

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação das propriedades mecânicas e de proteção à corrosão de um revestimento base poliéster contendo montmorilonita funcionalizada com silano

Paula T. Bertuoli^a, Veronica P. Frizzo^b, Lisete C. Scienza^c, Ademir J. Zattera^d

Abstract

In the present study the effect of addition of different concentrations (2 wt%, 4 wt% and 8 wt%) the organophilic clay montmorillonite (MMT) Cloisite® 15A modified with 3-aminopropyltriethoxysilane (S-MMT15A) a commercial polyester based powder coating was evaluated. For comparison, tests were also performed with the addition of a conventional mineral filler (BaSO₄). Painted carbon steel panels were subjected to the tests of adhesion, impact and flexibility in conic mandrel and the corrosion protection was evaluated by monitoring the open circuit potential (OCP) in 3.5 % NaCl solution. Although there was no loss of adhesion to the substrate, the addition of S-MMT15A clay caused loss of mechanical properties, since all coatings showed cracks and displacement when subjected to impact. The coating containing 8 wt% of S-MMT15A was able to provide protection for longer periods of immersion in saline solution, which was obtained by the conventional mineral filler at a lower concentration (4% (m/m)), suggesting that the processing employed did not allow the dispersion of clay as nanoparticles and it did not provide a nanostructured coating.

Keywords: Powder coating, montmorillonite, silane, corrosion.

Resumo

No presente trabalho foi avaliado o efeito da adição de diferentes concentrações (2%, 4% e 8% (m/m)) da argila montmorilonita (MMT) organofílica Cloisite®15A modificada com aminopropiltriétoxisilano (S-MMT_{15A}) numa formulação comercial de tinta em pó base poliéster. Para efeito comparativo, testes também foram conduzidos com a adição de uma carga mineral convencional (BaSO₄). Painéis de aço carbono pintados foram submetidos aos ensaios de aderência, impacto e flexibilidade em mandril cônico e a proteção à corrosão foi avaliada através do monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) em solução de NaCl 3,5%. Embora não tenha havido perda de aderência ao substrato, a adição da argila S-MMT_{15A} ocasionou perda das propriedades mecânicas, já que todas as amostras apresentaram fissuras e deslocamento do revestimento quando submetido ao impacto. Apenas o revestimento contendo 8% S-MMT_{15A} foi capaz de providenciar proteção por longos períodos

^a Mestranda, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias – Universidade de Caxias do Sul

^b Graduanda em Engenharia Química, Universidade de Caxias do Sul

^c PhD, Professora – Universidade de Caxias do Sul

^d Doutor, Professor – Universidade de Caxias do Sul

de tempo de imersão em solução salina, o que foi obtido com a carga mineral convencional em uma concentração inferior (4% (m/m)), sugerindo que o processamento empregado não possibilitou a dispersão da argila na forma de nanopartículas, não providenciando a obtenção de um revestimento nanoestruturado.

Palavras-chave: Tinta em pó, montmorilonita, silano, corrosão.

Introdução

Dentre os métodos aplicados para a proteção à corrosão de substratos metálicos o uso de revestimentos orgânicos é o método mais utilizado. No entanto, dependendo da espessura e características do revestimento, substrato e da interface metal/revestimento, estes revestimentos podem apresentar permeabilidade à água, íons e oxigênio (1-2). A propriedade de barreira dos revestimentos orgânicos pode ser melhorada com a incorporação de cargas em escala nanométrica, tais como montmorilonitas ou nanotubos de carbono, entre outros.

A presença de nanopartículas em polímeros tem sido considerada para reduzir a permeabilidade de fluidos devido ao efeito “labirinto” (1-6). Para revestimentos protetores à corrosão, como as tintas, isto pode ser de grande interesse por aumentar a resistência à umidade quando peças metálicas são expostas em um ambiente externo.

Muitos pesquisadores têm demonstrado a influência positiva da adição da montmorilonita (MMT) nas propriedades mecânicas e de proteção à corrosão dos revestimentos orgânicos (1-6). Huttunen-Saarivirta (1) observou que o aumento nas propriedades mecânicas e de corrosão devido à elevada razão de aspecto das nanopartículas e do aumento da integridade do revestimento.

