ARTIGO

DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO PRÁTICO DE CAMPO PARA A IDENTIFICAÇÃO DE TINTAS DE ACABAMENTO, VISANDO AUXILIAR NA ESPECIFICAÇÃO DE ESQUEMAS DE PINTURA DE MANUTENÇÃO

Artigo submetido em Junho de 2014 e aceite em Outubro de 2014 $F. Fragata^{(1)(*)}, M. Sá^{(2)}, C. Gnecco^{(3)} e L. Silva^{(2)}$

Resumo

Na especificação de esquemas de pintura de manutenção, principalmente quando estiver prevista a aplicação de uma nova tinta sobre uma pintura antiga, é de suma importância conhecer o tipo de tinta sobre a qual ela será aplicada, a fim de evitar a ocorrência de falhas prematuras no revestimento. Em muitas situações não se tem conhecimento sobre o tipo de tinta de acabamento do esquema de pintura existente no substrato. A identificação de películas de tintas de acabamento pode ser feita em laboratório por meio de técnicas de análise orgânica como, por exemplo, a de espectroscopia de absorção no infravermelho. Porém, estas técnicas dependem de equipamentos sofisticados e de mão de obra especializada para a realização da análise. Neste trabalho, apresenta-se um procedimento que pode ser utilizado em campo na identificação do tipo de tinta de acabamento presente num esquema de pintura pré-existente. O procedimento proposto não envolve a utilização de equipamentos sofisticados e é de fácil execução. A elaboração do mesmo foi baseada nos resultados de um amplo trabalho de pesquisa, realizado com diversos tipos de tinta de acabamento, bem como nas informações técnicas contidas na norma ASTM D 5043. Contudo, tal como refere a última versão desta norma (2009), tal procedimento não é adequado para situações mais exigentes, como é o caso da análise de falhas, ou para diferenciação de produtos entre diferentes fabricantes do mesmo tipo de tinta. Também pode não ser definitivo para identificar acabamentos de esquemas de pintura complexos, que incluem várias camadas de diferentes sistemas de pintura. Por essa razão e dada a subjetividade do procedimento recomendado neste trabalho, este só deverá ser realizado por técnicos experientes, de modo a minimizar possíveis erros de interpretação.

Palavras-chave: Tintas, Películas, Identificação, Ensaios, Pintura de Manutenção

DEVELOPMENT OF PRACTICAL PROCEDURE FOR THE IDENTIFICATION OF FINISH PAINT IN FIELD, AIMING ASSIST IN THE SPECIFICATION OF MAINTENANCE PAINT SYSTEM

Abstract

When specifying maintenance paint systems, especially for application over an aged coating, it is very important to consider the product type in both systems to avoid premature failures due to compatibility problems between paints. The identification of paint films can be conducted in the laboratory by means of organic analysis techniques such as infrared spectroscopy. These techniques depend on sophisticated equipment and skilled labour to be carried out. Furthermore, they require some time for execution and it is not always possible to wait for the results of these analyses. In this paper, a procedure to identify paint films in field will be shown. The proposed procedure does not involve the use of sophisticated equipment and is easy to perform. It was developed using the results from extensive research work with different finishing paints, as well as the technical information contained in ASTM D 5043 Standard. However, as referred in the last version of this Standard (2009), such procedure is not appropriate if more detailed analysis is required, for example, as a part of failure analysis or to identify between different manufacturers of the same type of coating. They also may not be definitive enough to identify complex systems that include multiple layers of different generic types of coatings. The evaluation of results is guite subjective. Practice and experience are required.

Keywords: Paints, Films, Identification, Tests, Maintenance Painting

1. INTRODUCÃO

Na especificação de esquemas de pintura de manutenção, principalmente quando estiver prevista a aplicação de uma nova tinta sobre uma pintura antiga, é de suma importância conhecer o tipo de tinta sobre a qual a mesma será aplicada. Quando a

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, N° 4 (2014) 78-86

(1) Consultor em pintura anticorrosiva, Av. Francisco Alves 61, Ap. 202, Ilha do Governador, 21940-260, Rio de Janeiro, Brasil.
(2) CEPEL, Av. Horácio Macedo 354, Cidade Universitária, Rio de Janeiro, Brasil, e-mail: marcossa@cepel.br, lafs@cepel.br
(3) Sherwin Williams, Via Anhanguera, km 108,8, Sumaré, 13181-902, São Paulo, Brasil, e-mail: celso@sherwin.com.br
(4) A quem a correspondência deve ser dirigida, e-mail: fragata200@gmail.com

especificação for feita sem critério, ou seja, desprezando-se o tipo e as condições da pintura antiga, sérios problemas de compatibilidade poderão ocorrer entre essa última e o esquema de pintura novo a ser aplicado. Alguns desses problemas poderão ocorrer durante ou logo após a aplicação da primeira demão de tinta sobre a pintura existente, como, por exemplo, enrugamento e sangramento. Outros poderão ocorrer após a aplicação do esquema de pintura a curto, médio ou longo prazo, dentre os quais se podem citar a perda de aderência ou descascamento (exfoliação) e o aparecimento de fissuras no revestimento. Na Figura 1, mostram-se exemplos de falhas de compatibilidade entre esquemas de pintura [1].







Descascamento (Exfoliação)

Fendimento (Fissuração)

Fig. 1 – Falhas de compatibilidade entre esquemas de pintura.

