

# PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE PROTEÇÃO À CORROSÃO DO AÇO CARBONO REVESTIDO COM TINTA EM PÓ NANOESTRUTURADA<sup>1</sup>

*Paula Tibola Bertuol<sup>2</sup>*  
*Ana Paula Vanin<sup>3</sup>*  
*Diego Piazza<sup>4</sup>*  
*Lisete Cristine Scienza<sup>5</sup>*  
*Ademir José Zattera<sup>6</sup>*

## Resumo

No presente trabalho, a argila montmorilonita sódica (MMT-Na<sup>+</sup>) foi funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxisilano ( $\gamma$ -APS) e incorporada em uma formulação comercial de tinta base epóxi na proporção de 8% em massa e aplicada em painéis de aço carbono 1008 por pulverização eletrostática. Foram realizados ensaios de aderência, flexibilidade, impacto e desempenho à corrosão em névoa salina. A presença da argila não afetou as propriedades mecânicas do filme, contudo uma maior migração subcutânea foi verificada após a realização do ensaio de névoa salina, o que pode comprometer a utilização das tintas obtidas como revestimento protetor.

**Palavras-chave:** Corrosão, Aço carbono; Tinta nanoestruturada.

## MECHANICAL PROPERTIES AND CORROSION PROTECTION OF CARBON STEEL COVERED WITH NANOSTRUCTURED POWDER COATING

### Abstract

In the present work, the MMT-Na<sup>+</sup> clay was functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane ( $\gamma$ -APS) and incorporated in a commercial formulation epoxy-based paint in a proportion of 8 wt% and applied on 1008 carbon steel panels by electrostatic spray. Adhesion, flexibility, impact and corrosion performance in salt spray chamber tests were performed to evaluate the coatings. The presence of clay did not affect the mechanical properties of the film, however greater subcutaneous migration was assessed after the completion of salt spray testing, which can compromise the use of paints obtained as primers.

**Key words:** Corrosion; Carbon steel; Nanostructured coating.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 68º Congresso Anual da ABM - Internacional, 30 de julho a 2 de agosto de 2013, Belo Horizonte, MG, Brasil.*

<sup>2</sup> *Engenheira química. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.*

<sup>3</sup> *Graduanda em Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.*

<sup>4</sup> *Tecnólogo em polímeros. Doutorando em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.*

<sup>5</sup> *Engenheira química. PhD. Professora, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.*

<sup>6</sup> *Engenheiro químico. Dr. Professor, Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, RS, Brasil.*

## 1 INTRODUÇÃO

Revestimentos orgânicos têm sido utilizados como método de proteção à corrosão devido a sua facilidade de aplicação e custos razoáveis.<sup>(1)</sup> Dentre os revestimentos orgânicos mais utilizados estão os sistemas epóxi, que apresentam propriedades tais como excelente resistência química, boa resistência à corrosão e forte adesão.<sup>(1,2)</sup>

Considerando a grande utilização de revestimentos de tinta em pó, com finalidade protetora e estética de materiais metálicos pelos mais diversos setores industriais, as necessidades tecnológicas exigem, cada vez mais, produtos e processos mais efetivos e menos poluentes. Isto torna a área de tintas em pó, juntamente com a de nanomateriais um campo propício para o desenvolvimento de um novo segmento: tintas em pó nanoestruturadas. Nanoargilas são cargas utilizadas em revestimentos orgânicos que podem proporcionar melhorias significativas no desempenho à corrosão e propriedades de barreira, como relatado por diversos pesquisadores.<sup>(1-6)</sup> Para Huttunen-Saarivirta et al.<sup>(6)</sup> as partículas de nanoargila em revestimentos epoxídicos podem melhorar tanto as propriedades mecânicas e de proteção à corrosão devido à elevada razão de aspecto das nanopartículas ou do aumento da integridade do revestimento.

