INTERCORR2008_266

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIÉSTER COM MONTMORILONITA

Eliena J. Birriel[1], Lisete C. Scienza[2], Ademir J. Zattera[3], Débora Secchi Silveira[4]

Abstract

The aim of the present work was to develop nanocomposites of powder paints polyester-base with organic modified montmorilonite (MMT – $(EtOH)_2MlTlN^+$). The nanocomposite processing was carried out in a single screw extruder at 90°C and 200 rpm. The MMT nanocomposites were applied as electrostatic paint on mild steel substrates. The experimental evaluation of the paint films with 0%, 2% and 4% of MMT performance included salt-spray fog chamber tests (ASTM B 117), disbonding test (ASTM D 1654 Method 2), water and synthetic seawater immersion tests (ASTM D 870) and moisture chamber tests (ASTM D 2247). Previous salt spray test showed electrolyte penetration under coating resulting paint film delamination at about 16,65 mm, 28,25 mm and 20,65 mm, for nanocomposites with, respectively. During the synthetic seawater immersion tests, coating discoloring was verified for samples with 0% and 2% of MMT. No modifications in the paint films were observed for samples with 4% of MMT in synthetic seawater and for all samples in water immersion tests and moisture chamber tests.

Keys words: nanocomposites, polyester, montmorilonite, powder paints, mild steel.

Resumo

Neste trabalho desenvolveu-se um estudo com o objetivo de preparar nanocompósitos de poliéster com montmorilonita modificada organicamente (MMT-$(EtOH)_2M1T1N^+$) para a formulação de tintas em pó e após caracterizar este revestimento em relação ao seu desempenho quanto à resistência a corrosão. O processamento do nanocompósito foi realizado em extrusora monorrosca a uma temperatura de 90 °C e 200 rpm.
O nanocompósito obtido foi aplicado sob forma de pintura eletrostática em substrato de aço carbono. Com amostras contendo 0, 2 e 4% de MMT, realizaram-se os seguintes ensaios: névoa salina (ASTM B 117), desplacamento (ASTM D 1654 Método 2), imersão em água do mar sintética e imersão em água deionizada (ASTM D 870) e câmara úmida (ASTM D 2247). Ensaios preliminares das amostras submetidas à câmara de névoa salina tiveram penetração de

[1] Profª. Drª. Universidade de Caxias do Sul - UCS
[2] Profª. Drª. Universidade de Caxias do Sul - UCS
[3] Prof. Dr. Universidade de Caxias do Sul – UCS
[4] Acad. Do curso de Eng. Química Universidade de Caxias do Sul - UCS

névoa no revestimento e apresentaram desplacamento. Durante o ensaio de imersão em água do mar sintética, percebeu-se desmerecimento nas amostras com 0 e 2% de MMT. Para as amostras com 4% de argila imersas em água do mar sintética e para todas as amostras ensaiadas em imersão em água deionizada não foram observadas alterações. Resultado semelhante foi obtido no ensaio de câmara úmida, no qual as amostras apresentaram boa resistência.

Palavras chaves: nanocompósitos, poliéster, montmorilonita, tintas em pó, aço carbono.

Introdução

A adição de cerâmicas na forma de nanopartículas em revestimentos poliméricos orgânicos tem conduzido à obtenção de filmes com características superiores aos revestimentos orgânicos convencionais. Essas características são particularmente vantajosas no caso de revestimentos protetores à corrosão em forma de tintas, aplicadas em superfícies de metais oxidáveis, tais como aço carbono e alumínio. A formulação desse tipo de revestimento está relacionada ao uso de tecnologias mais limpas, uma vez que em tintas em pó não há a presença de solventes.

Estado da Arte

Nanocompósitos poliméricos são definidos como uma classe de materiais poliméricos reforçados com cargas inorgânicas onde, pelo menos uma das dimensões da carga, está em uma dimensão nanométrica [1-4]. Em geral, para uma boa melhoria de propriedades mecânicas e de barreira, a argila montmorilonita (MMT) é uma boa opção, já que seu formato de grande área superficial e de baixa espessura permite uma boa interação com o polímero. Dependendo da natureza dos compostos utilizados, (silicato, cátion orgânico e matriz polimérica) e do método de preparação, podem ser obtidos três tipos de compostos provenientes da mistura de argila com polímeros: compósitos convencionais, nanocompósitos do tipo intercalado e do tipo esfoliado.