No caso das falhas passíveis de ocorrerem durante a aplicação, sempre existe a possibilidade de se interromper o processo de aplicação da tinta, identificar a(s) causa(s) e corrigir a especificação do novo esquema de pintura. Portanto, os prejuízos podem ser minimizados ou até mesmo evitados. O problema torna-se crítico quando as falhas ocorrem algum tempo após a aplicação do esquema de pintura de manutenção como, por exemplo, descascamento (exfoliação) ou fendimento (fissuração) dos revestimentos. Nesta situação, os prejuízos são técnicos e econômicos uma vez que, dependendo da falha ocorrida, poderá ser necessária a realização da repintura total da superfície.

Face ao exposto, constata-se que, nos serviços de manutenção, o conhecimento do tipo de tinta de acabamento do revestimento existente é essencial para se especificar o novo esquema de pintura a ser aplicado. Este fato reforça cada vez mais a necessidade das empresas documentarem de forma adequada os esquemas de pintura aplicados aos equipamentos e às estruturas metálicas. Quando isto é feito, o tipo de tinta de acabamento é facilmente obtido na documentação da pintura. Porém, na maioria das situações, a documentação não é feita adequadamente e mais tarde isto impede que se saiba o tipo de tinta que foi aplicada. Nestes casos, há necessidade de se realizar ensaios para identificar a sua natureza.

A identificação de tintas de acabamento já aplicadas pode ser feita em laboratório por meio de técnicas de análise orgânica como, por exemplo, a de espectroscopia na região do infravermelho. Porém, estas técnicas dependem de equipamentos sofisticados e de mão de obra especializada para a realização da análise. Além disso, pelo fato de exigirem certo tempo para sua execução, nem sempre é possível esperar os resultados destas análises, em função da urgência da realização dos serviços de manutenção.

Cientes da importância do tema em questão, os autores desenvolveram um procedimento, aplicável em campo, para a identificação do tipo genérico de tinta de acabamento existente num esquema de pintura antigo. O procedimento proposto não envolve

a utilização de equipamentos sofisticados e é facilmente executável em campo. A elaboração do procedimento foi baseada nos resultados de um amplo trabalho de pesquisa, realizado com diversos tipos de tinta de acabamento, bem como nas informações técnicas contidas na norma ASTM D 5043 [2].

Neste trabalho apresenta-se o procedimento para identificação do tipo de tinta de acabamento existente num esquema de pintura aplicado às superfícies metálicas ou equipamentos. As tintas de acabamento abrangidas no procedimento, certamente as mais prováveis de serem encontradas nos esquemas de pintura antigos, levando-se em consideração a realidade brasileira, são as seguintes: alquídica, borracha clorada, acrílica, epóxi, poliuretano alifático e epóxi alcatrão de hulha. É importante destacar que os resultados dos ensaios propostos apenas indicam a possibilidade de se tratar de um determinado tipo de tinta. Mesmo assim, na maioria dos casos, os resultados obtidos nesses testes podem ser um primeiro quia para se especificar o(s) esquema(s) de pintura de manutenção. Deve contudo destacar-se aqui que o procedimento de análise apresentado neste trabalho não pode ser utilizado para identificação de componentes de tintas e nem ser usado em análise de falhas prematuras de revestimentos. Neste último caso, devem-se utilizar as técnicas de análise orgânica em laboratório.

Outro aspecto a ser considerado é que, com o desenvolvimento tecnológico no setor de pintura anticorrosiva, no Brasil já se está procurando introduzir novas tintas de acabamento como, por exemplo, as poliaspárticas e as de polisiloxanos. Futuramente, quando estas estiverem sendo utilizadas em grande escala, poderá ser necessária a realização de uma revisão do procedimento aqui apresentado, precedida de um estudo prévio, a fim de contemplá-las no processo de identificação em campo.

2. ESTUDO PRÉVIO PARA ELABORAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE IDENTIFICAÇÃO DE TINTAS

2.1 Tintas de acabamento avaliadas

Para a elaboração do procedimento de identificação de tintas apresentado neste trabalho, realizou-se um estudo prévio com o objetivo de se avaliar o comportamento de diversas tintas de acabamento conhecidas, com diferentes tempos de exposição às condições reais de serviço, frente aos ensaios de identificação propostos. É importante destacar que nesta fase do estudo diversas tintas, muitas pertencentes à mesma classe orgânica, foram submetidas a todos os ensaios selecionados para caracterização das mesmas.

Por exemplo, no que diz respeito às tintas epóxi foram estudadas tintas com resinas de bisfenol-A, bisfenol-F e "novolac". No caso das tintas de poliuretano, foram estudadas tintas à base diferentes resinas poli-hidroxiladas (polióis) como, por exemplo, acrílica, poliéster ortoftálico e poliéster modificado com ácidos gordos.

Na Tabela 1, apresenta-se a descrição das tintas de acabamento submetidas aos ensaios de caracterização, bem como o tempo e o local de exposição das mesmas. Na maioria dos casos, todas as tintas de acabamento faziam parte de esquemas de pintura anticorrosivos.

