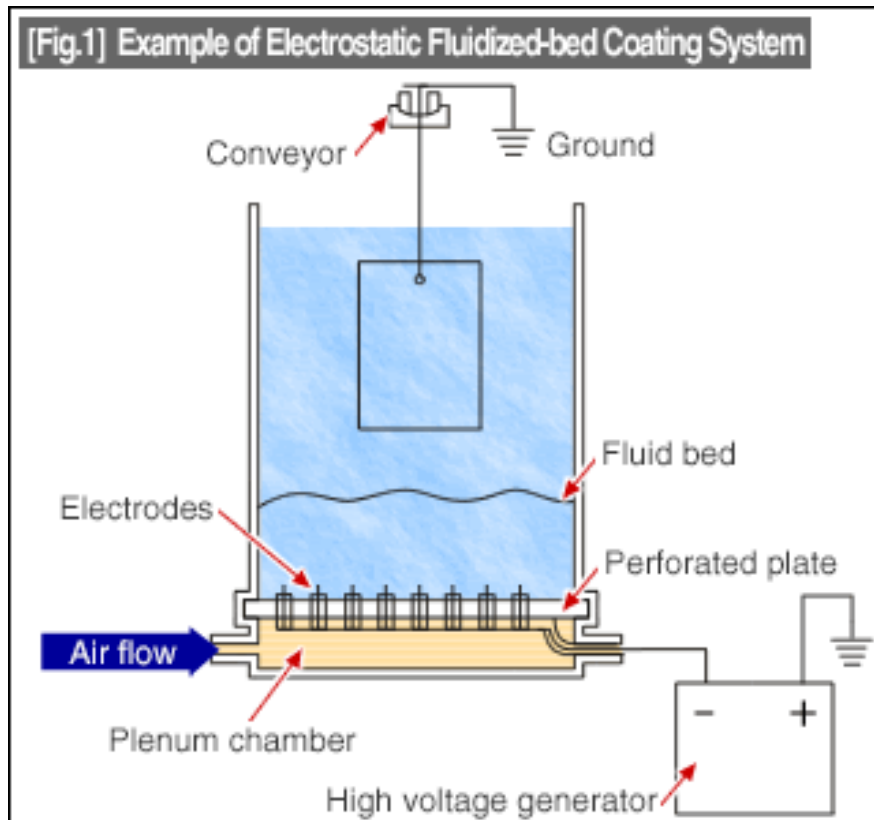
Tinta em pó - Fabricação

- A produção consiste em uma série de etapas:
 - Pré-mistura, Extrusão, Resfriamento, Micronização, Classificação e Embalagem.
- Para cada etapa da produção, deve ser feito um rígido controle de qualidade, pois a tinta em pó **está pronta** e não pode mais ser ajustada.



Tinta em pó - aplicação por leito fluidizado

- Utilizado para tintas em pó **termoplásticas**.
- Peça é mergulhada aquecida no leito fluidizado de tinta em pó. Ao resfriar a peça está pronta. **Quase nenhum resíduo é gerado.**

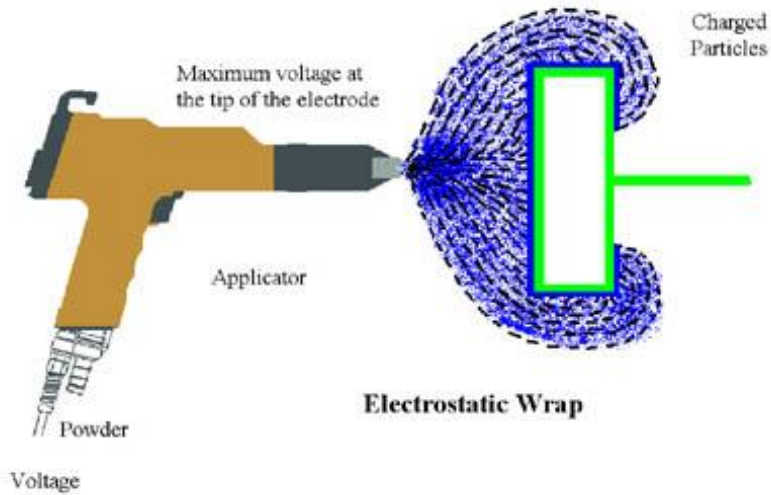


Vídeo leito fluidizado

<https://www.youtube.com/watch?v=FXkqUC8T8hY>

Tinta em pó - aplicação com pistola eletrostática

Pistola de aplicação é muito leve, feita em material isolante elétrico.





