

O uso de

Breu

e DERIVADOS em COATINGS

PROTEÇÃO
CONTRA
CORROSÃO

Pag. 20

IMPER-
MEABILI-
ZAÇÃO

Pag. 20



18

RESISTÊNCIA
QUÍMICA

AUTORAS

Mary Vettori

Juliane Carvalho

Mariana Gomes

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

Existe um forte movimento das regulamentações ambientais que visa o desenvolvimento de novos produtos que alinhem desempenho, sustentabilidade e segurança. É nesse contexto que o breu e seus derivados se inserem, pois são produtos de origem vegetal, provenientes da resinagem de árvores coníferas, que apresentam benefícios, como a enorme capacidade de promoção de aderência em substratos de difícil adesão, como ABS, acrílico, plástico e metal; melhoria do tempo de secagem, aumento do brilho e dureza do filme; melhoria na impermeabilização e na resistência química; além de boa compatibilidade com os solventes comerciais. Diante das inúmeras possibilidades de agregar valor, utilizando um produto sustentável e somado à falta de publicações científicas sobre este tema, este trabalho explorou as aplicações de breu e seus derivados, por meio de ensaios em vernizes e esmaltes e tintas base água, simulando aplicações convencionais, de acordo com as normas técnicas de ensaios, a fim de determinar as quantidades ótimas de aplicabilidade, o tipo de produto utilizado dependendo da funcionalidade desejada, a melhor forma de incorporação e os resultados obtidos.

Já existe um consenso entre os cientistas, de que o meio ambiente deve ser preservado para evitarmos o surgimento de novas pandemias. Na verdade, o meio científico garante que novas pandemias surgirão, contudo são os cuidados com o meio ambiente que determinarão quanto poderemos postergar estes eventos.

Diante deste cenário e de todos os outros aspectos que envolvem a longevidade do nosso planeta, o consumidor final também está ganhando voz, com o poder de escolha de produtos que sejam sustentáveis.

Por estas razões, a sustentabilidade deixa de ser uma opção e passa a ser uma obrigatoriedade para as empresas. No entanto, as adaptações das fórmulas de produtos para incorporar insumos de fonte renovável deve



São os cuidados com o meio ambiente que determinarão quanto poderemos postergar uma nova pandemia.





manter ou melhorar as características originais. O breu e seus derivados são produtos de origem vegetal, renováveis, com grande capacidade de agregar performance em tintas e vernizes, além de inúmeras outras possibilidades de uso.

Por conta da estrutura molecular dos ácidos resínicos, aliada às possíveis modificações destas moléculas, é possível, aumentar a aderência em substratos de difícil adesão, reduzir o tempo de secagem de filmes, aumentar o brilho e a dureza de filmes, melhorar a impermeabilização e a resistência química.

RESINAS MALEICAS, FUMÁRICAS

Resinas maleicas e fumáricas são adutos de breu esterificados com glicerina, ou seja, é feita uma reação de Diels Alder com as duplas conjugadas do ácido levopimárico, originado da isomerização do ácido abiético, com a insaturação do anidrido maleico ou do ácido fumárico. Como a acidez final deste aduto é alta, é feita a esterificação destes grupos ácidos com glicerina até a acidez desejada, dependendo da aplicação final.

Assim, pode ser produzida uma gama muito ampla de resinas maleicas e fumáricas, com variações no ponto de amolecimento, o que regula a propriedade de dureza, e com faixas de acidez diferentes, o que regula a solubilidade. Esta versatilidade possibilita uma multiplicidade de aplicações como em vernizes base água ou base solventes, por exemplo tintas para impressão (offset, flexografia e rotogravura), vernizes alquídicos, tintas, adesivos e revestimento de pigmentos.

Como as resinas maleicas e fumáricas são rígidas, com ponto de

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

amolecimento relativamente altos, que podem variar de 95 a 190°C, estas resinas melhoram muito a lixabilidade em acabamento de madeiras e aumentam a resistência das peças ao empilhamento. No caso das resinas maleicas, empregadas em tintas de impressão, há melhora dos problemas referentes ao embobinamento dos filmes plásticos impressos, justamente por conta de imputar rigidez ao filme [1].

O review publicado em 1992, por Chen [2], apresenta várias publicações sobre os efeitos do emprego das resinas maleicas em vernizes alquídicos. O estudo aponta que as resinas maleicas melhoram a resistência química e aceleram a secagem. Hedrick et al. [3] explica que o alto Tg das resinas maleicas é o responsável por acelerar a secagem dos filmes de tintas e vernizes. O estudo também resume a versatilidade do uso de resinas maleicas em várias aplicações de

coatings.

++++ As Resinas Maleicas podem ser usadas em vernizes de nitrocelulose e vernizes oleoresinosos, melhorando o brilho, dureza, resistência à água, retenção de cor e a adesão no substrato. Elas também são amplamente usadas na composição de tintas termoplásticas para demarcação viária [1].

As Resinas Maleicas, assim como as resinas Fumáricas, com acidez alta são especialmente usadas em tintas de impressão, podendo ser empregadas em sistemas ternário ou quaternário em uma relação de 30 a 45% sobre o total de resinas [1].

Uma ampla relação das influências e benefícios das resinas maleicas em formulações de vernizes base nitrocelulose assim como disponibilização de formulas orientativas de diversos vernizes estão disponíveis no [1].



▲ As resinas maleicas e fumáricas, quando empregadas em tintas de impressão, diminuem problemas referentes ao embobinamento dos filmes plásticos impressos, justamente por conta de imputar rigidez ao filme.



◀ As resinas Maleicas e Fumáricas, quando usadas em vernizes e esmaltes, melhoram a lixabilidade em acabamentos de madeira, aumentam a resistência das peças ao empilhamento.