Em relação ao método de preparação destes nanocompósitos, algumas estratégias têm sido utilizadas para a preparação de nanocompósitos poliméricos com argilas, como esfoliação-adsorção, intercalação por polimerização *in-situ* ou intercalação no estado fundido. A técnica de intercalação no estado fundido tem sido preferida devido às inúmeras vantagens como ausência de solventes, capacidade de produção elevada, etc. No entanto, a formação de nanocompósitos poliméricos com estruturas intercaladas e/ou esfoliadas através deste método requer um controle apurado da química dos componentes e das condições de processamento. Nestes nanocompósitos, aumentos substanciais das propriedades mecânicas, de barreira e térmicas dos polímeros são conseguidos com a incorporação de apenas 5% em massa de argila.

Silicatos modificados organicamente são materiais híbridos de natureza orgânica-inorgânica que são formados pela hidrólise e posterior condensação dos silanos modificados organicamente pelo método sol-gel [14,15]. Este novo material formado providencia uma boa proteção ao substrato e uma boa resistência à corrosão, porque combinam características mecânicas e químicas, incluindo cadeias orgânicas e inorgânicas, produzindo filmes mais duráveis, resistentes aos riscos e arranhões, com melhor aderência ao substrato, flexibilidade e compatibilidade com polímeros orgânicos de sistemas de pinturas. O trabalho de um silano em um sistema organico-inorgânico é providenciar uma incrementação nas propriedades de densidade e adesão do polímero ao substrato [16]. Os resultados indicam que o conteúdo orgânico tem um dramático efeito na resistência à corrosão com filmes contendo silanos. Para que não hajam falhas em filmes de amostras submentidas a ensaios de resistência a corrosão

(como o salt-spray), deve-se produzir filmes com maior densidade, impermeabilidade e inibidor do transportador de corrosão [17]. A adição de silanos nas tintas providencia uma superfície mais resistente, beneficiando a proteção ao desgaste do filme e a penetração de umidade através do filme [13].

Neste trabalho foi realizada uma avaliação do comportamento da montmorilonita (MMT), em diferentes composições, como agente reforçante da matriz de Poliéster para a obtenção de tintas em pó com uma melhoria significativa em propriedades mecânicas e de barreira, como a proteção à corrosão.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

A Resina Poliéster utilizada foi fornecida Sherwin-Williams do Brasil Indústria e Comércio Ltda.

A montmorilonita (MMT) modificada organicamente (MMT-$(EtOH)_2M_1T_1N^+$) com concentração do modificador orgânico = 90 mequiv/100g foi adquirida da empresa Southern Clay Products.

Métodos

A tinta foi aplicada com uma pistola eletrostática em substratos de aço carbono 1020, na forma de chapas com dimensões aproximadas de 95x145 mm. As amostras foram submetidas a uma limpeza por esfregamento com gaze embebida no solvente orgânico metil-etil-cetona antes da aplicação da tinta.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Obtenção da Tinta em Pó

Para a obtenção dos nanocompósitos foi necessário fazer o processamento da resina poliéster com a argila (MMT). Três formulações de nanocompósitos foram realizadas, sendo apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1: Composição das Tintas.

Produto	Amostra A	Amostra B	Amostra C
Resina Poliéster	1832,2 g	1798,4 g	1758,8 g
PT 100	138 g	135,2 g	132,4 g
Alastrante	10 g	10 g	10 g
Benzoína	5 g	5 g	5 g
MMT	0 g	39,4 g	78,8 g
% ponderal de MMT	0 %	2 %	4 %

Para o processamento dos nanocompósitos, foi utilizada uma extrusora monorrosca de laboratório, sob a temperatura de 90 ºC e uma rotação de 200 rpm. Com os nanocompósitos

extrusados, fez-se um cisalhamento manual obtendo-se *chips* que foram, posteriormente, cominuídos em um moinho de martelos.
O pó obtido na moagem foi peneirado manualmente, sendo as partículas mais finas (com tamanho aproximado de 17 m) separadas para serem aplicadas. A aplicação das tintas no substrato ferroso foi feita através de pintura eletrostática em uma cabine de pintura. Após, os corpos de prova foram colocadas em estufa a 200 ºC durante 10 minutos para que houvesse a cura da tinta.
Com os corpos de prova pintados, realizaram-se medidas de espessura de camada pelo método magnético (ASTM D7091) com medidor de espessura Elcometer para substratos ferrosos. Foram lidos cinco pontos em cada amostra, sendo os valores apresentados no Quadro 2 consistem na média de três valores lidos em cada ponto.