Tabela 1 – Descrição básica das tintas de acabamento avaliadas.

ibela 1 – Desc	rição básica das tintas de a	capamento avalladas	•
Código	Descrição básica da tinta	Tempo de exposição aproximado	Local de exposição
BCI	Borracha clorada insaponificável	10 anos	Laboratório
ACR	Acrílica à base de solventes orgânicos	2 meses	Laboratório
EPX-2c A	Epóxi poliamina de dois componentes	8 meses	Laboratório
EPX-2c B	Epóxi-poliamida de dois componentes	7 anos	Atmosfera marinha
EPX 1c	Epóxi de um componente, produzida com resina epóxi de alto peso molecular	6 meses	Laboratório
EPX.NV	Epóxi "novolac", PETROBRAS N 2612 tipo II [3]	8 meses	Laboratório
ALQ 1	Alquídica média- longa em óleo	10 anos	Laboratório
ALQ 2	Alquídica média- longa em óleo	8 meses	Laboratório
PU.DD 1	Poliuretano à base de poliéster ortoftálico e poliisocianato alifático	10 anos	Laboratório
PU.DD 2	Poliuretano à base de poliéster ortoftálico e poliisocianato alifático	8 anos	Atmosfera marinha
PU.MOD	Poliuretano à base de resina poliéster modificada com ácidos gordos e de poliisocianato alifático	15 dias	Laboratório
PU.AC 1	Poliuretano acrílico alifático	5 anos	Laboratório
PU.AC 2	Poliuretano acrílico alifático	2 anos	Laboratório
EAH	Epóxi alcatrão de hulha	10 anos	Atmosfera marinha

2.2 Ensaios realizados

Durante esta fase preliminar, as tintas descritas na Tabela 1 foram submetidas a todos os ensaios apresentados nos itens seguintes, mesmo conhecendo-se o comportamento das mesmas frente a alguns dos ensaios.

2.2.1 Testes de solubilidade em solventes orgânicos

Nestes ensaios procurou-se avaliar o comportamento da película das tintas de acabamento frente ao processo de esfrega com solventes orgânicos. Os solventes utilizados foram: xileno, metiletilcetona (MEC), etanol e aquarrás mineral.

2.2.2 Teste de Beilstein

Este teste é muito utilizado para a identificação de halogênios em diversos materiais orgânicos [4]. No campo das tintas industriais, é importante para a identificação do elemento cloro nas resinas e/ou plastificantes clorados das tintas. A presença de cloro na película é uma indicação de que se trata de tintas de borracha clorada ou vinílicas à base de cloreto e acetato de vinilo. A probabilidade maior é que seja tinta de borracha clorada, uma vez que as vinílicas foram pouco utilizadas no Brasil como tintas de acabamento para proteção de superfícies expostas à atmosfera (ver nota 1).

Nota 1: A tinta de borracha clorada, apesar da sua fabricação no Brasil ter sido descontinuada, foi incluída no estudo dado haver grande possibilidade de a mesma ser encontrada em obras antigas.

O teste em si é simples. Consiste basicamente em aquecer ao rubro, na chama de um bico de Bunsen ou de um maçarico, a ponta de um fio de cobre limpo. Quando a ponta do fio atingir o referido estágio, a mesma é colocada em contato com o material a ser analisado durante, aproximadamente, 2 segundos. Imediatamente, retorna-se com a ponta do fio à chama. O aparecimento de uma chama esverdeada por alguns segundos é um forte indicativo da presença de halogênio(s). No caso de película de tinta, o mais provável é que seja o elemento cloro, presente nas tintas de borracha clorada. A chama verde deve-se à formação do cloreto de cobre (CuCl₂), conforme mostrado nas reações químicas a seguir [4].

$$2 Cu + O_2 \longrightarrow 2 CuO$$

$$4 \lor \lor CH_2 - CI + 2 CuO + 5 O_2 \longrightarrow 4 CO_2 + 2 CuCl_2 + 4 H_2O$$

2.2.3 Teste com ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄)

Este teste foi utilizado para caracterizar tintas à base de resinas epóxi. Basicamente, consiste em remover-se fragmentos da tinta de acabamento ou uma porção da mesma, por meio de raspagem cuidadosa da superfície. Um fragmento ou porção da tinta é colocada na parte superior de um papel de filtro sem cinza. Em seguida, adiciona-se ao material uma gota de ácido sulfúrico concentrado. Após aproximadamente 10 segundos inclina-se o papel de modo que a gota de ácido comece a escorrer lentamente. O aparecimento de uma cor lilás ou roxa no papel é indicativo de tinta epóxi (ver nota 2).

Nota 2: No caso de tintas epóxi "novolac" como, por exemplo, a da Especificação PETROBRAS N 2612 tipo II [3], não se observou a coloração lilás ou roxa no papel de filtro. Porém, um indicativo importante desta tinta é que ao se adicionar a gota de ácido sulfúrico na amostra esta muda de cor instantaneamente. Por exemplo, a cor branca muda para a cor laranja.

2.2.4 Teste com solução de hidróxido de sódio a 15 %

O ensaio com a solução de hidróxido de sódio foi utilizado com o objetivo de se identificar as tintas alquídicas. Como estas possuem ácidos gordos, oriundos de óleos vegetais, na composição da resina, a película da tinta sofre um processo de saponificação e se degrada completamente. O teste consistiu basicamente em se umedecer um pequeno chumaço de algodão com a solução de hidróxido de sódio e colocá-lo em contato com a superfície protegido com um vidro de relógio. Após 1 hora, a superfície era inspecionada. A degradação da película é uma indicação de tinta alquídica. As demais tintas avaliadas não sofreram ataque após 1 hora, principalmente a de poliuretano em que a resina poliéster (componente A) era modificada com ácidos gordos.