Devido a sua capacidade de troca catiônica, argilas naturais, tais como a montmorilonita (MMT) podem ser modificadas organicamente, a fim de torná-las mais compatível com a matriz orgânica.<sup>(7,8)</sup> O principal método utilizado na modificação da argila é a troca iônica com sais de amônio, porém a instabilidade térmica deste composto tem limitado a sua utilização no processamento de nanocompósitos polímero/argila.<sup>(9)</sup> Os organossilanos são um grupo de compostos que, assim como os sais de amônio, apresentam eficiência na modificação de cargas orgânicas.<sup>(8)</sup> Além disso, apresentam maior estabilidade térmica e possuem grupos reativos que proporcionam boa compatibilidade entre a carga e o polímero.<sup>(10)</sup>

O presente trabalho tem como objetivo avaliar as propriedades mecânicas e de proteção à corrosão de um revestimento nanoestruturado de epóxi e MMT funcionalizada com um organossilano.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Para a funcionalização da argila foram utilizados a argila montmorilonita Cloisite®Na<sup>+</sup> (Southern Clay Products Inc.), silano 3-aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS), fornecido pela Aldrich, álcool etílico 95% P.A. (Nuclear) e água destilada.

Para a obtenção da tinta nanoestruturada foram utilizados a resina epóxi (Araldite GT7007 ES - Huntsman); agente de cura (Casamid 710 Oiled – Thomas Swan & Co. Ltda), agente alastrante (Resiflow PV-60 - Estron Chemical Inc.), benzoína (Datiquim Produtos Químicos LTDA) e a montmorilonita funcionalizada.

A tinta em pó nanoestruturada foi aplicada sobre chapas de aço carbono AISI 1008 com dimensões de 70 x 120 x 0,75 mm.

## 2.2 Funcionalização da Argila

A argila Cloisite®Na<sup>+</sup> foi previamente seca em estufa à 60°C por aproximadamente 24 horas. Dez gramas do silano  $\gamma$ -APS foram dispersos em 200 mL de solução hidroalcoólica 75% (v/v) e mantidos em agitação por 10 minutos a 50°C. Em outro recipiente, dez gramas de argila foram dispersos em 300 mL do mesmo solvente e mantidos em agitação até a completa dispersão da argila. A solução contendo silano foi adicionada à suspensão contendo argila e esta foi mantida em agitação magnética por 8 horas a 50°C. A argila foi separada da solução por decantação e o produto foi seco em estufa por 24 horas a 60°C obtendo-se a argila funcionalizada (S-MMT).

## 2.3 Obtenção do Revestimento

A formulação utilizada na obtenção do revestimento foi a de um verniz comercial em pó base resina epóxi, simbolizada por TE/0-SMMT, e a mesma formulação contendo 8% de S-MMT, simbolizada por TE/8-SMMT.

Inicialmente a argila S-MMT foi seca em estufa a 60°C por 8 horas antes de ser incorporada aos demais componentes da tinta em pó, previamente identificados e pesados. Os materiais foram misturados manualmente e após processados em uma extrusora dupla-rosca co-rotante, marca MH Equipamentos Ltda., modelo MH-COR LAB, L/D 32, diâmetro de rosca 20 mm, na velocidade de 200 rpm e temperatura de processamento de 90°C. Ao sair da extrusora o material foi nivelado manualmente e granulado na forma de *chips*. Os chips foram moídos em um moinho de facas e peneirados em peneira 200 mesh (abertura de 75  $\mu$ m).

## 2.4 Aplicação e Cura da Tinta em Pó

O revestimento em pó foi aplicado sobre painéis de aço carbono previamente lixados com lixas 320# e 400# e submetidos a desengraxe alcalino em solução a 50°C por 10 minutos. A aplicação foi realizada por pulverização eletrostática utilizando uma pistola tipo corona da marca TCA ECO TECNOAVANCE modelo 301 em cabine de pintura Master. Os substratos pintados foram colocados em estufa por 10 minutos a 200°C para realizar a cura do revestimento aplicado.