Quadro 2. Espessura das camadas de tinta

Amostra	Espessura Média (m)	Desvio Padrão
A	75,8	1,876
B	70,4	1,527
C	78,3	1,389

Ensaios de Desempenho à Corrosão

Ensaio de Imersão em Água do Mar Sintética e em Água Deionizada

O Quadro 3 apresenta a composição da água do mar sintética, sendo que todos os reagente utilizados eram de pureza analítica (PA).

As amostras tiveram as bordas protegidas com borracha de silicone neutra e uma incisão vertical foi efetuada com um instrumento cortante. Cada amostra, representada por dois corpos-de-prova, foi colocada em um béquer contendo 600 mL de solução.

As amostras foram colocadas no interior de um banho termostático, como mostra a Figura 1, da marca Quimis modelo Q215M2, na temperatura de 38 ºC, durante 720 horas. A avaliação visual das amostras foi realizada periodicamente.

Para ambos os testes, duas amostras de cada composição da tinta foram utilizadas, sendo codificadas por: A5 e A6, B5 E B6, C5 E C6 para imersão me água do mar sintética e, A7 e A8, B7 e B8, C7 e C8 para imersão em água deionizada.

Os ensaios de imersão em água deionizada seguiram a norma ASTM D870.

Quadro 3: Composição da Água do Mar Sintética

Reagente	Quantidade (g para 2L de solução)
$NaHCO_3$	0,398
Na_2SO_4	7,622
NaCl	46,432
$MgCl_2.6\ H_2O$	21,130
$CaCl_2.2\ H_2O$	2,924
KCl	1,410

K_2HPO_4	0,005
$Na_2B_4O_7.10\ H_2O$	0,130

Figura 1. Disposição das amostras durante os testes de imersão.

Ensaio em câmara de névoa salina (Salt-spray)

Para a realização do teste em câmara de salt spray, duas amostras de cada composição da tinta foram testadas, sendo codificadas por: A1 e A3, B1 e B2, C1 e C2. A câmara usada era o modelo USC-01/2004 da Bass Equipamentos. O ensaio foi conduzido conforme a Norma ASTM B117. Uma incisão em X foi realizada no revestimento de tinta de cada amostra e as bordas e furos foram protegidos com borracha de silicone neutra. As amostras foram posicionadas em suportes com ângulo de 15º com a vertical e foram submetidas à exposição por 504 horas.

Ensaio em câmara de umidade saturada

Assim como os ensaios anteriores, duas amostras de cada composição foram submetidos ao teste em câmara de umidade da marca Bass Equipamentos, modelo UK-D6-01/2001 (Figura 4), codificadas por: A3 e A4, B3 e B4, C3 e C4. O ensaio foi conduzido conforme a norma ASTM D 2247, na temperatura de 38 1 ºC e umidade relativa de 100 %, durante 720 horas.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

No ensaio de imersão em água deionizada não foi observado visualmente alteração no revestimento. No entanto, no ensaio em água do mar sintética, das seis amostras testadas, apenas duas (A6 e B5) apresentaram corrosão vermelha e penetração por debaixo do filme.
Ensaios preliminares das amostras submetidas à câmara de névoa salina tiveram penetração de névoa no revestimento e apresentaram um desplacamento de aproximadamente 16,65 mm para as amostras sem argila, 28,5 mm para as amostras contendo 2% de MMT e 20,65 mm para as amostras com 4% de MMT.
Quanto ao ensaio de umidade saturada, as amostras apresentaram início de empolamento somente após 720 horas de exposição.
Dos ensaios realizados pode-se observar que as amostras apresentaram um bom desempenho nos meios sem cloreto. Nos testes de imersão em água do mar sintética, por ser um meio bastante agressivo (quantidade de Cl^-), é de se esperar que provoque alterações no revestimento, como foi observado em algumas amostras.

Os resultados dos ensaios de salt spray mostraram que as amostras sem argila apresentaram o menor desplacamento em comparação as amostras com 2 e 4%. Estes resultados podem ocorrer devido as seguintes observações:

- a argila absorve umidade, o que pode facilitar a ruptura do filme orgânico e na presença de Cl^- acelerar a corrosão;
- devido a morfologia da MMT que se apresenta em forma de alta área superficial e baixa espessura, o que pode dificultar a aderência do revestimento ao substrato metálico em alguns pontos, principalmente foi observado este comportamento próximo a incisão.