2.2.5 Teste de pirólise

Este teste foi adicionado ao estudo a fim de se detectar a presença de anidrido ftálico, ou derivado, que é uma das matérias primas utilizadas na fabricação de resinas alquídicas, as quais são muito utilizadas na fabricação dos esmaltes sintéticos (tintas alquídicas). Portanto, tratase de um ensaio adicional para identificação destas tintas. O ensaio consiste em colocar-se uma pequena amostra da tinta de acabamento, retirada da superfície, dentro de um tubo de ensaio resistente ao calor e com a boca vedada com chumaço de algodão. Em seguida, a amostra é pirolisada na chama de um bico de Bunsen ou de um maçarico. Quando a amostra estiver totalmente queimada, deixa-se o tubo resfriar normalmente por um período de aproximadamente 40 minutos. Após este período, se as paredes do tubo de ensaio apresentarem materiais com estrutura em forma de "agulhas", isto é um indicativo de tinta alquídica. Em função de alguns trabalhos práticos realizados pelos autores, acredita-se que a estrutura em forma de agulhas se deve à ressublimação ou sublimação inversa do anidrido ftálico utilizado na fabricação das resinas alquídicas.

2.2.6 Testes das tintas de alcatrão de hulha

Pela sua especificidade, estes testes serão apresentados em 3.3.

3. PROCEDIMENTO DE IDENTIFICAÇÃO DE TINTAS EM CAMPO

Com base nos resultados dos ensaios realizados nas tintas descritas na Tabela 1 e nos procedimentos da norma ASTM D 5043 [2], foi elaborado o procedimento de identificação das tintas de acabamento, o qual será apresentado nos itens a seguir.

3.1 Materiais necessários

Os materiais necessários ao procedimento de identificação de tintas estão apresentados na Figura 2 e são.

- Xileno p.a.;
- Metiletilcetona p.a.;
- · Aguarrás mineral isenta de contaminantes;
- Água destilada;
- Béqueres de vidro ou plástico, com capacidade aproximada de 50 ml;
- Vidros de relógios pequenos, com diâmetro aproximado de 50 mm;
- Pesa-filtro de vidro;
- Conta-gotas;

- Tubos de ensaio resistentes à alta temperatura, com diâmetro interno aproximado de 10 mm;
- Prendedor adequado para tubos de ensaio (para evitar segurá-los com a mão no teste de pirólise);
- Papel de filtro sem cinza, com diâmetro aproximado de 11 mm;
- Fios de cobre decapados e limpos, com diâmetro de aproximadamente 1,7 mm e com uma das extremidades dobradas em forma de "gancho";
- Fita adesiva:
- Algodão e pano de algodão limpo e contrastante com a cor da tinta a ser analisada:
- Espátulas de aço inoxidável com as extremidades afiadas;
- · Pinca:
- Bico de Bunsen ou maçarico;
- Papel de alumínio;
- Óculos de segurança e,
- Luvas.



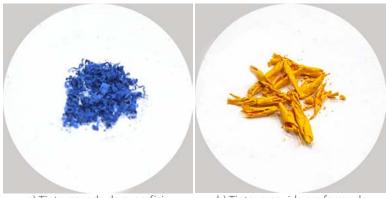
Fig. 2 – Visão geral dos materiais necessários para a realização dos ensaios de identificação de tintas.

3.2 Execução dos ensaios e sistemática de identificação das tintas

Alguns dos ensaios descritos a seguir envolvem a utilização de produtos químicos agressivos (solventes orgânicos e substâncias ácidas ou alcalinas). Portanto, o profissional executante dos ensaios deverá utilizar os equipamentos de proteção individual necessários, como óculos de segurança, luvas, etc. Da mesma forma, o descarte de materiais resultantes da realização dos ensaios deverá ser feito em conformidade com a legislação vigente no país.

Inicialmente, selecionar uma região da superfície que esteja mais limpa e delimitar, por meio de uma fita adesiva, uma área de aproximadamente 400 cm² (como, por exemplo, 20 cm x 20 cm). Em seguida, lavar a superfície com água doce e limpar para remover as sujidades e a pulverulência ("gizamento"), caso exista, a fim de evitar que esses materiais pulverulentos interfiram no processo de análise. A lavagem final da superfície deverá ser feita com água destilada. Logo após, a superfície deverá ser seca por meio de panos limpos ou outros métodos adequados.

Numa região específica da área delimitada, remover uma pequena quantidade de película de tinta de acabamento por meio de raspagem (foto a) da Figura 3) com espátula afiada. Caso seja possível, é preferível a remoção da tinta em forma de fragmentos (foto b) da Figura 3).



a) Tinta raspada da superfície

b) Tinta removida em forma de fragmentos

Fig. 3 – Tintas de acabamento removidas de revestimentos por pintura.

No processo de remoção, é importante tomar cuidado para que as camadas inferiores do revestimento não sejam afetadas e, com isso, evitar interferência na análise da tinta de acabamento. Nos trabalhos de campo, principalmente quando houver ventos fortes, deve-se tomar cuidado para que o material removido não seja perdido. A colocação de anteparos ao redor do local pode ser uma alternativa eficaz. O material removido pode ser recolhido para um pesa-filtro ou papel de alumínio.