O aumento nas propriedades dos materiais contendo a argila MMT ocorre, principalmente, devido à boa dispersão da argila na matriz polimérica e às interações polímero-argila (7-8). Contudo, quando adicionada à matriz polimérica a argila tende a se aglomerar, o que dificulta sua eficiente dispersão na matriz (9). Isso ocorre devido à intensidade das forças iônicas existentes entre as camadas da argila e à energia superficial da argila ser maior que a do polímero, gerando uma interação partícula-partícula (coesão) superior à interação partícula-polímero (adesão) (11-12).

Muitos estudos sugerem que para melhorar a interação polímero-argila é necessário realizar a modificação química da argila (7-8). Recentemente, a funcionalização da superfície da argila com silano têm sido empregada na modificação de argilas para aplicação em nanocompósitos (13-16). O presente trabalho teve como objetivo avaliar as propriedades mecânicas e de proteção à corrosão de um revestimento nanoestruturado base poliéster contendo diferentes teores da argila organofílica Cloisite®15A funcionalizada com o silano 3-aminopropiltriétoxissilano.

Metodologia

Funcionalização da argila com silano

A argila Cloisite®15A (MMT-15A) foi previamente seca em estufa a 60 °C por 24 h. Foram dissolvidos 10 g de 3-aminopropiltriétoxissilano (γ -APS) em 200 mL de solução hidroalcoólica (75/25 (v/v)) e mantida em agitação magnética por 10 minutos. Em outro recipiente, 10 g de MMT-15A foram dispersas em 300 mL da mesma solução e mantida em agitação magnética até ocorrer a completa dispersão da argila. A solução contendo o silano foi adicionada à suspensão contendo argila e esta foi mantida em agitação magnética por 8 h a 50 °C. A suspensão foi filtrada a vácuo e o produto foi seco em estufa por 24 h a 60 °C. O produto resultante da funcionalização da argila foi designado por S-MMT_{15A}.

Obtenção da tinta em pó poliéster contendo a argila S-MMT

A formulação usada foi a de um verniz comercial em pó base poliéster (com resina poliéster carboxifuncional Reichhold) contendo 2, 4 e 8% de S-MMT_{15A}, simbolizados por TP/2/SMMT, TP/4/SMMT e TP/8/SMMT, respectivamente e 2, 4 e 8% de BaSO₄ simbolizados por TP/2/BaSO₄, TP/4/BaSO₄ e TP/8/BaSO₄, respectivamente.

A argila S-MMT foi seca em estufa por 8 h a 60 °C antes de ser incorporada aos demais constituintes da tinta em pó. Os componentes foram misturados manualmente e posteriormente processados em uma extrusora duplarrosca co-rotante (MH Equipamentos Ltda, modelo MH-COR LAB, L/D 32, diâmetro da rosca de 20 mm) com uma velocidade de 200 rpm e temperatura de processamento de 120 °C. O produto resultante da extrusão foi manualmente nivelado e granulado na forma de *chips*. Os *chips* foram moídos em um moedor de facas Cadence e peneirados em peneira 200 # (abertura de 75 μ m).

Caracterização

As tintas em pó aplicadas sobre o aço carbono foram caracterizadas pelas técnicas de aderência, utilizando o método B da norma ASTM D3359 (17); flexibilidade pelo método do mandril cônico, seguindo a norma ASTM D522 (18), empregando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Gardner; resistência ao impacto conforme norma ASTM D2794 (19), utilizando o equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner com força de impacto de 50 kg.cm.

O potencial de circuito aberto (OCP) foi avaliado pela exposição de 4 cm² da amostra em 90 mL de solução de NaCl 3,5% (m/v) durante 70 dias. As medidas de OCP foram realizadas utilizando um sistema de dois eletrodos: o eletrodo de trabalho (amostra) e o eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado com KCl - ECS), sendo as medidas realizadas com o auxílio de um multímetro Minipa. O ensaio foi conduzido em triplicata.

Resultados e discussão

Os revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da S-MMT_{15A} ou do BaSO₄ aplicados sobre o aço carbono apresentaram boa aderência ao substrato, não sendo observado nenhum deslocamento do revestimento que foram classificados, segundo a norma ASTM D3359, como 5B (0% deslocamento). Através do teste de aderência observou-se que a

adição de diferentes teores e tipos de cargas não influenciaram na interação entre o revestimento e o substrato. Resultados semelhantes foram observados por Bagherzadeh e Mousavinejad (2) e Piazza et al. (4).