Conclusões

A partir dos resultados dos ensaios de corrosão acelerados pode-se concluir que:

- em contato com meios de baixa agressividade (água deionizada e câmara de umidade) o revestimento com e sem MMT apresentou um bom desempenho.
- Em meios salinos o resultado do revestimento com MMT apresentou desempenho inferior às composições sem MMT, o que pode ser atribuído a morfologia da argila aliado a presença do íon cloreto que acelera o processo de corrosão.

Referências bibliográficas

[1] Thostenson, E.T.; Li, C.; Chou, T.-W. *Nanocomposites in context.* **Composites Science and Technology**, v.65, p.491-516, **2005**.

[2] Jordan, J.; Jacob, K.I.; Tannenbaum, R.; Sharaf, M.A.; Jasiuk, I. *Experimental trends in polymer nanocomposites - a review.* **Materials Science and Engineering A**, v.393, p.1-11, **2005**.

[3] Ray, S.S.; Okamoto, M. *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing.* **Progress in Polymer Science**, v.28(11), p.1539-1641, **2003**.

[4] Alexandre, M.; Dubois, P. *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials.* **Materials Science and Engineering**, v.28, p.1-63, **2000**.

[5] Kong, D.; Park, C.E. *Real Time Exfoliation Behavior of Clay Layers in Epoxy-Clay Nanocomposites.* **Chemistry of Materials**, v.15, p.419-424, **2003**.

[6] Triantafillidis, C.S.; LeBaron, P.C.; Pinnavaia, T.J. *Homostructured Mixed Inorganic-Organic Ion Clays: A New Approach to Epoxy Polymer-Exfoliated Clay Nanocomposites with a Reduced Organic Modifier Content.* **Chemistry of Materials**, v.14, p.4088-4095, **2002**.

[7] Burgentzlé, D.; Duchet, J.; Gérard, J.F.; Jupin, A.; Fillon, B. *Solvent-based nanocomposite coatings.* **Journal of Colloid and Interface Science**, v.278, p.26-39, **2004**.

[8] Usuki, A.; Hasegawa, N.; Kadoura, H.; Okamoto, T. *Three-Dimensional Observation of Structure and Morphology in Nylon-6/Clay Nanocomposite.* **Nano Letters**, v.1(5), p.271-272, **2001**.

[9] Cao, X.; Lee, L.J.; Widya, T.; Macosko, C. *Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties.* **Polymer**, v.46, p.775-783, **2005**.

[10] Ma, J.; Yu, Z.Z.; Zhang, Q.X.; Xie, X.L.; Mai, Y.W.; Luck, I. *A Novel Method for Preparation of Disorderly Exfoliated Epoxy/Clay Nanocomposite.* **Chemistry of Materials**, v.16(5), p.757-759, **2004**.

[11] Park, J.H.; Jana, S.C. *Mechanism of Exfoliation of Nanoclay Particles in Epoxy-Clay Nanocomposites*. **Macromolecules**, v.36, p.2758-2768, **2003**.

[12] Chen, J.S.; Poliks, M.D.; Ober, C.K.; Zhang, Y.; Giannelis, E.P. *Study of the interlayer expansion mechanism and thermal–mechanical properties of surface-initiated epoxy nanocomposites.* **Polymer**, v.43, p.4895-4904, **2002**.

[13] W.J. Ooj, D. Q. Zhu, G. Prasad, S. Jayaseelan, Y. Fu, N. Teredesai, *Surf. Eng.* v.16 p.5, **2000**

[14] R.L. Parkhill, E.T. Knobbe, M.S Doneley, *Prog. Org. Coat.* v 41, p.261, **2001**

[15] R. Kasemann, H. Schimidt, *First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials*, p. 171, **1993**.

[16] L. Chu. M. W. Daniels, L.F. Francis, *Chemical Materials*, v.9, p. 2577, **1997.**

[17] T. L. Metroke, O. Kachurina, E. T. Knobbe, *Prog. Org. Coat.*, v. 44, p. 295, **2002.**

Agradecimentos

A Universidade de Caxias do Sul, ao Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul e a Tecnóloga em Polímeros Débora Albino da Empresa Sherwim-Willams.