Tal como referido em 2.2.6, a identificação de tinta epóxi-alcatrão de hulha, dada às características técnicas inerentes aos produtos betuminosos (cor, solubilidade, etc.), será abordada separadamente em 3.3.

3.2.1 Etapa I – Teste de solubilidade em xileno

- Verter cerca de 30 ml de xileno para um béquer de, aproximadamente, 50 ml. Em seguida, embeber no referido solvente uma pequena porção de algodão "compactado" ou pano de algodão limpo possuindo uma cor contrastante com a da tinta de acabamento (Figura 4). Procurar retirar o excesso de solvente para que o mesmo não venha a escorrer durante o ensaio.
- Esfregar o material embebido em xileno na superfície de uma outra região da área anteriormente delimitada (fora da região onde foi feita a remoção da tinta de acabamento). Executar passes curtos de ida e volta, com moderada pressão, durante um tempo aproximado de 15 segundos (ver nota 3).
- **Nota 3:** Caso seja possível, este teste pode ser realizado com a polpa do dedo umedecida com xileno. A vantagem desta técnica é a de permitir constatar mais facilmente se houve ou não solubilização da película, principalmente nos casos de tintas que possuam pigmentos sensíveis ao referido solvente. Na Figura 5, mostra-se um exemplo do teste sendo conduzido com a polpa do dedo. Se esta técnica for utilizada, o tempo de contato do xileno com a pele deve ser o menor possível. Após o teste, lavar as mãos com áqua e sabão.

Fazer a avaliação do resultado conforme descrição a seguir:

- Observou-se a solubilização da película da tinta de acabamento: neste caso, a probabilidade é de que se trate de tinta acrílica ou tinta de borracha clorada. Para se diferenciar estas duas tintas, seguir o procedimento da etapa II (item 3.2.2).
- Não se observou a solubilização da tinta: neste caso, a probabilidade é de que se trate de tintas epóxi, alquídica ou poliuretano. Para se diferenciar estas três tintas, seguir os procedimentos das etapas III e IV (itens 3.2.3 e 3.2.4).





Fig. 4 – Aspecto dos materiais embebidos em xileno.





Fig. 5 – Aspecto do teste de solubilidade utilizando-se a polpa do dedo.

3.2.2 Etapa II – Diferenciação das tintas de borracha clorada e acrílica A diferenciação será feita realizando-se o teste de Beilstein [4], mencionado no item 2.2.2. Neste sentido, seguir o procedimento descrito a seguir:

- Colocar uma pequena porção da tinta removida da superfície sobre um vidro de relógio. Este conjunto deve ficar próximo ao bico de Bunsen ou maçarico, a ser utilizado nos passos seguintes.
- Aquecer ao rubro a extremidade de um fio de cobre, dobrada em forma de "gancho", na chama de um bico de Bunsen ou de um maçarico. O fio deverá estar decapado, limpo e isento de quaisquer materiais. Durante a realização deste ensaio, a chama deverá ser do tipo oxidante (cor azul). Na Figura 6, mostram-se detalhes do processo de aquecimento.
- Remover a extremidade do fio de cobre da chama e após, aproximadamente, 3 segundos encostá-la no material da película de tinta que se encontra no vidro de relógio. Retornar com a extremidade do fio para a chama. Se for observada por alguns segundos uma chama esverdeada, a tinta de acabamento pode ser borracha clorada (ver nota 4). Caso contrário, a tinta é acrílica. Nas fotos da Figura 7, mostram-se outros detalhes do ensaio, entre os quais o aspecto da chama esverdeada.

Nota 4: A chama esverdeada indica a presença de um dos seguintes halogênios: cloro, bromo ou iodo. Em se tratando de tintas, de entre os três halogénios, o cloro é o mais provável de ser encontrado. As tintas de borracha clorada e vinílicas (à base de cloreto e acetato de vinilo) são as que contém o cloro. Como as vinílicas foram pouco utilizadas no Brasil, como tintas de acabamento para proteção de superfícies metálicas contra à corrosão atmosférica, a probabilidade é que a chama esverdeada seja originada por uma tinta de borracha clorada.

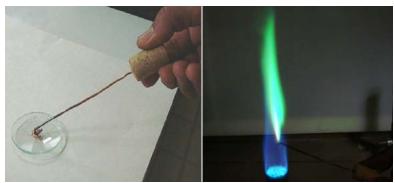




Fio de cobre com a extremidade dobrada

Aquecimento ao rubro

Fig. 6 – Detalhes do processo de aquecimento ao rubro do fio de cobre.



Contato do fio de cobre quente com o material da película

Aspecto da chama esverdeada

Fig. 7 – Aspectos do teste de Beilstein. No caso de tintas, a coloração esverdeada da chama indica a presença de cloro na composição da sua resina.

3.2.3 Etapa III – Diferenciação das tintas epóxi, alquídicas e de poliuretano

O ensaio em si consiste na utilização de ácido sulfúrico concentrado, conforme mencionado no item 2.2.3. Executar as seguintes instruções:

• Colocar, próximo à extremidade superior de um papel de filtro sem cinza, conforme se mostra na Figura 8, uma pequena porção ou um fragmento da película removida da superfície.

