

SISTEMAS DE PINTURA ISENTOS DE CROMO APLICADOS POR COILCOATING¹

*José Carlos Evangelista Misurelli Jr.*²

*Luciano da Silva Ferreira.*³

*Luiz Gustavo de Freitas*⁴

*Schirlei Cristina Androczevecz Silva*⁴

Resumo

Nos processos de coilcoating, produtos à base de Cromo Hexavalente têm sido comumente utilizados com o objetivo de aumentar a proteção contra a corrosão. Devido à restrição ao uso desta substância, sistemas de pintura isentos de cromo têm sido desenvolvidos para utilização principalmente em eletrodomésticos. Neste trabalho serão apresentados diferentes sistemas de pintura aplicados e seus aspectos técnicos, bem como os desempenhos frente a ensaios acelerados de corrosão e imersão em diferentes meios.

Palavras-chave: Pré-pintado; RoHS; Corrosão.

CHROME FREE PAINT SYSTEMS FOR COIL COATING

Abstract

Hexavalent Chromium products have been widely used in the coil coating lines to improve metal corrosion protection. Due to the use regulations of these hazardous substances, chrome free paint systems have been developed to overcome such restrictions (mainly for WhiteGoods). In this paper different paint systems will be detailed, as well some accelerated corrosion and immersion tests results will be presented.

Key words: Coil coating; RoHS; Corrosion.

¹ Trabalho a ser apresentado no 43º Seminário de Laminação Processos e Produtos Laminados e Revestidos, 17 a 20 de outubro de 2006 – Curitiba - PR - Brasil

² Coordenador Linha de Pintura – CSN-PR

³ Técnico de Laboratório – CSN-PR

⁴ Engº Desenvolvimento – CSN-PR

1 INTRODUÇÃO

Os produtos a base de cromo hexavalente têm sido muito utilizados nos processos de pintura devido a sua grande eficiência na proteção à corrosão. Devido a Diretiva RoHS (**R**estriction on the use of **H**azardous **S**ubstances) que está entrando em vigor em alguns países da Europa, muitos fabricantes de eletrodomésticos e eletroeletrônicos estão tendo que adequar seus processos de pintura e suas matérias-primas para atendimentos aos requisitos da Norma. A Diretiva RoHS estabelece que a partir de 1 julho de 2006 não poderão ser comercializados na União Européia produtos eletroeletrônicos que contenham substâncias que coloquem em risco a saúde humana ou o meio ambiente. Estas substâncias são os metais pesados chumbo, cádmio, mercúrio e cromo VI e os retardantes de chama PBB (Bromobifenilas) e os PBDE (Éteres de bromobifenilas).⁽¹⁾ Os riscos que estas substâncias apresentam para a saúde e para o meio ambiente estão na tabela abaixo.

Tabela 1. Riscos para humanos e para o meio-ambiente das substâncias tóxicas constantes da Diretiva RoHS.⁽²⁾

Substância	Riscos Humanos	Riscos ao meio-ambiente
Bromobifelinas	Cancerígenos e neurotóxicos	Solúvel, bioacumulativo e resistem a decomposição
Cádmio	Cancerígeno, ataca os rins e causa desmineralização óssea	Bioacumulativo, tóxico e resistente a decomposição
Cromo hexavalente	Genotóxico e alérgico	Facilmente absorvido pelas células e tem efeito alérgico e tóxico
Mercúrio	Causa danos ao cérebro e tem característica cumulativa	É acumulado por organismos vivos
Chumbo	Atinge o sistema nervoso e cardiovascular	Tem efeito acumulativo e efeitos altamente tóxicos em animais, plantas e microorganismos

A Norma estabelece uma concentração máxima de 0,1% em peso em materiais homogêneos para o chumbo, mercúrio, cromo hexavalente, PBB e PBDE. Para o cádmio esta concentração cai para 0,01%. São considerados homogêneos os materiais que não podem ser mecanicamente separados e tem uma composição uniforme.⁽³⁾

O processo de pintura de “Coil Coating” trabalha normalmente com primer (tinta de fundo) a base de cromo hexavalente. Além do primer, é comum as linhas apresentarem um banho de cromo após a fosfatização da chapa para “selar” a camada de fosfato e aumentar a proteção a corrosão do material. Devido a necessidade que alguns clientes tiveram de se adequarem a norma RoHS a CSN – PR também teve que desenvolver um novo processo que atendesse a esta nova exigência, que aumenta cada dia mais.