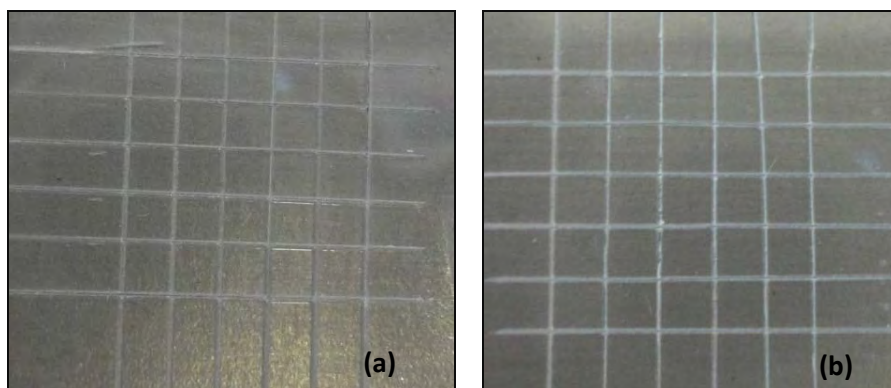
## 2.5 Caracterização da Tinta em Pó

A tinta em pó foi caracterizada na forma de filme utilizando as técnicas de aderência (método B da Norma ASTM D3359), flexibilidade (Norma ASTM D522), impacto (Norma ASTM D2794) e desempenho à corrosão em névoa salina (Norma ASTM B117).

# 3 RESULTADOS

## 3.1 Aderência

A Figura 1 apresenta o aspecto dos revestimentos base epóxi após o teste de aderência. Quando comparados com o padrão de classificação apresentado na Norma ASTM D3359 verificou-se que as amostras de tinta em pó não apresentaram deslocamento, obtendo a classificação 5B (0% de deslocamento).

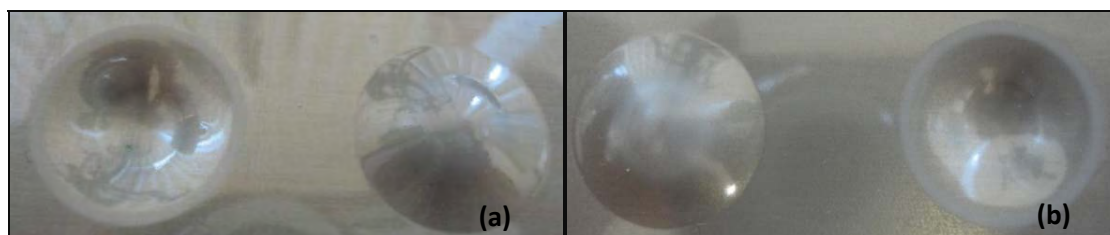


**Figura 1.** Aspecto das amostras submetidas ao teste de aderência. (a) TE/0-SMMT e (b) TE/8-SMMT.

Os resultados apresentados no teste de aderência confirmam a formação de um revestimento com elevada resistência mecânica quando relacionado à aderência. O pré-tratamento realizado no substrato proporcionou rugosidade à superfície e remoção de sujidades suficientemente boas para produzir o ancoramento da tinta em pó. Piazza<sup>(11)</sup> apresenta resultados similares ao utilizar tinta em pó base epóxi com a adição de argila Cloisite®30B, porém considerando o revestimento aplicado sobre uma superfície de aço fosfatizado. Assim, pode-se considerar que para o sistema em estudo, a boa aderência é conseguida mesmo sem aplicar o pré-tratamento de fosfatização, comum para substratos pintados com tinta em pó.

### 3.2 Impacto

A Figura 2 apresenta o resultado do ensaio de impacto realizado nos revestimentos base epóxi aplicados em aço carbono. Os revestimento não apresentaram sinais de deslocamento ou fissuras tanto na avaliação da deformação direta ou reversa.