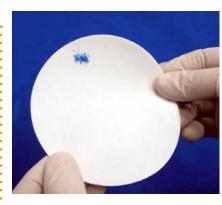
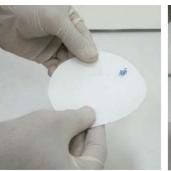


Fig. 8 – Material removido da película e colocado próximo à extremidade superior do papel de filtro.

- Com o papel de filtro na posição horizontal e com o auxílio de um conta-gotas, colocar uma ou duas gotas de ácido sulfúrico concentrado sobre o material. A quantidade de gotas dependerá do volume de cada gota e da quantidade de material. O importante é que o volume de ácido molhe o material e que possa escorrer pelo papel de filtro.
- Após aproximadamente 6 segundos da colocação da(s) gota(s) de ácido, inclinar suavemente o papel de filtro de modo que o ácido comece a escorrer. A inclinação deve ser contínua para que não haja interrupção no escorrimento do ácido. O ensaio deve ser terminado quando a gota do ácido percorrer uma distância de 65 % a 75 % do diâmetro do papel de filtro. Em seguida, a avaliação deverá ser feita conforme descrito a seguir:
- Ao longo do trajeto da gota houve o aparecimento de uma coloração lilás ou roxa: neste caso, trata-se de uma tinta epóxi (ver nota 5). Pode ocorrer que a coloração se inicie lilás e, posteriormente, se tornar roxa.
- Não houve aparecimento da coloração lilás ou roxa no papel de filtro: a tinta em análise pode ser alquídica ou de poliuretano. Para se diferenciar estas duas tintas, seguir o procedimento da etapa IV (item 3.2.4).

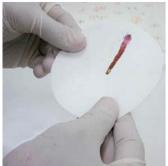
Na Figura 9, mostram-se os diversos estágios envolvidos na realização do ensaio.

Nota 5: No caso de tintas epóxi "novolac" como, por exemplo, a especificada pela norma PETROBRAS N 2912 tipo II [3], não se observou no estudo prévio realizado o aparecimento da coloração lilás/roxa no papel de filtro. Contudo, constatou-se um fato marcante nestas tintas. Ao se colocar a gota de ácido sobre o material da película, a cor deste muda instantaneamente, fato este não observado com as demais tintas. Logo, é um dado e uma característica importante no processo de identificação de tintas. Nas fotos da Figura 10, mostra-se o caso da película de uma tinta epóxi "novolac" branca submetida ao ensaio. Imediatamente após o contato do ácido com o material, a cor branca mudou para uma coloração alaranjada.



Amostra no papel de filtro

Adição do ácido sulfúrico





Primeira evidência da coloração lilás

Fim do ensaio com a cor lilás tendendo para roxa.

Fig. 9 – Estágios envolvidos no ensaio de identificação de tinta epóxi com ácido sulfúrico concentrado.

Corros. Prot. Mater., Vol. 33, No 4 (2014)





Fig. 10 – Material da película branca de uma tinta epóxi "novolac" submetido ao ensaio com ácido sulfúrico concentrado.

3.2.4 Etapa IV – Diferenciação das tintas alquídicas e de poliuretano

Neste item serão realizados dois ensaios específicos para a identificação de tinta de acabamento alquídica. Um ensaio será realizado na superfície da área delimitada e o outro com o material removido da película. Se os resultados dos ensaios forem negativos, a probabilidade maior é que a tinta em análise seja de poliuretano. Executar as instruções seguintes:

3.2.4.1 Fnsaio 1

Este ensaio envolve o contato direto da superfície com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, 15 %), numa região específica da área delimitada, e consiste dos seguintes estágios:

• Embeber um pequeno chumaço de algodão "compactado" numa solução de hidróxido de sódio (NaOH a 15 %). Remover o excesso da solução para evitar que esta escorra durante a realização do ensaio, no caso de superfícies verticais ou inclinadas. Com o auxílio de uma pinça, colocá-lo em contato com a superfície pintada (foto a) da Figura 11). Em seguida, cobrir o algodão com um vidro de relógio (fotos b) e c) da Figura 11). Deixar o algodão em contato com a superfície durante 1 hora.

- No caso de superfícies verticais, encostar o chumaço de algodão na superfície com o auxílio de um vidro de relógio. Este, por sua vez, deverá ser preso por meio de fita adesiva de modo que não se desprenda durante o tempo de realização do ensaio. Nas fotos a), b) e c) da Figura 12 mostram-se os detalhes da colocação do algodão em contato com uma superfície vertical.
- Após 1 hora de contato do algodão com a superfície, o ensaio deverá ser terminado. Com o auxílio de uma pinça retirar o algodão e avaliar o resultado. Se após o término do ensaio a película se encontrar toda deteriorada (ver as fotos d) das Figuras 11 e 12), a tinta em análise é, provavelmente, alquídica. Caso contrário, a probabilidade é de que seja uma tinta de poliuretano.

3.2.4.2 Ensaio 2

Este segundo ensaio, para identificação de tinta alquídica, será realizado por meio da pirólise da amostra retirada da superfície pintada. A seguir, descreve-se o procedimento a ser utilizado.