2 A LINHA DE PINTURA

A linha de pintura da CSN-PR trabalha com substratos fina a frios, zincados e galvalume. Para cada tipo de substrato é aplicado um tipo diferente de pré-tratamento. Para o material fina a frio é realizada a limpeza da chapa, aplicada uma camada de fosfato de ferro e uma camada de selante a base de cromo. Para o substrato zincado o que muda é que o fosfato aplicado é o fosfato de zinco. Já para o material galvalume não se aplica fosfato somente o selante com uma camada mais alta. Este selante que é fornecido pela Henkel (1402W) é formulado para aplicação dry-in-place e é aplicado com rolo reverso. O processo produz uma camada não metálica que melhora a adesão, inibe a corrosão e aumenta a durabilidade da pintura final. O processo não necessita de enxágüe, sendo assim não há contaminação da água eliminando a necessidade de tratamento da mesma. A superfície tratada é seca imediatamente após a aplicação do selante através de uma estufa de infra vermelho.



Figura 1. Foto do dry-in-place (Aplicador do selante químico)

Após este pré-tratamento o material está pronto para receber as camadas de tinta. A primeira camada é chamada de primer e é aplicada por rolos. A tinta é depositada em uma bandeja de onde é transferida para um rolo que a transfere para um próximo rolo que aplica a tinta na chapa. Após a aplicação o material segue por uma estufa para que ocorra a cura da resina e se obtenha as propriedades desejadas no material. Após a cura o material passa por um banho de água fria e segue para a aplicação da próxima camada de tinta (acabamento). O processo de aplicação e cura é o mesmo do primer. Após um novo enxágüe o material está pronto para ser entregue ao cliente.

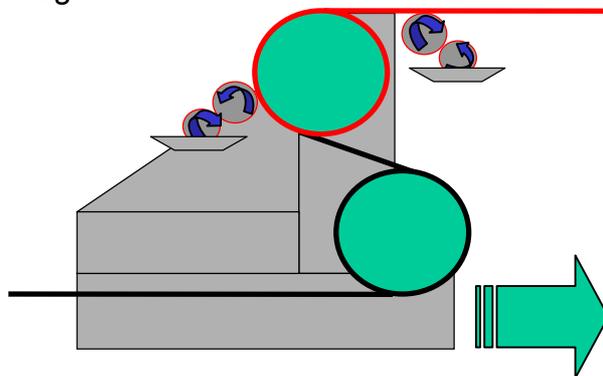


Figura 2. Desenho esquemático da aplicação do primer.

3 ALTERAÇÕES NO PROCESSO

As modificações tiveram que ser feitas na parte do pré-tratamento e no primer. O selante a base de cromo foi substituído por outro a base de titânio, ambos fornecidos pela Henkel. Este novo selante é aplicado no mesmo equipamento e possui a mesma temperatura de cura do que contém o cromo.

O primer a base de cromo também foi substituído por um primer sem cromo do fornecedor BASF.

O substrato do material para atendimento a esta Diretiva também teve que sofrer algumas modificações. O material galvanizado para atendimento à linha branca geralmente vem da planta da CSN em Volta Redonda, da zincagem III. Esta linha trabalhava até julho do ano passado com um banho a base de chumbo. Para adequar o substrato à Norma, foram feitos alguns investimentos e alterou-se a tecnologia da linha de zincagem para "Lead Free Bath" (banho sem chumbo). Isto além de melhorar a superfície do material galvanizado possibilitou o atendimento à Norma RoHS.

3.1 Testes Realizados

Para verificar qual seria a melhor maneira de proceder a alteração do sistema de pré-tratamento na linha de pintura, foram realizados alguns testes com o sistema com e sem cromo para comparação de desempenho no Salt Spray.

Como o objetivo da retirada do cromo do produto pré-pintado é para atendimento a clientes de linha branca e eletroeletrônicos, foi escolhido o sistema comumente utilizado para este mercado que possui tanto o primer quanto o acabamento em poliuretano.

Os sistemas avaliados estão na tabela abaixo.

Tabela 2. Sistemas testados para o desenvolvimento do produto sem cromo.