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

BREU POLIMERIZADO

Breu polimerizado é a denominação usada para o breu dimerizado, ou seja, quando as duplas ligações dos ácidos resínicos reagem, por Diels Alder com as duplas de outra molécula, também de outros ácidos resínicos.

Embora teoricamente seja possível, que esta reação aconteça em cadeia, formando moléculas maiores, e assim constituindo um polímero, o impedimento histórico impede que mais de duas moléculas se unam, formando apenas um dímero em todos os casos.

O fato de duas moléculas se unirem, faz com que a massa molar aumente e em consequência, o ponto

de amolecimento também aumente, quando comparado com o breu comum, isto melhora a estabilidade, já que há uma diminuição do número de duplas conjugadas susceptíveis à oxidação.

Dependendo do grau de dimerização, é possível determinar a aplicação. Usualmente, o breu dimerizado é um bom tackificante, que devido à diminuição do número de duplas ligações, apresenta maior estabilidade à oxidação e devido à diminuição do número de ácidos abiéticos livres, apresenta maior resistência à cristalização.

O breu dimerizado é utilizado como aglutinante (binder) para tintas e vernizes, pois proporciona excelente molhabilidade/umectação

do pigmento e compatibilidade com todas as classes de polímeros.

Além de ser compatível com outros polímeros, solúvel em solventes aromáticos, alifáticos, ésteres e etanol, o breu dimerizado pode ser usado em produtos base água, após a neutralização, o que aumenta bastante o leque de aplicações nas linhas ecológicas.

Os ésteres de pentaeritritol são empregados em formulações de tintas termoplásticas de demarcação viária.



O uso de Breu e seus Derivados em Coatings



◀ O breu dimerizado é utilizado como aglutinante (binder) para tintas e vernizes, pois proporciona excelente molhabilidade/umectação do pigmento e compatibilidade com todas as classes de polímeros.

ÉSTERES DE BREU

Os ésteres de breu são normalmente utilizados como componentes plastificantes, melhoram a adesão, aumentam a elasticidade e apresentam cor clara, o que possibilita o uso em vernizes incolores. Existem várias versões de ésteres, desde ésteres sólidos (normalmente ésteres de glicerol, de pentaeritritol e de trimetilolpropano) até ésteres líquidos à temperatura ambiente (ésteres de trietilenoglicol, ésteres de dietileno glicol, ésteres de monoetilenoglicol e combinações destes polióis).

Os ésteres de trietilenoglicol, que são líquidos à temperatura ambiente normalmente são usados

como componentes plastificantes para vernizes incolores, sistemas bicomponentes, assim como para tintas de impressão, como agente hidrofóbico em selantes, melhoradores de adesão e elasticidade em tintas de impressão e em vernizes e esmaltes.

Os ésteres sólidos, podem ser dissolvidos em solventes aromáticos ou alifáticos e usados em tintas de impressão e vernizes/esmaltes, melhorando a adesão e a flexibilidade. Quando o éster apresenta acidez alta, acima de 145 mgKOH/g, ele pode ser neutralizado e utilizado em tintas ecológicas, melhorando a adesão, flexibilidade e tack em tintas base água.

Os ésteres de pentaeritritol são empregados em formulações de tintas termoplásticas de demarcação

viária. <https://grupoasresinas.com.br/> Devido ao fato de apresentarem acidez baixa, inferior a 15 mgKOH/g, apresentam menor tendência a oxidação e, portanto, maior resistência térmica ao aquecimento necessário para a aplicação.

RESINAS FENÓLICAS DE BREU MODIFICADO

As resinas fenólicas de breu modificado são o resultado da reação entre breu, fenol, alquil- e/ou aril-fenóis. Estes produtos podem ser esterificados com polióis. Os ésteres de breu são preparados pela esterificação do breu natural com polióis, com a glicerina [4].

Apresentam normalmente boa solubilidade com óleo de linhaça e outros óleos vegetais. Possuem

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings



As resinas fenólicas de breu são utilizadas como um veículo para tintas de impressão.

ponto de amolecimento alto, alta dureza e secagem rápida com alto brilho e resistência em velocidade alta de impressão (10.000-20.000 folhas por minuto) [5].

As tintas de impressão são compostas de pigmentos, veículo e aditivos. Os pigmentos são transportados e fixados no papel pelo veículo, que é composto de resina, óleo e solventes hidrocarbônicos. As resinas fenólicas de breu modificados são usadas como a resina componente do veículo [5].

As resinas fenólicas de breu são usadas em combinação com óleos secativos e resinas alquídicas em vernizes e em tintas para sistema de impressão, promovendo rápida secagem ao toque, resistência a intempéries, dureza e brilho ao filme.

Como as resinas fenólicas

de breu são utilizadas como um veículo para tintas de impressão, a viscosidade dela é fator que impacta diretamente na transmissão da tinta entre rolos e entre o rolo e o papel. Se a viscosidade e a espessura são muito baixas, a tinta no rolo estará voando ou como névoa (flying or misting), mas se estas características forem muito altas, podem causar descascamento do papel (Piling and Caking).

DEMARCAÇÃO VIÁRIA

A tinta de sinalização viária deve ser uma tinta visível, permanente e duradoura. Tintas à base de solvente são usadas onde o local de aplicação é de difícil acesso ou quando o desenho é mais



O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

detalhado necessitando de mais tempo e cuidado na aplicação, porém sua longevidade não é ideal.

As formulações termoplásticas utilizam um polímero, pigmentos, cargas e resina para fornecer um revestimento duro e resistente, que é aplicado a uma rua ou superfície de estrada a uma temperatura elevada, necessária para a fusão do material.