A Figura 1 apresenta os painéis de aço carbono revestidos após o ensaio de flexibilidade. Não foram constatadas fissuras ou deslocamentos na região analisada, indicando que a presença da argila não ocasionou aumento de rigidez no revestimento base poliéster, ao contrário do que foi constatado por Piazza (20) ao adicionar MMT em uma tinta base epóxi.

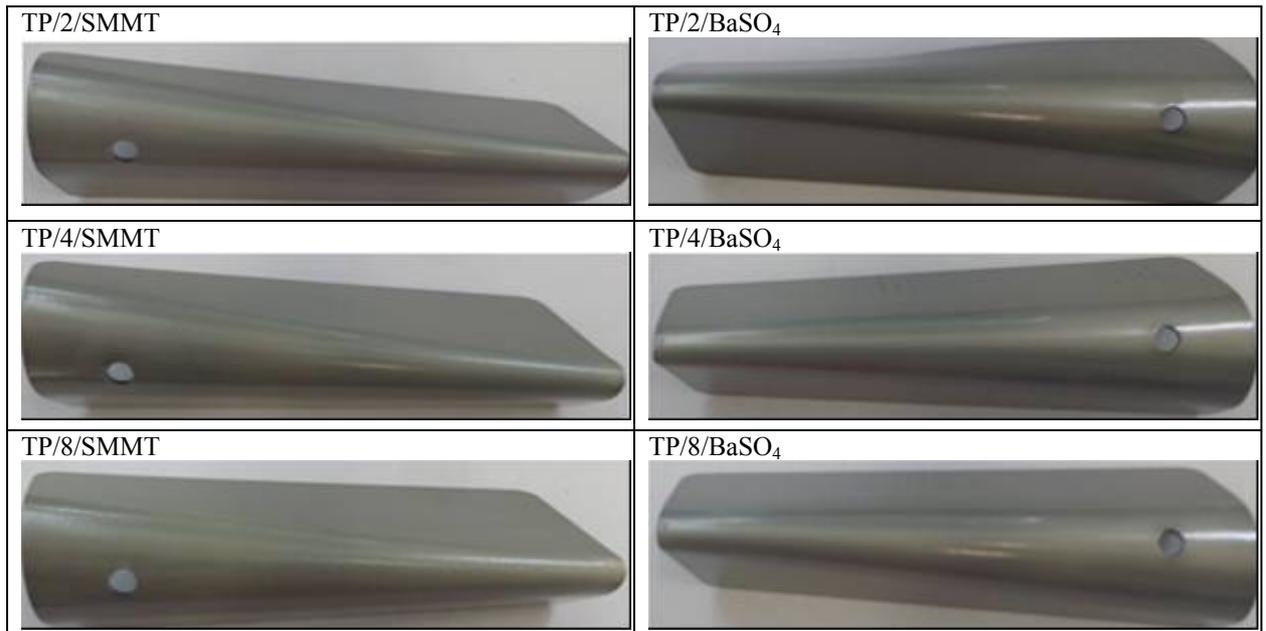


Figura 1 – Aspecto dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da S-MMT ou BaSO₄ aplicados sobre o aço carbono após o teste de flexibilidade em mandril cônico.

A Figura 2 apresenta o aspecto dos revestimentos submetidos ao teste de resistência ao impacto.