SISTEMA	FOSFATO	DRY-IN-PLACE	PRIMER
1	sim	cromo	sem cromo
2	sim	sem cromo	cromo
3	sim	sem cromo	sem cromo
4	sim	cromo	cromo
5	não	sem cromo	cromo
6	não	sem cromo	sem cromo
7	não	cromo	sem cromo

Todos os sistemas avaliados foram aplicados em material zincado, revestimento X (100 g/m²). A tinta de acabamento foi a mesma aplicada em todos os sistemas.

Além desta análise preliminar para ajuste do sistema também foram analisadas neste trabalho amostras da linha de produção da planta de pintura da CSN-PR já destinadas ao mercado de linha branca para atendimento a Norma RoHS. Desta vez além do substrato zincado utilizou-se também o substrato fina a frio. As novas amostras estão na tabela abaixo.

Tabela 3. Amostras enviadas para o mercado de linha branca produzidas na CSN-PR.

SISTEMA	SUBSTRATO	FOSFATO	DRY-IN-PLACE	PRIMER
A	zincado (Z100)	fosfato de zinco	sim	com cromo
B	zincado (Z100)	fosfato de zinco	sim	sem cromo
C	fin a frio	fosfato de ferro	sim	com cromo
D	fin a frio	fosfato de ferro	sim	sem cromo

As amostras também foram enviadas ao Centro de Pesquisa da CSN para análise do teor de cromo dos materiais. Foram enviadas amostras do material normalmente utilizado (com cromo) e do novo sistema escolhido (sem cromo) para verificar realmente o atendimento a Diretiva RoHS.

4 ENSAIOS REALIZADOS

Os ensaios realizados nas amostras foram os comumente solicitados no mercado de linha branca conforme segue:

- Ensaios físicos (espessura, brilho, flexibilidade, impacto, camada de tinta, aderência, MEK, todos de acordo com a ASTM).⁽⁴⁾
- Salt Spray (conforme Norma ASTM B117);⁽⁵⁾
A amostra é exposta a um ambiente salino (concentração 5%) e a temperatura de 35° C.
- Câmara úmida (conforme Norma D2247);⁽⁶⁾
A amostra é exposta a um ambiente de 100% de umidade relativa a temperatura de 40° C.
- Imersão em álcool (conforme NTB 81103);⁽⁷⁾
As amostras são submersas em um becker com álcool etílico, deixadas a temperatura ambiente (25° +/-2°C) por um período de 24 horas. Avalia-se a perda de cor, brilho, dureza, aderência e empolamento.
- Imersão em detergente (conforme NTB 81111);⁽⁸⁾
Este ensaio determina a resistência de superfície revestidas com tintas à ação do detergente. As amostras são imersas em um becker com detergente, a temperatura de 74° +/-2° C, durante 40 horas. Avalia-se a perda de cor, brilho, dureza, aderência e empolamento.
- Resistência à imersão em água (conforme NTB 81105) e a gordura (conforme NTB81106).^(9,10)
Imersão do material pintado em água quente (50° +/- 2°C) por 500 h e exposição da superfície pintada a uma mistura de gorduras a 25° +/-2° por 380 h.

5 RESULTADOS ENCONTRADOS

Os resultados encontrados para as amostras preliminares no Salt Spray após 500 horas de ensaio estão apresentados abaixo bem como o resultado dos demais ensaios.

Tabela 4. Resultados das análises feitas nas amostras preliminares produzidas na linha de pintura da CSN-PR.

ENSAIOS		SISTEMAS						
		1	2	3	4	5	6	7
Dureza Lápis		B	B	B	B	B	B	B
Aderência		Gr 0	Gr 0	Gr 0	Gr 0	Gr 0	Gr 0	Gr 0
Impacto (lb.pol)		80	80	80	80	80	80	80
Flexibilidade (1T)		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Camada total (microns)		30	31	29	30	29	31	29
Brilho (ub)		91.0	92.0	89.0	90.0	89.0	93.2	91.8
Resistência ao detergente		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Resistência ao álcool		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Resistência a água quente		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Resistência a gordura		OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK
Resistência a Câmara Úmida	Aderência	Gr 0	Gr 0	Gr 0	Gr 0	Gr 0	Gr 0	Gr 0
	Empolamento	AUS	AUS	AUS	AUS	AUS	AUS	AUS
Resistência a Câmara Salina	Avanço de corrosão (mm)	AUS	AUS	0.5	AUS	1.5	1.5	1.0
	Empolamento	8F	8F	8F	8F	8M	8M	8M

Devido a estes resultados, optou-se por utilizar o sistema com fosfato.