**Figura 2.** Aspecto das amostras submetidas ao ensaio de impacto. (a) TE/0-SMMT e (b) TE/8-SMMT.

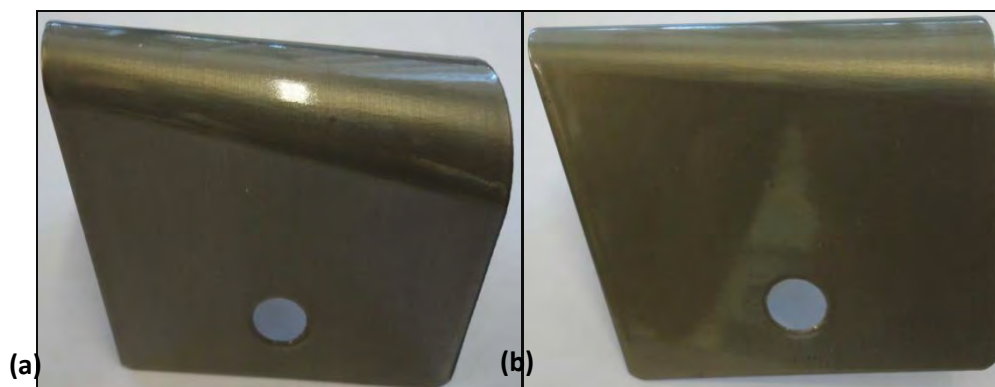
Pela análise visual das amostras pode-se concluir que os revestimentos apresentaram excelente resistência ao impacto. A forte coesão obtida após a cura também é evidenciada, uma vez que não houve a formação de fissuras no revestimento com a adição de 8% de S-MMT. Esse resultado pode estar associado a uma maior interação entre a argila S-MMT com a resina epóxi, proporcionado pela presença do organossilano que estaria atuando como um agente de acoplamento entre a matriz polimérica e a argila.

Paiva, Morales e Guimarães<sup>(12)</sup> relatam que a presença da argila modificada aumenta a resistência ao impacto do material, possivelmente devido à alteração da morfologia da matriz. Além disso, a argila poderia absorver a energia do impacto e reduzir a propagação de microfissuras. Contudo Piazza<sup>(11)</sup> ao analisar as tintas em

pó contendo argila Cloisite® 30B verificou que todos os revestimentos contendo argila Cloisite® 30B (2% e 4%) aplicados sobre o aço carbono fosfatizado apresentaram baixa resistência ao impacto. Ele associou a menor propriedade de impacto a três fatores. O primeiro devido à formação de aglomerados de argila pela incorporação de uma maior quantidade de material cerâmico, provocando pontos propícios à fratura. O segundo podendo estar relacionado ao aumento da rigidez do material dificultando a mobilidade molecular causada pelas restrições impostas pela intercalação das moléculas de epóxi no interior das galerias da argila e o terceiro estaria associado à redução da reatividade e da densidade de ligações cruzadas das tintas.

### 3.3 Flexibilidade

A Figura 3 apresenta o resultado do ensaio de flexibilidade realizado nos revestimentos base epóxi aplicados em aço carbono. Não houve ruptura do filme de tinta em nenhum dos casos, assegurando a boa flexibilidade dos revestimentos obtidos.



**Figura 3.** Aspecto das amostras submetidas ao ensaio de flexibilidade. (a) TE/0-SMMT e (b) TE/8-SMMT.

A análise qualitativa das amostras testadas indicou a inexistência de trincas, fissuras ou deslocamento, corroborando com os resultados de aderência e impacto.

Para Lakshmi, Narmadha e Reddy<sup>(13)</sup> o aumento da resistência à flexão dos nanocompósitos contendo argila ocorre devido a melhor propriedade interfacial proporcionada pela elevada área superficial das cargas modificadas organicamente, que aumentam a área de contato e interface com a matriz. Isso possibilita o aumento da transferência de tensões entre a nanocarga e a matriz polimérica resultando em melhor resistência mecânica. Além disso, a S-MMT apresenta grupos aminas livres que podem reagir com as moléculas de epóxi. Através desta interação, a argila S-MMT pode ser quimicamente ligada as moléculas do polímero, aumentando as forças de interface entre a S-MMT e a resina epóxi melhorando as propriedades mecânicas.<sup>(14,15)</sup>

### 3.4 Névoa Salina

O ensaio de névoa salina foi realizado em triplicata para avaliar o desempenho a corrosão dos revestimentos de tinta em pó base epóxi. As Figuras 4 e 5 apresentam o aspecto das amostras de TE/0-SMMT e TE/8-SMMT, respectivamente, após as 240 horas de exposição a névoa salina.