As tintas termoplásticas de demarcação viária foram desenvolvidas para evitar o uso de solventes, aumentando a adesão com melhor ancoragem, resistência às sujeiras, maior resistência às intempéries e à abrasão, maior brilho, dureza e retenção de cor, maior resistência química a óleos e gases

liberados pelos automóveis, podendo ser impregnada com esferas de vidro em sua superfície, proporcionando reflexão de luz para condução noturna e longevidade, quando comparada à pintura tradicional.

Os ésteres de breu, modificados com ácido maleico ou não, são a tecnologia de resina preferida em marcações rodoviárias termoplásticas de alto desempenho devido à excelente adesão que podem permitir. Estas resinas permitem uma excelente adesão a uma ampla gama de substratos, devido à sua polaridade e compatibilidade com polímeros.

Devido ao seu baixo peso molecular e distribuição estreita de peso molecular, combinado

com sua estrutura cicloalifática-aromática, os ésteres de breu têm uma ampla compatibilidade com outros ingredientes de formulação como etileno-acetato de vinila (EVA), acrílicos, etileno-butilacrilato (EBA), polietileno (PE) e copolímeros em bloco, como estireno-isopreno-estireno (SIS) e estireno-butadieno-estireno (SBS).

A combinação de resina e a quantidade de dióxido de titânio desempenha um papel essencial na brancura da sinalização viária. O principal desafio na indústria de sinalização rodoviária é otimizar o desempenho das sinalizações rodoviárias termoplásticas com o menor custo. Uma das matérias-primas críticas é o dióxido de titânio (TiO₂), que confere brancura às linhas e cobertura para otimizar a retro refletividade da luz através das esferas de vidro.

Um problema significativo com o dióxido de titânio é a disponibilidade e as flutuações de preços relacionadas. Se o formulador tentar otimizar o custo reduzindo a quantidade de dióxido de titânio



Os ésteres de breu, modificados com ácido maleico ou não, são a tecnologia de resina preferida em marcações rodoviárias termoplásticas de alto desempenho.



O breu e seus derivados são aditivos que apresentam excelente performance na promoção da adesão de recobrimentos em diferentes substratos, melhorando muito a capacidade protetiva da tinta, contra a corrosão.

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

A combinação da resina e da quantidade de dióxido de titânio desempenha um papel essencial na brancura da sinalização viária. O principal desafio na indústria de sinalização rodoviária é otimizar o desempenho das sinalizações rodoviárias termoplásticas com o menor custo. Uma das matérias-primas críticas é o dióxido de titânio (TiO₂), que confere brancura às linhas e cobertura para otimizar a retro refletividade da luz através das esferas de vidro.

Um problema significativo com o dióxido de titânio é a disponibilidade e as flutuações de preços relacionadas. Se o formulador tentar otimizar o custo reduzindo a quantidade de dióxido de titânio em sua marcação branca, ele tende a perceber que a marcação perde luminância e fica mais amarelada, reduzindo a visibilidade para o motorista e potencialmente deixando de atender às especificações. Resinas de cores mais baixas são necessárias para minimizar a troca entre visibilidade e custo [7].

REVESTIMENTOS ANTICORROSIVOS

Materiais metálicos como o ferro, em particular, são extremamente utilizados em forma de ligas que são empregadas em vários segmentos do mercado. O aço carbono é uma destas ligas, que apesar de apresentar relativamente baixa resistência à corrosão, pode ser utilizado em diversas aplicações tais como, tubulações de processos químicos, produção de petróleo e construção civil [8].

O revestimento é um método fácil e eficaz para prevenir a corrosão. O uso de tintas como proteção de superfícies metálicas, especialmente do aço carbono, é uma das principais formas de se evitar corrosão em tubulações industriais. A este respeito, a adesão do substrato com revestimento é o principal problema para falha do revestimento. A ocorrência de rachaduras, escamação ou bolhas devido à baixa adesão ao substrato produz o ambiente adequado para que os produtos de corrosão consigam penetrar o

filme de recobrimento e chegar ao substrato metálico. Nesse sentido, materiais que melhorem a adesão do filme, melhoram consideravelmente a resistência a corrosão [9] [10].

Dentre os produtos mais utilizados para promover adesão a diferentes tipos de superfície, o breu e seus derivados se destacam, principalmente os ésteres de breu, que apresentam excelente adesão. Atta 2007 [10], Gumelar 2017 [9] e Soliamn 2020 [11] descrevem em seus trabalhos o importante papel da resina modificada de derivados de breu como agente anticorrosivo na formulação de revestimentos.

REVESTIMENTOS ANTI-INCRUSTANTES E AUTO-LIMPANTES

Os organismos incrustantes geram uma grande questão econômica para as embarcações, causam danos aos cascos que acabam gerando custos de reparos e diminuem a eficiência operacional do transporte acarretando em maior gasto com combustível e tempo de locomoção. Para solucionar o problema foram desenvolvidos no mercado diversos tipos de tintas anti-incrustantes que visam impedir o processo de bio-incrustação e diminuir o ônus causado por esse



Embarcação com organismos vivos incrustados na superfície que ficou imersa na água.

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

processo.

Existem duas maneiras pelas quais uma formulação de revestimento pode ser projetada para evitar a adesão e o acúmulo de agentes incrustantes em uma superfície. Uma delas é o uso de biocidas que envenena o organismo vivo que tenta se aderir na superfície, fazendo com que ele morra e caia rapidamente. Este método é chamado de anti-incrustante.

A outra maneira de evitar a adesão de agentes incrustantes é pelo uso de aglutinantes degradáveis na formulação dos revestimentos. Estes aglutinantes especiais se desfazem lentamente ao longo do tempo, desprendendo gradualmente os agentes incrustantes da superfície, junto com a perda de material do próprio revestimento. Esta degradação é causada por hidrólise lenta do aglutinante (binder). Este tipo de prevenção de adesão é chamado de "autolimpante".