https://www.youtube.com/watch?v=2RXpag-4u4Q&ab_channel=PPGIndustrialCoatings

Sistema de pintura em automóvel

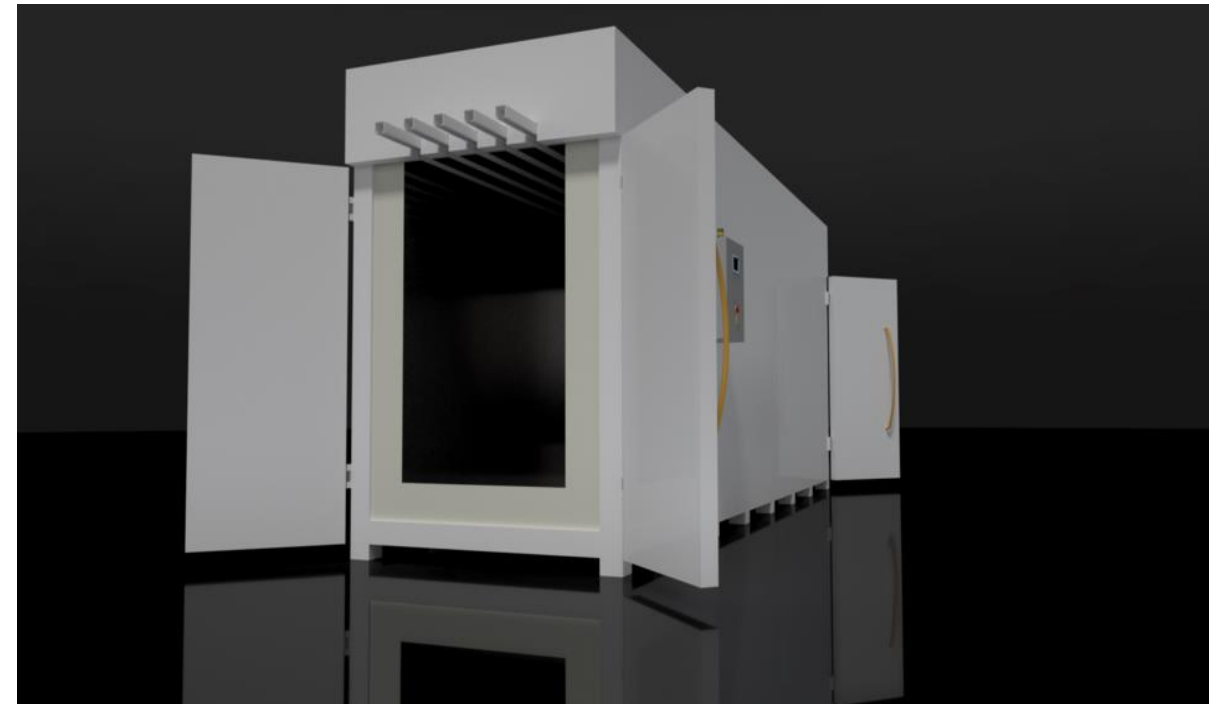
Tinta em pó-cura em estufa

Temperatura e tempo de permanência na estufa variam entre 130 e 220° C, segundo o tipo de resina/tinta.



Contínuo

Batelada





Tinta em pó - mercados

AGRICULTURAL & CONSTRUCTION

- Grain storage systems, Tractors. Trailers. Cranes, Ploughs.
- Earth moving equipment. Fork lift trucks.



APPLIANCE

- Gas and electric ranges. Refrigerator doors and shelves.
- Washing machines and dryers. Freezers. Water heaters.
- Vacuum cleaners. Kitchen appliances. Microwave ovens.
- Garbage disposals. Dishwashers.