- Colocar dentro de um tubo de ensaio, resistente à alta temperatura, uma porção pequena da amostra da película da tinta de acabamento removida da superfície (foto a) da Figura 13). Em seguida vedar a boca do tubo com um chumaço de algodão.
- Com um prendedor adequado (ou pinça), colocar a parte inferior do tubo de ensaio na chama de um bico de Bunsen ou de um maçarico (fotos b) e c) da Figura 13). Deixar que todo o material "carbonize" (foto d) da Figura 13).
- Após a queima total do material, deixar o tubo de ensaio em repouso por cerca de 40 minutos para esfriar completamente. Após este período, observar de forma minuciosa a parede interna do tubo de ensaio. Caso sejam observados materiais em forma de "agulhas", a tinta analisada é, muito provavelmente, alquídica (ver nota 6). Caso contrário, dentro da sistemática de análise estabelecida, a probabilidade maior é que a tinta seja de poliuretano. O material em forma de "agulhas" tem um aspecto

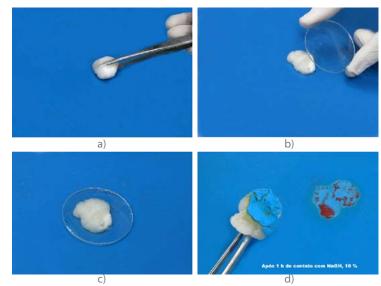


Fig. 11 – Algodão embebido em NaOH a 15 %, em contato com a superfície pintada (posição horizontal).

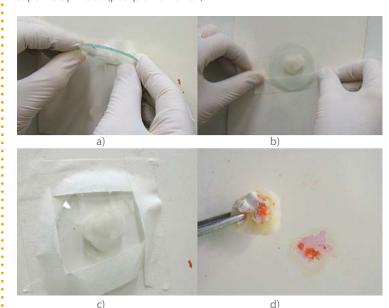


Fig. 12 – Algodão embebido em NaOH a 15 %, em contato com a superfície pintada (posição vertical).

e características muito interessantes e os filamentos ocorrem em várias direções. Na Figura 14, mostram-se com maior clareza dois casos onde ocorreu a formação de material em forma de "agulhas" na parede interna de tubos de ensaio contendo tintas alquídicas.

Nota 6: Não se deve iniciar a execução do procedimento de identificação de uma tinta com este ensaio. Se uma tinta, por exemplo epóxi, contiver compostos ftálicos em sua composição, como dibutilftalato (DBP) ou dioctilftalato (DOP), que atuam como plastificantes, há risco de se emitir um parecer errado. Seguindose corretamente a seqüência de análise descrita no procedimento, a qual está ilustrada na Figura 16, o risco de haver influência destes fatores na análise é muito pequeno.

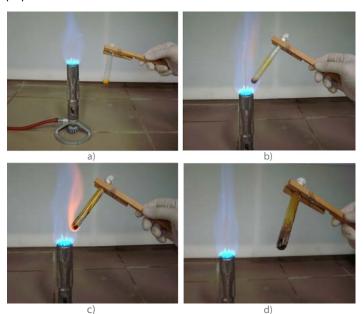


Fig. 13 – Detalhes do processo de pirólise do material removido da película de tinta de acabamento.

3.3 Identificação de tinta epóxi alcatrão de hulha

As tintas epóxi-alcatrão de hulha, devido à cor negra do ligante betuminoso, são normalmente fornecidas na cor preta. Em alguns



Fig. 14 – Material em forma de "agulhas", na parede interna de tubos de ensaio, após o processo de pirólise de amostras de películas de tintas alquídicas (A e B).

casos são também fornecidas na cor castanho escuro, quando se deseja contraste entre as demãos de tinta, especialmente em locais com pouca iluminação. Isso, para se reduzir o risco de falhas na pintura, uma vez que o aplicador tem maior controle visual da espessura úmida aplicada na superfície nas diferentes demãos. Assim, a cor do revestimento já é uma primeira informação no processo de identificação.

Assim, o processo de análise da tinta deve ser iniciado com a realização das atividades descritas no segundo e terceiro parágrafos do item 3.2, referentes à limpeza da superfície e à coleta de amostra da película de tinta. Em seguida, proceder à realização dos ensaios indicados a seguir.

3.3.1 Ensaios para identificação

Neste item são apresentados dois ensaios, cujos resultados, se analisados de forma conjunta, podem dar uma indicação importante sobre se um determinado revestimento foi obtido com uma tinta epóxi-alcatrão de hulha ou com uma simples tinta betuminosa.

3.3.1.1 Ensaio para verificar a presença de resina epóxi

Este ensaio deve ser realizado utilizando-se procedimento descrito no item 3.2.3. Em seguida, proceder então como se descreve a seguir:

- Se ao longo do trajeto da gota houve o aparecimento de uma coloração lilás ou roxa trata-se, neste caso, de uma tinta contendo resina epóxi. O ensaio descrito em 3.3.1.2 deverá ser realizado complementarmente, para se verificar a sensibilidade da película à aguarrás mineral.
- Se não houve aparecimento da coloração lilás ou roxa no papel de filtro e, ao colocar-se o ácido sobre a amostra, não ocorreu a mudança instantânea de cor, a probabilidade é que a tinta não seja epóxi alcatrão de hulha.