**Figura 4.** Aspecto das amostras TE/0-SMMT após 240 horas de exposição à névoa salina.



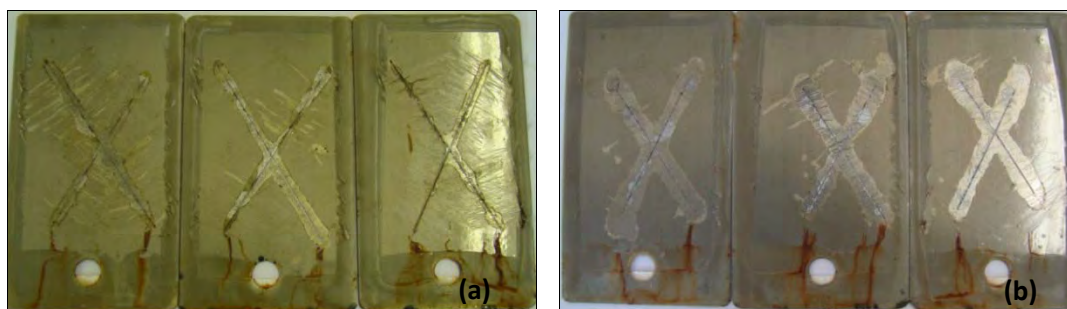
**Figura 5.** Aspecto das amostras TE/8-SMMT após 240 horas de exposição à névoa salina.

As amostras apresentaram corrosão vermelha na incisão após 48 horas de exposição à névoa salina. Também foi verificada a presença de pontos esverdeados em torno da incisão após 96 horas. Esses pontos podem ter ocorrido devido a possíveis contaminações ocorridas durante o processamento da tinta, ou podem ser atribuídos à formação de “ferrugem verde”, que ocorre durante a corrosão atmosférica do aço carbono em presença de sulfatos ou de cloreto, mais precisamente durante a transformação do  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  em  $\gamma\text{-FeOOH}$ , contendo íons cloreto.<sup>(16)</sup> Todas as tintas com a incorporação da argila S-MMT apresentaram empolamento, após 168 horas de exposição.

Decorridas às 240 horas de exposição à névoa salina foi verificada a aderência da película próxima à incisão. A Tabela 1 apresenta as medidas do deslocamento das amostras de tinta em pó após 240 horas de exposição e a Figura 6 apresenta o aspecto das amostras após a verificação da migração subcutânea.

**Tabela 1.** Medida do deslocamento após 240 horas de exposição à névoa salina

Amostra	Média do deslocamento (mm)	Deslocamento mínimo (mm)	Deslocamento máximo (mm)
TE/0-SMMT	1,97	0,00	4,14
TE/8-SMMT	4,35	2,68	5,49



**Figura 6.** Aspecto das amostras após verificação da migração subcutânea da amostra. (a) TE/0-SMMT e (b) TE/8-SMMT.

O deslocamento observado no revestimento contendo 8% de argila pode ter sido devido à presença da S-MMT, que com a incisão absorve e propaga a umidade embaixo da película de tinta. Isso significa que, uma vez rompido o revestimento, as nanopartículas de argila presentes atuam como pontos de absorção para o eletrólito (propriedades de inchamento), permitindo que o mesmo possa migrar junto à interface com o substrato. Para Bagherzadeh e Mousavinejad<sup>(1)</sup> a natureza hidrofílica da argila leva a um aumento na absorção e difusão da água, diminuindo a adesão do revestimento à superfície do metal.. Já para Huttunen-Saarivirta et al.<sup>(6)</sup> o desempenho de revestimentos nanoestruturados base epóxi têm como fator crítico a formação de aglomerados de argila que podem comprometer o revestimento.