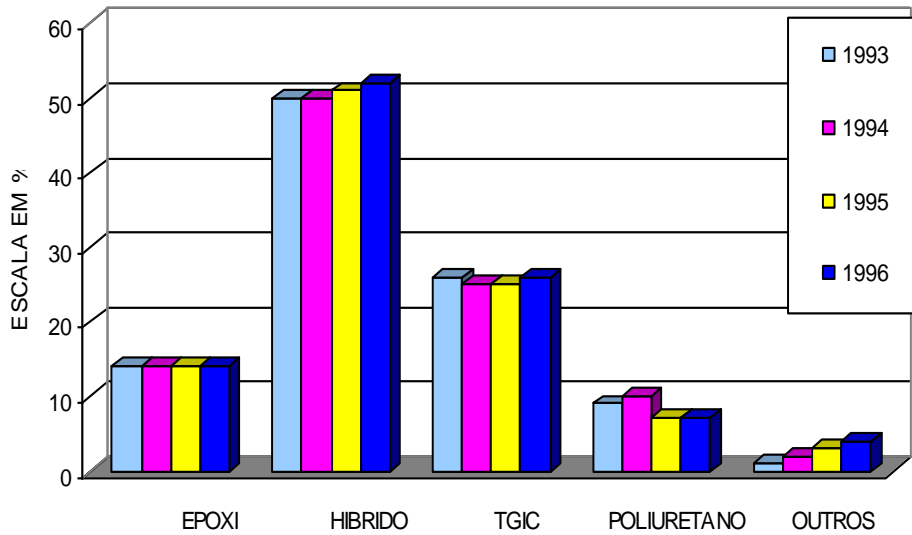
ARCHITECTURAL

- Aluminum doors/Windows. Curatin walls. Facades.
- Shutters and louvers. Bathroom fixtures. Mailboxes.
- Ornamental Fencing. Aluminum profiles.
- Metal gutters. Downspouts. Guard rails. Structural steel.
- Highway signs.

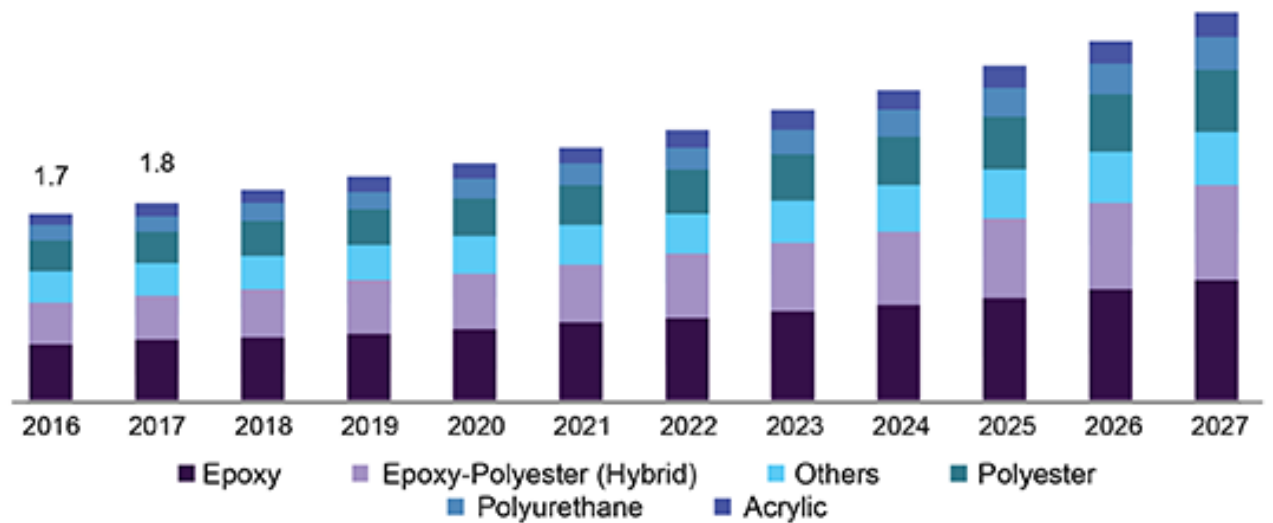


And so on!!

Tinta em pó – perspectivas de mercado



U.S. powder coatings market size, by resin, 2016 - 2027 (USD Billion)