3.3.1.2 Ensaio para verificar a sensibilidade da película à aguarrás mineral

Este ensaio deverá ser realizado na superfície pintada e numa região específica (fora daquela onde foi feita a remoção de tinta) da área previamente delimitada e limpa. Proceder então como se descreve a seguir:

- Embeber um pano de algodão branco e limpo em aguarrás mineral. Em seguida, esfregar, com pressão moderada a forte, o pano na superfície em passagens duplas (ida e volta) numa extensão de, aproximadamente, 15 cm. Executar cerca de 15 passagens duplas.
- Após o término do ensaio, examinar a superfície do pano. A
 presença de uma mancha castanha com fraca opacidade é um
 forte indicativo de que a tinta contém a resina betuminosa alcatrão
 de hulha (ver nota 7). Associando-se este resultado com o da
 experiência do item anterior (se positivo para resina epóxi), existe

significativa probabilidade de a tinta ser epóxi alcatrão de hulha. No caso de se constatar a presença de mancha castanha no pano e o resultado ser negativo para resina epóxi, é bastante provável que a camada de acabamento do revestimento pré-existente seja de origem betuminosa. Nas fotos da Figura 15, mostram-se detalhes deste ensaio realizado com uma tinta epóxi alcatrão de hulha.

Nota 7: No caso de tintas de cor preta isentas de alcatrão de hulha, caso houvesse alguma solubilização da resina, a mancha seria preta e de alta opacidade. Além disso, a aguarrás mineral é um solvente que não tem poder de solubilidade para afetar, em curto espaço de tempo, a resina das películas das demais tintas utilizadas em pintura anticorrosiva no Brasil, principalmente após algum tempo de aplicadas. Logo, a mancha castanha de fraca opacidade pode ser atribuída à presença de alcatrão de hulha.

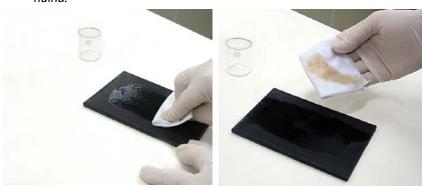


Fig. 15 – Película de tinta epóxi alcatrão de hulha submetida ao ensaio de sensibilidade à aquarrás mineral.

4. DIAGRAMA PROPOSTO PARA O PROCEDIMENTO SISTEMÁTICO DE IDENTIFICAÇÃO DE TINTAS DE ACABAMENTO USADAS EM REVESTIMENTOS ANTIGOS NO BRASIL

Na Figura 16 propõe-se, a nível de síntese dos procedimentos de identificação de tintas de acabamento, um diagrama de sistematização de ensaios que inclui os critérios de avaliação dos resultados obtidos.

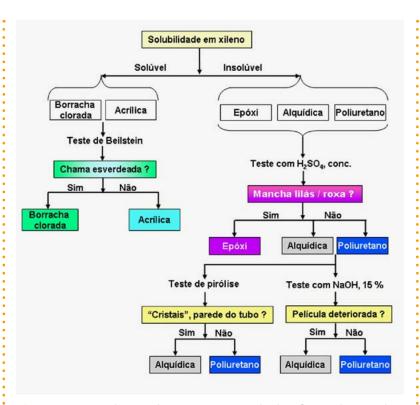


Fig. 16 - Diagrama de procedimento sistemático de identificação de tintas de acabamento usadas em revestimentos antigos (no Brasil).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A realização do estudo prévio, no qual se avaliou o comportamento de diversos tipos de tinta frente a diferentes condições de ensaio, possibilitou a elaboração do procedimento apresentado no presente trabalho para a identificação, em campo, de tintas de acabamento presentes nos esquemas de pintura anticorrosiva mais comumente utilizados no Brasil.

Na realidade, o procedimento mencionado indica a probabilidade de uma tinta ser de um determinado tipo, em função da natureza orgânica da resina. As informações obtidas com a utilização da metodologia estabelecida no presente trabalho já são suficientes para a especificação dos esquemas de pintura de manutenção. Com isso, reduz-se em muito o risco de ocorrerem falhas prematuras nos revestimentos por pintura devido a problemas de compatibilidade entre as tintas existentes e aquelas a serem aplicadas.

Para finalizar, é importante ressaltar que este procedimento de identificação de tintas não substitui de forma alguma as técnicas de análise orgânica realizadas em laboratório para a identificação de tintas. O objetivo é que seja uma ferramenta rápida e adequada a ser usada pelos técnicos envolvidos com pintura anticorrosiva, especialmente nos casos em que não se dispõe de informações sobre as tintas de acabamento dos esquemas de pintura já existentes nos equipamentos e nas estruturas metálicas em geral.

REFERÊNCIAS

[1] CYTED. Corrosión y protección de metales en las atmósferas de Iberoamérica. Parte II: Protección anticorrosiva de metales en las atmósferas de Iberoamérica (Red Temática Patina, XV.D/CYTEC), Madrid, CYTED, 673p. (2002).

[2] ASTM D 5043:2009. Standard test method for field identification of coatings, ASTM International, Philadelphia (2009).

[3] PETROBRAS, Especificação PETROBRAS N 2912. Tinta epóxi "Novolac". Rio de Janeiro, Brasil (2010).

[4] Test de hidrocarburos halogenados. Disponível em: https://docs. google.com/document/preview?hgd=1&id=1p2MGk1O7CJ5L-wZilySTZYedmagGVqTlwhh5pw8Fp-A&pli=1. Acesso em 04/11/2013.