A fim de obter uma melhor performance na capacidade de evitar a adesão, algumas formulações possuem as duas práticas ao mesmo tempo, ou seja, contém biocidas e um ligante que se degrada com facilidade. Neste caso são chamados de anti-incrustantes e auto-limpantes [12].

Na busca de melhorias, foram estudadas formulações de tintas anti-incrustantes que utilizam breu como o agente aglutinante da formulação, sendo que por meio de estudos foi evidenciado que a dissolução do agente ligante no meio influencia na bioatividade da tinta, e com o uso do breu foi possível obter filmes mais espessos na superfície de aplicação com menos camadas sendo aplicadas, e a espessura do filme usado foi determinada como fator

importante uma vez que nos filmes mais espessos, a bioincrustação foi muito pequena ou nula [13].

A taxa de degradação do binder da tinta é um fator importante pois afeta diretamente na lixiviação da toxina que impede a incrustação, uma vez que primeiro ocorre a dissolução da camada mais externa, removida por erosão, e depois a toxina é exposta para ser liberada no ambiente, no caso em que os dois artifícios são utilizados na mesma formulação (anti-incrustantes e autolimpantes) [14].

Por conta da acidez, o breu é um agente aglutinante bastante usado em tintas de embarcações, apresentando taxa de degradação em água do mar alta no início da imersão e mais baixa posteriormente. Esta taxa de degradação diminui em questão de dias até atingir um estado estacionário, proporcionando uma tinta que apresenta um tempo de via útil maior do que de tintas formuladas sem esse componente [15]. Podendo ser obtido a partir do breu, o resinato de cálcio foi testado aplicado diretamente na formulação, apresentando a eficiência similar ao breu quando imerso e tendo como vantagem um processo mais simplificado de fabricação da tinta, não necessita de um controle excessivo da dispersão da toxina pois a dispersão atinge o estado estático mais rápido [13].

RESINATOS

Resinatos são sais metálicos de breu, como Cálcio, Zinco, Manganês ou sais mistos, que podem conter até 100% de matérias-primas naturais. Estes sais podem ser feitos com breu desproporcionado,

breu hidrogenado, breu comum e adutos de breu. Os sais feitos com cátions monovalentes (Na^+ e K^+) são chamados de sabões e os que são feitos com cátions bivalentes (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}) são chamados de resinatos. Os sabões feitos com adutos de anidrido maleico ou ácido fumárico são normalmente empregados como "sizing" na produção de papel. Os resinatos normalmente são frequentemente usados em tintas de impressão e na indústria de revestimentos [4].

Enquanto os sais de cátions monovalentes são parcialmente solúveis em água e estáveis em pH alto (tipicamente > 9), os sais de cátions divalentes são altamente insolúveis em água (Sal de Ca: 43 mg/l, Sal de Mg: 65 mg/l; Sal de Ca/Zn: 18 mg/l), mas relativamente solúvel em solventes e óleos não polares. Devido à diferença de solubilidade em água, os 2 tipos de sais não terão o mesmo comportamento no compartimento ambiental.

A solubilidade muito baixa dos sais de cátions bivalentes é semelhante à solubilidade das resinas das quais são sintetizados. Por essa razão, espera-se que o comportamento das resinas de partida e seus sais bivalentes seja o mesmo. A maior solubilidade dos sais de cátions monovalentes os torna disponíveis no compartimento

Processo de limpeza das incrustações em embarcação de grande porte, com jato de alta pressão.



O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

ambiental e então possivelmente mais potentes [4].

Podemos salientar que os resinatos são empregados em formulações auto-limpantes, devido a sua capacidade de degradação gradual e por conta da versatilidade no ajuste da velocidade de abrasão, que pode ser definida pela sua dureza.

A solubilidade muito baixa dos sais de cátions bivalentes é semelhante à solubilidade das resinas das quais são sintetizados. Por essa razão, espera-se que o comportamento das resinas de partida e seus sais bivalentes seja o mesmo. A maior solubilidade dos sais de cátions monovalentes os torna disponíveis no compartimento ambiental e então possivelmente

mais potentes [4].

Podemos salientar que os resinatos são empregados em formulações auto-limpantes, devido a sua capacidade de degradação gradual e por conta da versatilidade no ajuste da velocidade de abrasão, que pode ser definida pela sua dureza.

Complementando as aplicações apontadas acima, os resinatos são utilizados como tackficantes em adesivos, como resina de dureza em lacas alquídicas, em tintas de impressão e tintas de demarcação viária, bem como resinas de moagem de pigmentos (devido à boa umectação), como sizing de papel e fibra de vidro e na mistura de cimentos Portland (contribuindo

na impermeabilização, adesão e maleabilidade da massa).

METODOLOGIA

ADITIVAÇÃO DO ESMALTE SINTÉTICO COM DERIVADOS DE BREU

Os derivados de breu utilizados, listados na Tabela 1, foram triturados de forma a apresentar-se em pó para as solubilizações. Posteriormente, foram adicionados 2% em massa a 98% de tinta branca do tipo “esmalte sintético madeiras e metais- ultra resistência”, linha coral do fabricante Akzo Nobel e comparadas com o branco (esmalte



O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

Tabela 1: Esmaltes aditivados com derivados de breu:

Código do Esmalte	Tipo de Resina de Breu	Nome comercial AS Resinas	Ponto de Amolecimento (°C)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
G	Éster de Glicerol	AS EG90	90-96	≤10
P	Éster de Pentaeritritol	AS EP100S	95-104	≤20
F	Resina Fumárica	AS F115	95-120	210-250
M	Resina Maleica Modificada	AS SEL120	115-120	≤40

Tabela 2: Soluções de derivados de breu em aguarrás:

Código do Esmalte	Tipo de Resina de Breu	Nome comercial AS Resinas	Ponto de Amolecimento (°C)	Índice de Acidez (mgKOH/g)
AS F160	Resina Fumárica	AS F160	150-165	180-205
AS F115	Resina Fumárica	AS F115	95-120	210-250
AS F145	Resina Fumárica	AS F145	140-155	130-145
AS F140	Resina Fumárica	AS F140	140-165	160-180
AS M140	Resina Maleica	AS M140	130-145	30-40
AS M130	Resina Maleica	AS M130	125-135	30-40
AS SEL 120	Resina Maleica Modificada	AS SEL 120	115-120	≤40

sem nenhuma adição) nos testes realizados.