Com isso, pode-se concluir que a adição de 8% de argila S-MMT não confere maior proteção à corrosão, uma vez que o substrato aplicado com tinta pura obteve o melhor resultado.

#### 4 CONCLUSÃO

Com relação aos ensaios mecânicos (flexibilidade, impacto e aderência) realizados no substrato pintado obtiveram-se bons resultados para os ensaios físicos, onde nenhuma das amostras apresentou trincas, deslocamento ou fissuras. Além disso, ficou comprovada que a adição da argila S-MMT, na quantidade de 8% em massa, não prejudicou a coesão da resina e sua adesão ao substrato.

Para a proteção à corrosão não foram obtidos resultados satisfatórios. A amostra com revestimento contendo resina pura (sem S-MMT) obteve melhor resultado de proteção à corrosão. No entanto, devido às outras propriedades obtidas (brilho e resistência mecânica), as tintas nanoestruturadas obtidas podem encontrar aplicação como *top coat*.

#### Agradecimentos

Os autores agradecem a Universidade de Caxias do Sul, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologia (PGEPROTEC) da Universidade de Caxias do Sul, aos órgãos de fomento FAPERGS/CAPES pelo apoio financeiro deste estudo, bem como a empresa Pulverit do Brasil.

#### REFERÊNCIAS

- 1 BAGHERZADEH, M. R.; MOUSAVINEJAD, T. Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na<sup>+</sup>-MMT and Cloisite 30B. *Progress in Organic Coatings*, v. 74, p. 589-595, 2012.

- 2 SHI, X., NGUYEN, T. A., SUO, Z., LIU, Y., AVCI, R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating. *Surface & Coatings Technology*, v. 204, p. 237-245, 2009.
- 3 PIAZZA, D., LORANDI, N. P., PASQUAL, C. I., SCIENZA, L. C., ZATTERA, A. J. Influence of a microcomposite and a nanocomposite on the properties of an epoxy-based powder coating. *Materials Science and Engineering A*, v. 528, p. 6769-6775, 2011.
- 4 BEGHERZADEH, M. R., MAHDAVI, F. Preparation of epoxy-clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating. *Progress in Organic Coatings*, v. 60, p. 117-120, 2007.
- 5 HANG, T. T. X., TRUC, T. A., NAM, T. H., OANH, V. K., JORCIN, J. B., PÉBÈRE, N. Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified Clay. *Surface & Coatings Technology*, v. 201, p. 7408-7415, 2007.
- 6 HUTTUNEN-SAARIVIRTA, E., VAGANOV, G. V., YUDIN, V. E., VUORINEN, J. Characterization and corrosion protection properties of epoxy powder coatings containing nanoclays. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, p. 757-767, 2013.
- 7 PAIVA, L. B. de, MORALES, A. R., DIAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*, v. 54, p. 213-226, 2008.
- 8 LEE, S. M., TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, v. 59-60, p. 84-102, 2012.
- 9 XIE, W.; XIE, R.; PAN, W-P; HUNTER, D.; Koene, B.; TAN, L-S.; VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonite. *Chemical Materials*, v. 14, p. 4837-7845, 2002.
- 10 XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites: Part A*, v. 41, p. 806-819, 2010.
- 11 PIAZZA, D. *Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Resina Epóxi/Montmorillonita (MMT) Aplicados em Tinta em Pó*. 2011. 120 f. Dissertação (Mestrado em Materiais) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.
- 12 PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorillonita Organofílica. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Carlos, v. 16, n. 2, p. 136-140, 2006.
- 13 LAKSHMI, M. S.; NARMADHA, B.; REDDY, B. S. R. Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 201-213, 2008.
- 14 CHOI, Y. Y.; LEE, E. H.; RYU, S. H. Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite. *Polymer Bulletin*, v. 63, p. 47-55, 2009.
- 15 MAFI, R., MIRABEDINI, S. M., NADERI, R., ATTAR, M. M. Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings. *Corrosion Science*, v. 50, p. 3280-3286, 2008.
- 16 GEMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização*, Rio de Janeiro: LTC Editora, 2001.