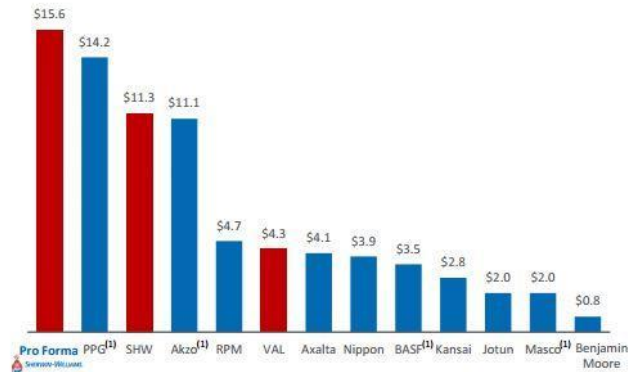


Source: www.grandviewresearch.com

Mercado de tintas por tecnologia

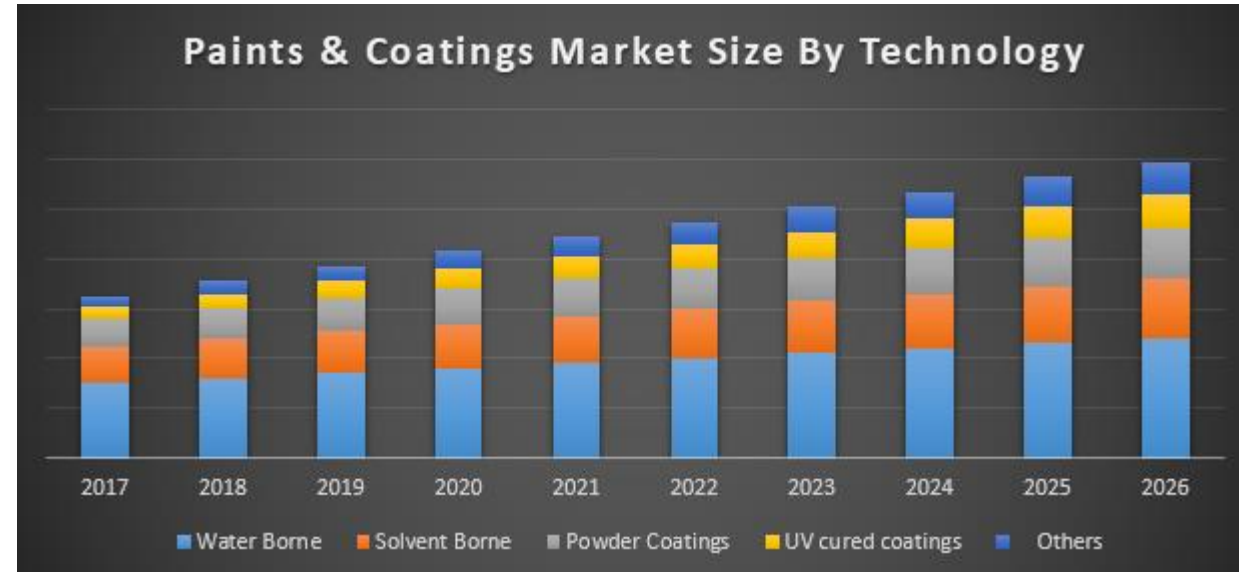
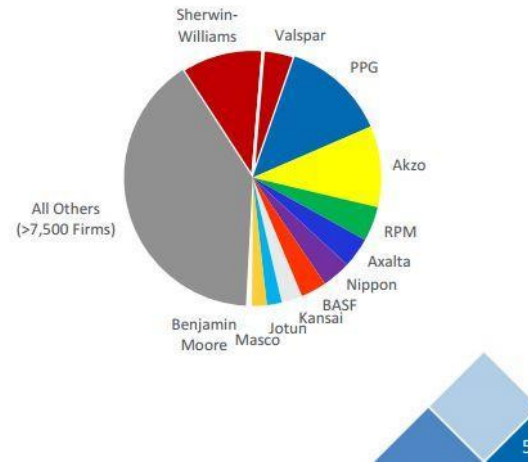
Global Paints and Coatings Industry Landscape

(CY2015 Sales, \$ in billions)



Source: Public filings and company estimates.
 Note: Reflects USD exchange rate average for the EUR, JPY, and NOK.
 (1) Excludes Non-Coatings segments.

Pro Forma Industry Remains Fragmented



source: www.medium.com Mercado Estimado:
 U\$160Bn (2017) to U\$250Bn (2026) +5,5%/year

Colaboradores nas áreas

• Mestrado

- Juliana Miranda Andrade
- Giovani da Silva Gonçalves
- Susana Domenech
- Miguel Angelo Basso
- Stéphanie Cardoso de Sá (DO)
- Carlos Henrique Michelin Beraldo
- Milena Mazzotti de Souza
- Andreza Przygodzinski Cardoso (DO)
- Jéssica Fernandes Marques (2020)
- Débora Strassburger (2020)

• Pós-Doutorado

- Alessandra Fiorini Baldissera
- Ariane Vanessa Zmozinski
- Rafael Silveira Peres

• Doutorado

- Celso Carlino Maria Fornari Jr
- Alvaro Meneguzzi
- Denise Maria Lenz
- Alessandra Fiorini Baldissera (PD)
- Rafael Silveira Peres (PD)
- Diego Pizza (UCS)
- Cleide Borsoi
- Paula Tibola Bertuoli
- Matheus da Silva Civeira (2021)
- Mauro Ricardo da Silva Silveira (2021)

• Iniciação Científica

- Inúmeros...
- Betina Hansen, Vicente Moritz, Ana Carolina Dorneles, Vitória T. Hofmeister, Thiago Luz Krauspenhar, Carlos Otávio Damas Martins, Luiz Fernando Rodrigues Jr, Jéssica F. Marques, Fernanda Keller, Felipe Brum, Felipe B. Schneider, Nicolle S. Tocchetto, Sara D. Thomazi, Helena Fernandes Ferreira...

- LAPOL- EE – UFRGS

ferreira.carlos@ufrgs.br- www.ufrgs.br/lapol