PREPARO DE SOLUÇÕES DE RESINAS MALEÍCAS E FUMÁRICAS EM AGUARRÁS

Resinas maleicas e Fumáricas, conforme tabela 2, foram trituradas de forma a apresentar-se em pó, utilizando grau e pistilo, e posteriormente solubilizadas em aguarrás comercial, em uma proporção de 30:70 resina e aguarrás, respectivamente.

Com base no excelente resultado da AS SEL120, posteriormente foram preparadas soluções com diferentes concentrações (30,40,50,60 e 70%) em aguarrás, do mesmo modo.

RESISTÊNCIA QUÍMICA POR DEPOSIÇÃO

O teste de resistência química abrange a determinação do efeito de produtos químicos domésticos em acabamentos orgânicos claros e pigmentados (ASTM D1308-02, 2013) [16]. Qualquer alteração na superfície é avaliada, como descoloração,

alteração no brilho, formação de bolhas, amolecimento, inchaço ou perda de aderência.

Foram utilizadas chapas de alumínio laminadas de fundo fosco para pintura dos filmes. Primeiramente, as chapas foram preparadas seguindo a sequência:

- limpeza da placa com acetona e pano limpo e seco;
- pintura com pincel do lado limpo com 3 demãos de esmalte sintético dopado com diferentes derivados de breu, cada demão aplicadas com intervalo de 24 horas;
- cura do esmalte sintético, em sala climatizada (25°C), por 168 horas (7

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

dias inteiros).

Todas as placas foram divididas em 8 quadrantes, sendo que em cada quadrante (4,5 x 6,5 cm) foi aplicado um reagente químico (3mL), listados abaixo:

- Álcool etílico 50%;
- Vinagre de álcool;
- Detergente neutro comum de cozinha;
- Limão;
- Óleo de Soja de cozinha;
- Café coado a partir de grão torrado e moído;
- Ketchup;
- Água Sanitária doméstica.

O teste foi conduzido segundo a ASTM 1308-02: 2013 7.2 Spot Test- Covered [16], segundo a qual, os reagentes ficaram em contato com a superfície da placa por 24h, cobertos para que fosse evitada a evaporação. Após este período, os reagentes foram removidos com o auxílio de uma bucha macia levemente úmida, em um único movimento unidirecional, sem fricção. Em seguida as superfícies foram analisadas com o auxílio de uma lanterna para verificar se houve alterações.

Cada placa foi analisada por 4 pessoas e classificada de acordo com a legenda:

- Sem mancha ou nenhuma alteração na superfície;
- + Mancha leve ou pouca alteração na superfície;
- ++ Mancha média ou média alteração na superfície;
- +++ Mancha forte ou muitas alterações na superfície.



O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

RESISTÊNCIA QUÍMICA POR IMERSÃO

Para teste de imersão, foram utilizadas chapas de alumínio laminadas de fundo fosco e foi conduzida segundo a ASTM D1308 (7.4 IMMERSION) [16].

Primeiramente, as chapas foram preparadas seguindo a sequência:

- limpeza da placa com acetona e pano limpo e seco;
- pintura com pincel do lado limpo com 3 demãos de esmalte sintético dopado com diferentes derivados de breu, cada demão aplicada com intervalo de 24 horas;
- cura do esmalte sintético em sala climatizada (25°C), considerando 7 dias inteiros (168 horas).

Os reagentes utilizados no teste foram:

- Ácido Sulfúrico concentrado;
- Ácido Acético 50%;
- Ácido Fosfórico concentrado;
- Clorofórmio;
- Solução de Amônia 25%.

As placas pintadas foram imersas em solvente e foram registrados os momentos em que houve a primeira alteração na superfície da placa, como desprendimento do filme, bolhas ou manchas.

CORROSÃO

Para o teste de corrosão foram utilizados pregos comerciais de corpo liso feitos de aço. Estes foram previamente limpos em água corrente seguido de limpeza com acetona e pano limpo. Após seu preparo, os pregos foram imersos

durante 5 segundos em esmalte sintético dopado com diferentes derivados de breu até um limite de altura demarcado previamente e pendurados em sala climatizada (25°C) para cura do filme por 7 dias.

Para o teste de corrosão foram testados: esmalte sintético (Branco), esmalte sintético dopados com derivados de breu, conforme tabela abaixo, e, também, o efeito da solução resina maleica modificada 30% SEL120 em aguarrás (código M) como primer, aplicando uma demão antes da demão de esmalte sintético "F" com resina Fumárica (AS F115) e "M" resina Maleica modificada (AS

Os pregos foram pesados após a secagem do recobrimento e foram imersos em solução salina de concentração 9g/L NaCl em potes separados e mantidas por 15 dias. As soluções foram substituídas a cada 3 dias de modo a manter o gradiente de concentração no meio.

Após os 15 dias, os pregos foram limpos em água corrente seguido de banho ultrassom por 7 minutos e foram novamente secos e pesados. O teor de massa perdida pela corrosão foi quantificado e os resultados foram comparativos com o branco (esmalte sintético puro).

TESTE DO EFEITO SELANTE EM MADEIRAS

Foram realizados testes de absorção de água em madeiras tratadas com solução de resina/aguarrás. As madeiras utilizadas (Pinus 120mm x 7,87mm x 2,4mm) foram preparadas da seguinte forma: Imersão em água e banho ultrassom por 10 minutos; imersão em etanol e banho ultrassom por 10 minutos; secagem em estufa a 100°C até peso constante.