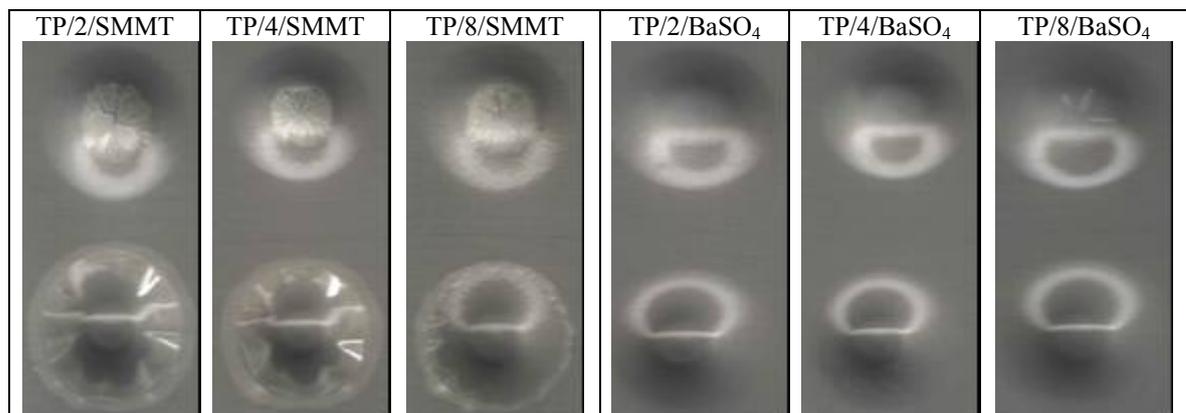


Figura 2 – Aspecto dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da S-MMT ou BaSO₄ aplicados sobre o aço carbono após o teste de resistência ao impacto.

Com base na análise visual das amostras observou-se que os revestimentos TP/2/BaSO₄ e TP/4/BaSO₄ não apresentaram nenhuma fissura ou deslocamento, o revestimento TP/8/BaSO₄ apresentou pequenas trincas quando submetido ao impacto reverso. A adição da argila S-MMT_{15A} ocasionou uma redução na resistência ao impacto do revestimento uma vez que os revestimentos contendo a argila apresentaram deslocamento tanto no impacto direto quanto no reverso. O efeito negativo da adição da argila pode estar relacionado à baixa dispersão da argila na matriz polimérica e ao aumento da rigidez do revestimento (20). Para Mirabedini e Kiamanesh (21), a presença de partículas no revestimento reduz a dissipação da energia, após a aplicação de uma força externa, provocando a fratura do revestimento, o que corrobora com o que foi observado neste estudo. O fato da presença da argila não ter alterado a flexibilidade do revestimento mas reduzido a resistência ao impacto pode estar relacionado à forma como estes ensaios são executados. Quando a amostra é deformada lentamente (ensaio de flexão) as moléculas do polímero têm tempo suficiente para se ajustarem à deformação, o que não ocorre sob a incidência de uma deformação instantânea, como a que ocorre sob o impacto de uma carga de 50 Kg.

O potencial de circuito aberto (OCP) dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila S-MMT_{15A} ou BaSO₄ aplicados sobre o aço carbono foi avaliado em uma solução 3,5 % (m/v) de NaCl. As variações do OCP com o tempo estão mostradas na Figura 3. Para os revestimentos contendo a argila observou-se que a incorporação de 2% e 4% da S-MMT_{15A} ocasionou uma queda do OCP após 50 dias e 20 dias de imersão, respectivamente. Contudo, a TP/8/SMMT apresentou OCP próximo a 0 mV(ECS) durante toda a avaliação, de forma análoga aos revestimentos contendo 4% e 8% de BaSO₄. Isto comprova que há uma concentração mínima da carga adicionada para providenciar um efeito barreira efetivo.