Os resultados encontrados nas amostras normais de produção estão nas Tabelas 5 e 6 abaixo.

Tabela 5. Resultados encontrados nas amostras nos ensaios físicos realizados conforme a ASTM e nos ensaios específicos conforme as NTB's.

ENSAIO	SISTEMAS			
	A	B	C	D
espessura do primer	5	5	6	6
espessura do acabamento	20	20	20	20
brilho	90	92	90	91
MEK	100	100	100	100
Flexibilidade	2T	2T	2T	2T
Impacto	80 lb.pol	80 lb.pol	80 lb.pol	80 lb.pol
Dureza	F	F	F	F
Aderência	Gr0	Gr0	Gr0	Gr0
Detergente	OK	OK	OK	OK
Álcool	OK	OK	OK	OK
Água quente	OK	OK	OK	OK
gordura	OK	OK	OK	OK

Tabela 6. Resultados encontrados nos ensaios acelerados.

ENSAIOS ACELERADOS DE CORROSÃO						
AMOSTRA		SALT SPRAY (hs)				CÂMARA UMIDA (500 hs)
		250	500	1000	1500	
A	empolamento	-	F8	-	F8	sem empolamento
	avanço de corrosão	-	1,1	-	2,9	
B	empolamento	-	F8	-	F8	sem empolamento
	avanço de corrosão	-	1,8	-	4,3	
C	empolamento	F8	F8	F8	-	sem empolamento
	avanço de corrosão	0,6	1,0	1,9	-	
D	empolamento	F8	F8	F8	-	sem empolamento
	avanço de corrosão	0,7	1,2	2,4	-	

Pode-se observar pelos resultados na Tab. 05 que a alteração no sistema de pré-tratamento e no primer não afetou nenhum ensaio físico do material sendo encontrados os mesmos resultados em todas as amostras. Os ensaios específicos solicitados pela linha branca também não sofreram alteração com a troca do pré-tratamento e do primer.

Analisando-se a tabela dos ensaios acelerados verifica-se o ótimo desempenho do material frente a especificação do mercado que é de resistir a 500 horas de exposição com um avanço médio de 3 mm. Em nenhuma das amostras foi encontrado empolamento após o ensaio de Câmara Úmida.

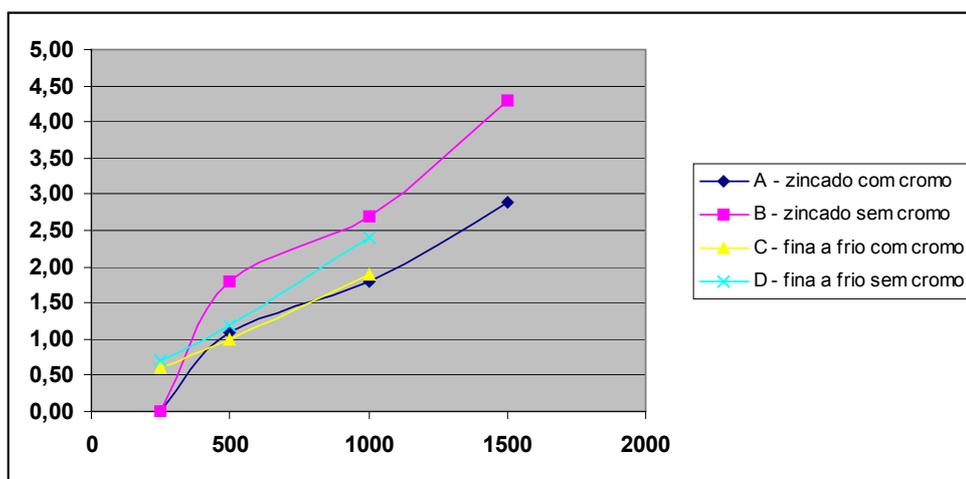


Figura 3. Gráfico comparativo do avanço de corrosão no Salt Spray.