Posteriormente, as madeiras foram tratadas com as soluções de derivados de breu em aguarrás 30%, as resinas utilizadas estão citadas na Tabela 2, deixando-as 12h em imersão nas respectivas soluções.

Após a imersão, as madeiras foram deixadas na estufa (100-120°C) para secagem até peso constante. Quando constatado peso constante, as amostras foram imersas em água destilada e deixadas por 10 minutos. Após a imersão em água, as madeiras foram secas superficialmente e pesadas para obter a massa de água absorvida por cada madeira e comparadas com o branco.

OTIMIZAÇÃO DO EFEITO SELANTE, BASEADA NOS RESULTADOS OBTIDOS

As madeiras utilizadas foram preparadas da seguinte forma:

- imersão em água em banho ultrassom por 10 minutos;
- imersão em etanol e banho ultrassom por 10 minutos;
- secagem em estufa a 100°C até peso constante.

Posteriormente, as madeiras foram tratadas com as soluções de AS SEL120 (30,40,50,60 e 70%) em aguarrás, de 3 formas diferentes:

- 1 - por imersão (7h40min);
- 2 - com uma demão aplicada com pincel;
- 3 - duas demãos aplicadas com pincel.

Após o tratamento, as madeiras foram deixadas em estufa (100-120°C) para secagem até peso constante. Quando constatado peso constante, as amostras foram esfriadas em dessecador e posteriormente imersas em água

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

Tabela 3: Teste de Resistência Química com esmalte sintético aditivado com derivados de breu:

Reagente	Branco	Esmalte F	Esmalte G	Esmalte M	Esmalte M
Álcool etílico 50%	-	-	++	+	-
Vinagre de álcool	+++	++	+++	++	+++
Detergente neutro comum	-	-	++	-	-
Limão	+++	+	++	+	-
Óleo de Soja doméstico	-	-	++	+	++
Café Coado	+++	+++	+++	+++	+++
Ketchup	++	++	++	+	+
Água Sanitária	+++	+++	+++	+++	+++

destilada e deixadas por 10 minutos. Após a imersão em água, as madeiras foram secas superficialmente e pesadas para obter a massa de água absorvida por cada madeira.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

RESISTENCIA QUÍMICA POR DEPOSIÇÃO

Considerando as médias de alteração de superfície, a Tabela 3 mostra os resultados de resistência

química para a placa em branco e para as tintas aditivadas com derivado de breu.

Como mostra a Tabela 3, a resina maleica modificada AS SEL120 (esmalte M) mostrou um ótimo resultado frente ao reagente doméstico “limão”. Percebe-se que o branco tem alteração de superfície média, enquanto que o blend com resina maleica reduz a alteração para não perceptível. Outras resinas utilizadas no blend também apresentaram resultados positivos

frente ao branco. As resinas AS F115 (esmalte F) e ASEP100 (esmalte P) também melhoraram o resultado, com pouca alteração na superfície.

Para o reagente “vinagre” o uso de ASF115 (esmalte F) e de ASEP100 (esmalte P) reduziram a formação de mancha ou alteração na superfície de “muita alteração” para “alteração média”. Já para o reagente ketchup, o uso de AS SEL120 (esmalte M) e AS EP100S (esmalte P) melhoraram o resultado de “alteração média” na superfície para “pouca alteração”.

Tabela 4: Resultados obtidos no teste de Resistência Química por imersão:

Reagente	Branco	Esmalte F	Esmalte G	Esmalte M	Esmalte M
Clorofórmio	imediatos	30s	12s	10s	17s
Ácido Fosfórico	5h	Não apresentou alteração visível 10h	3h52min	5h26min	5h20min
Ácido Acético 50%	4h17min	4h16min	4h14min	5h39min	4h21min
Solução de Amônia 25%	3h12min	5h19min	1h	3h	3h
Ácido Sulfúrico	1min30s	4min	1min	1min	50s

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings



Figura 1: placa pintada com tinta "branco", imerso em solução de amônia e retirada em 5h19min



Figura 2: placa pintada com tinta dopada com AS SEL120 imerso em solução de amônia e retirada em 5h19min

Os derivados de breu apresentam estrutura bastante rígida, principalmente as resinas Fumáricas e maleicas, que além de estabilizar as duplas ligações conjugadas dos ácidos resínicos, possui um alto grau de ramificação, devido à substituição dos grupos ácidos por polióis. As reações que ocorrem na formação das resinas maleicas e Fumáricas, chegam a formar polímeros, que aumentam ainda mais o poder de resistir à ação de reagentes químicos. No caso dos ésteres de breu, embora não haja efeito da estabilização das duplas ligações conjugadas dos ácidos resínicos, a propriedade de adesão, por ser muito acentuada, auxilia bastante no ancoramento da tinta no substrato, diminuindo os efeitos externos.

RESISTÊNCIA QUÍMICA POR IMERSÃO

As placas pintadas foram imersas em solvente e foram

registrados os momentos em que houve a primeira alteração na superfície da placa, como desprendimento do filme, bolhas ou manchas. Quanto maior o tempo de exposição, maior a resistência do revestimento. Os resultados se encontram na Tabela 4.

Podemos observar, que o melhor resultado foi exibido para o uso de ASF115 (esmalte F) em solução de amônia (25%), com melhora de 66% para o aparecimento de defeitos na superfície da tinta, e em ácido fosfórico, sem aparecimento de alterações visíveis no filme após um longo período de exposição, quando comparado com o branco, que em 5h já apresentou degradação do filme.

A resina fumárica ASF115 (esmalte F) também apresentou melhora no período de exposição da chapa de alumínio ao clorofórmio, embora tenha sido um período de tempo pequeno, o resultado é 30x melhor que o branco. Quando imersas

em ácido sulfúrico, a chapa revestida com a presença de resina fumárica ASF115 (esmalte F), melhorou o tempo de exposição em 2,6 vezes, quando comparado com o branco.

O éster de pentaeritritol ASEP100 (esmalte P) melhorou o tempo de exposição em ácido acético em 1h27min ou em 32% com relação ao branco.

No reagente ácido acético, percebe-se que a resina ASEP100 (esmalte P) mostrou melhora de 32% em relação ao tempo de reação entre o filme e o reagente.

Outro ponto importante a ser notado é que, embora alguns reagentes tenham mostrado defeitos nas placas em um tempo relativamente curto, quando comparado com o branco qualitativamente podemos observar alguma melhora na performance, como o não desprendimento do filme da placa, conforme fotos a seguir.

Como observado nas

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

imagens acima, apesar do tempo para a alteração ser muito próximo, qualitativamente, pode-se inferir que a dopagem com o AS SEL120 melhorou a resistência química a solução de amônia, pois não houve desprendimento do filme.

Os derivados de breu apresentam estrutura bastante rígida por conta dos anéis aromáticos, principalmente as resinas Fumáricas e Maleicas, que além de estabilizar

as duplas ligações conjugadas dos ácidos resínicos, pela reação de Diels-Alder, possui um alto grau de ramificação, devido à substituição dos grupos ácidos por polióis. As reações que ocorrem na formação das resinas Maleicas modificadas (AS SEL 120) e Fumáricas, chegam a formar polímeros, que aumentam ainda mais o poder de resistência à ação de reagentes químicos. No caso dos ésteres de breu, embora não haja

efeito da estabilização das duplas ligações conjugadas dos ácidos resínicos, a propriedade de adesão, por ser muito acentuada, auxilia bastante no ancoramento da tinta no substrato, diminuindo os efeitos externos.

CORROSÃO

Para o teste de corrosão, foram coletadas as massas antes e

Tabela 5: Teor de corrosão do metal pintado com cada esmalte aditivado:

Peça	1ª imersão	2ª imersão	% Perda de Massa	Redução de perda de massa
BRANCO	Esmalte padrão	-	0,30%	-
I	Esmalte G	-	0,23%	22,66%
II	Esmalte P	-	0,25%	19,53%
III	Esmalte F	-	0,27%	10,94%
IV	Esmalte M	-	0,27%	13,28%
V	Solução 30% AS SEL 120	Esmalte F	0,21%	32,03%
VI	Solução 30% AS SEL 120	Esmalte M	0,20%	35,16%

depois dos 14 dias em solução salina e, a partir disto, foi calculado o teor relativo de corrosão de cada material. Os resultados se encontram na Tabela 5.

Conforme observado na tabela acima, todos os derivados de breu tiveram efeito redutor no efeito de corrosão da superfície metálica preparada, com reduções de 35,16% até 10,94% na perda de massa do metal, com ênfase, para as peças que foram preparadas com uma imersão inicial de solução de aguarrás com resina AS SEL120 (solução 30% AS SEL120).

TESTE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA EM MADÉIRAS

Os pesos das madeiras antes

da imersão em água e pós a imersão estão registrados na Tabela 6, assim como o teor de água absorvida.

Pela Tabela 6, percebe-se que o tratamento com qualquer grade de resina Fumárica (AS F160, AS F115, AS F145, AS F140) ou resinas Maleica (AS M140, AS M130, AS SEL120, AS M105) é capaz de reduzir o teor de absorção de água consideravelmente quando comparado com a madeira sem tratamento. Isto porque resinas Fumáricas e Maleicas formam filmem hidrofóbicos facilmente.

No entanto, os melhores resultados estão concentrados nas resinas AS F160, AS M140, ASM130 e AS SEL120. O teor de água absorvida, nessas resinas estão menores que 20%, chegando até apenas 9% de absorção de água. Comparando-

se com a madeira sem tratamento "BRANCO", temos uma redução de 85% no teor de absorção de água.

OTIMIZAÇÃO DO EFEITO SELANTE, BASEADA NOS RESULTADOS OBTIDOS

Baseado no excelente resultado da resina AS SEL120 30% em aguarrás, o teste de absorção de água foi estendido para verificação da eficiência em 1 demão, 2 demãos e em imersão, assim como, também foi explorado diferentes concentrações da solução. Os resultados obtidos se encontram na Tabela 6.

Com base na tabela acima, verifica-se, em geral, que quanto maior a concentração de AS SEL120, menor o teor de água absorvida.



Tabela 6: Teor de absorção de água para peças tratadas ou não:

Tratamento das Peças	Teor de água absorvida
BRANCO	64%
AS F160	18%
AS F115	27%
AS F145	30%
AS F140	38%
AS M140	20%
AS M130	18%
AS SEL120	9%
AS M105	28%

Tabela 7: Teor de absorção de água para peças tratadas com AS SEL120 em diferentes concentrações e camadas:

Soluções de AS SEL120	1 demão (%)	2 demãos (%)	Imersão (%)
30%	12,33	8,61	10,60
40%	14,41	9,87	8,69
50%	9,91	6,47	5,32
60%	6,99	4,63	3,90
70%	6,04	4,28	2,87

Pode-se indicar, também, que as melhores concentrações para uma alta performance em hidrofobicidade são concentrações acima de 50% de AS SEL120, com destaque para a concentração de 70% que demonstra redução de 95,5% da absorção total de água. Pode-se destacar também que, a segunda demão reduz em aproximadamente 4% a absorção de

água em concentrações iguais ou inferiores a 50%. Já em soluções mais concentradas, essa redução é de cerca de 2% para a segunda demão. Este efeito hidrofóbico é devido à capacidade de resinas maleicas modificadas criarem filmes hidrofóbicos devido à interação dos grupos ácidos do anidrido maleico com as hidroxilas da madeira.