Seguem algumas fotos dos ensaios:



Figura 4. Foto das amostras após ensaio de 500 hs no Salt Spray.(a) Material zincado com cromo (b) Material zincado sem cromo .

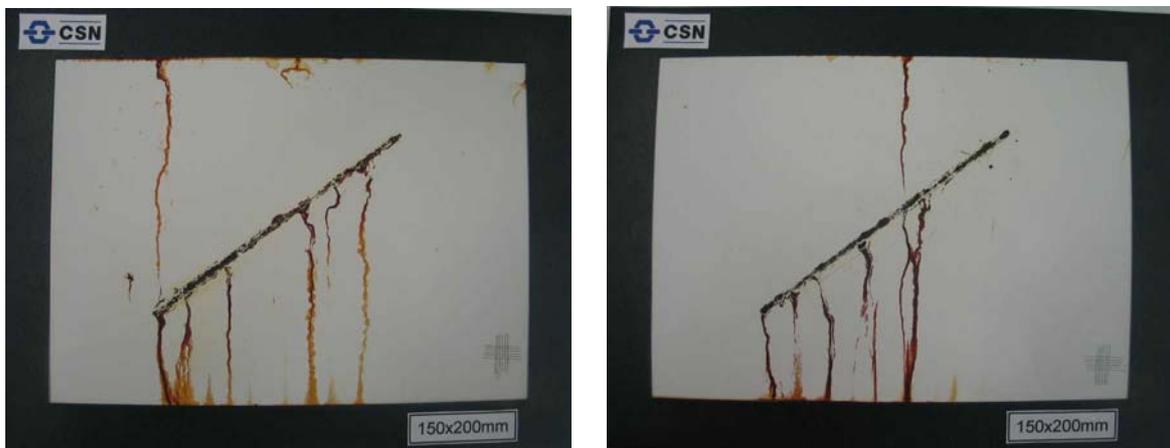


Figura 5. Fotos das amostras após ensaio de 500 hs de Salt Spray (a) material fina a frio com cromo (b) material fina a frio sem cromo.

O resultado das análises realizadas no Centro de Pesquisa da CSN estão na Tab. 07. Verifica-se que a alteração efetuada na linha de pintura diminuiu bastante a quantidade de cromo do material pré-pintado. Transformando-se o valor encontrado em % peso, verifica-se que o material atende perfeitamente a Diretiva RoHs uma vez que os valores encontrados ficam em torno de 0,005% de cromo total em peso (cromo VI + cromo III).

Tabela 7. Teores de cromo encontrados no material pré-pintado analisado no Centro de Pesquisa da CSN.

Amostras	Teor de cromo (mg/m ²)
AM1 - com cromo	127,5
AM2 - com cromo	124,9
AM3 - com cromo	116,1
AM4 - sem cromo	11,52
AM5 - sem cromo	7,5
AM6 - sem cromo	5,76

6 CONCLUSÕES

- Através deste trabalho verifica-se que os sistemas sem cromo pré-pintados são uma alternativa viável para o mercado de linha branca (ambiente não exposto).
- Com estes produtos é possível o atendimento a Norma RoHS e o atendimento aos requisitos de proteção a corrosão.
- Os resultados de teor de cromo verificam o atendimento a Norma RoHS.
- Os testes físicos e ensaios de superfície específicos deste segmento não são afetados pelas alterações feitas para atendimento a Norma.

REFERÊNCIAS

- 1 Diretiva 2002/95/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, janeiro de 2003.
- 2 SGS – Diretivas Europeias WEE/RoHS – outubro de 2005.
- 3 Draft RoHS Regulations – parte IV , 2004 – Environmental Protection.
- 4 ASTM Standards for the Coil Coating Industry; ASTM; EUA, 2000.
- 5 ASTM B 117-97 Standard Practice for Operation of Salt Spray (Fog) Standard Apparatus; ASTM; EUA, 1997.
- 6 ASTM D 2247-99 Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings in 100% Relative Humidity; ASTM; EUA, 1999.
- 7 NTB 81103 – Tintas – Resistência ao álcool etílico, 1998.
- 8 NTB 81111 – Tintas – resistência a detergentes, 1999.
- 9 NTB 81105 – Tintas - resistência a imersão em água , 1998.
- 10 NTB 81106 – Tintas - resistência a ácidos graxos, 1998.