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings

CONCLUSÃO:

A aditivação de esmaltes sintéticos com derivados de breu, principalmente resinas Fumáricas, melhoraram a resistência química por imersão quando comparado ao esmalte puro. Salientando os resultados obtidos no teste de resistência química a clorofórmio, ácido fosfórico, ácido sulfúrico e amônia, em que o tempo de resistência do filme aumentou em 30x, 2x, 2,7x, 1,7x, respectivamente. No teste de resistência química por deposição, temos como destaque

a aditivação do esmalte com resina maleica modificada, que melhorou protegeu totalmente o filme contra a deposição de limão, ao contrário do que houve com o verniz puro, em que houve manchamento da superfície. Ressaltando também efeito positivo na aditivação do esmalte com resina fumárica e éster de pentaeritrol na proteção contra vinagre e ketchup. Com relação à resistência à corrosão, todos os esmaltes que foram aditivados com derivados de breu, apresentaram resultados de menor corrosão da peça, em comparação com o esmalte puro, esta melhoria

variou de 35,16% a 10,94%. Os melhores resultados foram obtidos com a aplicação de resina maleica modificada AS SEL120 diretamente na peça, antes da pintura com esmalte aditivado também com a mesma resina maleica modificada. Os melhores resultados de impermeabilização da madeira foram obtidos também com a resina maleica modificada AS SEL120, chegando a reduzir a absorção de água em 95,5%, com a imersão da peça em solução de 70% em aguarrás.

REFERÊNCIAS:

1. Nitro Química. Manual Técnico de Nitrocelulose – Parte 1
2. G.Chen. Developments in the field of rosin chemistry and its implications in coatings. *Progress in Organic Coatings*, 20 139-167, 1992.
3. G. W. Hedrick, R. V. Lawrence, H. B. Summers Jr. and L. W. Mazzeno Jr., Levopimaric Acid, USDA Rep. ARS 72-35, Jan., 1965.
4. H4R Consortium. (Hydrocarbon Resins & Rosin Resin REACH Consortium), <https://h4rconsortium.com/>
5. Y.B.Ha, M.Y.Jin, S.S.Oh, D.H.Ryu., Synthesis of na Enviromentally Friendly Phenol-Free Resin for printing Ink, *Bull. Korean Chem.*, Vol.33, No.10 Soc., 2012.
6. Z. W. G. Chen, Synthetic reaction of rosin-modified phenolic resin for offset inks, *Pigment & Resin Technology*, Vol. 29 Iss 2 pp. 88 – 92, 2000.
7. D.Broere, A.Fasula, M.Schaapman., *Innovations for Sustainable Road Markings, Paint&Coatings Industry*, 2021.
8. FONTANA, M. G. *Corrosion Engineering*, New York, NY; McGraw-Hill Book Company, 1986.
9. M.D.Gumelar, N.A.Putri, M.Anggaravidya, A.Anawati., *Corrosion behavior of biodegradable material AZ31 coated with beeswax-colophony resin*, *American Institute of Physics*, 2017.
10. A.M.Atta, A.M.Elsaeed, R.K.Farag, S.M.El-Saeed., *Synthesis of unsaturated polyester resins based on rosin acrylic acid adduct for coatings applications*, *Reactive & Functional Polymers*, 67 549-563, 2007.
11. A.A.Soliman, M.M.Elsawy, N.A.Alián, N.O.Shaker., *Characterization, coatings and biological evaluation of polyol esters rosin derivatives as coatings films*, *J.Coat. Technol. Res.*, 2020.
12. M.Gillard, F.Cattiaux, M.Vos, J.Prinsen., *A binder for a self polishing antifouling coatings*, *Patents Google* WO2011131742A1, 2010.
13. C. A. Giudice, J. C. Benitez, B. del Amo, V. J. D. Rascio., *High-build Antifouling Paints Based on Rosin and Chlorinated Rubber.*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1986.
14. V.J.D.Rascio, C.A.Giudice, B del Amo., *Research and Development of Soluble Matrix Antifouling Paints for Ships, Offshore Plataforms, and Power Stations a Review*, *Corrosions Reviews*.Vol.8, n°1&2, 1988.
15. C. A. Giudice, J. C. Benitez., *High Build Antifouling Paints Based on Disproportioned Calcium Resinate.*, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 38, 265-276., 1996.
16. ASTM D1308 – 02 (2013) *Standard Test Method for Effect of Household Chemicals on Clear and Pigmented Organic Finishes*, *ASTM International*, 2013.

O uso de Breu e seus Derivados em Coatings





[linkedin.com/in/grupo-as-resinas-139438232](https://www.linkedin.com/in/grupo-as-resinas-139438232)



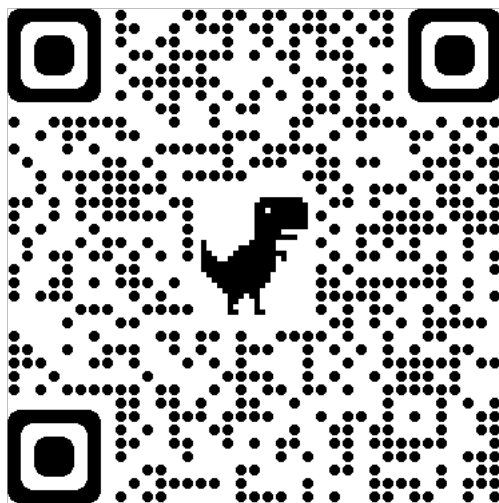
[grupoasresinas](https://www.instagram.com/grupoasresinas)



[\(14\)997875358](https://wa.me/5514997875358)



asresinas@grupoasresinas.com.br



<https://grupoasresinas.com.br/>