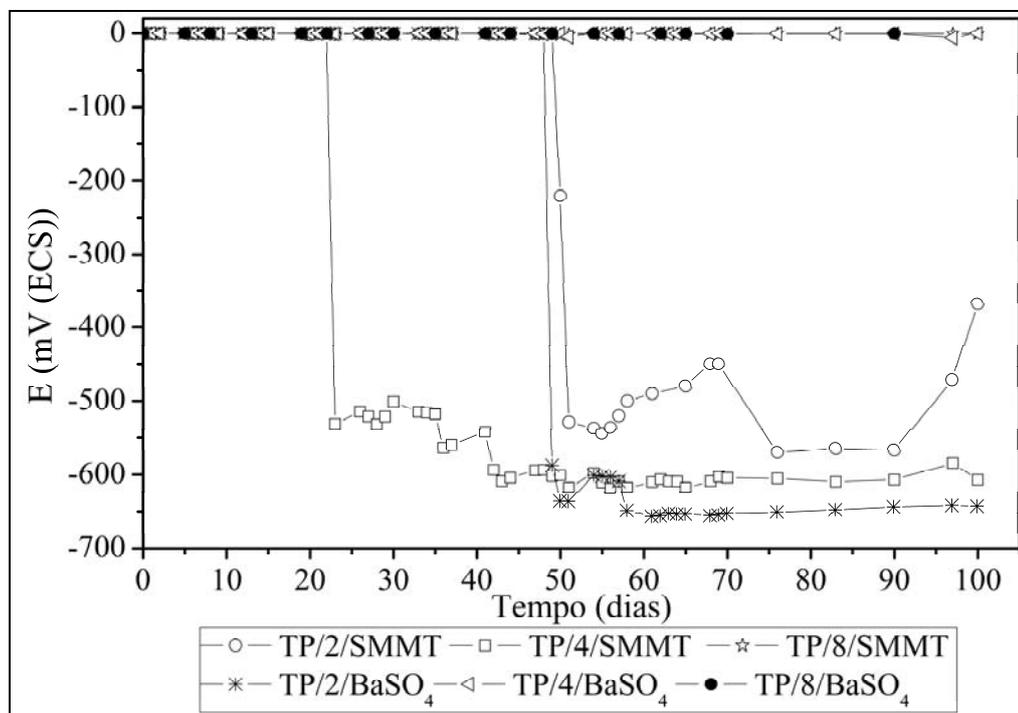


Figura 3 – Variação do OCP com o tempo de imersão em NaCl 3,5% (m/v) dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila S-MMT_{15A} ou BaSO₄ aplicados sobre o aço carbono

Para Bagherzadeh e Mousavinejad (2) a natureza hidrofílica da argila leva a um aumento na absorção e difusão da água, resultando em defeitos que comprometem o efeito de proteção à corrosão. Segundo Huttunen-Saarivirta et al. (1), a formação de aglomerados de argila é um fator crítico, que pode comprometer o desempenho de revestimentos nanoestruturados. O fato de uma carga convencional, como o BaSO₄, ter providenciado proteção em concentração inferior (4% (m/m)) que a MMT (8% (m/m)) sugere que as nanopartículas de argilas encontra-se aglomeradas no revestimento, formando um microcompósito, não providenciando o efeito “labirinto” previsto para um revestimento nanoestruturado.

Conclusões

O efeito da incorporação de diferentes teores (2%, 4% e 8% (m/m)) da argila S-MMT_{15A} na tinta em pó base poliéster foi avaliado. Todos os revestimentos apresentaram boa aderência ao substrato. Contudo, a adição da argila S-MMT_{15A} ocasionou perda da propriedade de resistência ao impacto.

A adição de MMT funcionalizada com silano em concentrações inferiores a 8% (m/m) não providenciou efeito barreira no revestimento por longos períodos de imersão em solução salina, o que foi conseguido com uma carga convencional (BaSO₄) com a concentração de 4% (m/m), sugerindo que o procedimento empregado não permitiu a dispersão da MMT na forma de nanopartículas, ou seja, não providenciou a obtenção de um revestimento nanoestruturado.

Referências bibliográficas

- (1) HUTTUNEN-SAARIVITA, E.; VAGANO, 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, April 2013.
- (2) BAGHERZADEH, M. R.; MOUSAVINEJAD, T. Preparation and investigation of anticorrosion properties of the water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na⁺-MMT and Cloisite 30B. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 589-595, July 2012 .
- (3) 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, October 2009.
- (4) 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, August 2011.
- (5) BAGHERZADEH, 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, September 2007.
- (6) HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; NAM, T. H.; OANH, V. K.; JORCIN, J. B.; PEBERE, N. Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified Clay. **Surface & Coatings Technology**, v. 201, p. 7408-7415, May 2007.
- (7) PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, September 2008.

-
- (9) 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, March 2000.
- (10) LEE, S. M.; TIWARI, D. Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, v. 50-60, p. 84-102, May 2012.
- (11) HETZER, M.; KEE, D. de. Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: A review. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 86, p. 1083-1093, October 2008.
- (12) DUNCAN, T. V. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 363, p. 1-24, 2011.
- (13) MANSOORI, Y.; AKHTARPARAST, A.; ZAMANLOO, M. R.; IMANZADEH, G.; MASOOLEH, T. M. Polymer-montmorillonite nanocomposites: Chemical grafting of polyvinyl acetate onto Cloisite 20A. **Polymer Composites**, v. 46, p. 1844-1853, 2011.
- (14) PISCITELLI, F.; SCAMARDELLA, A. M.; ROMEO, V.; LAVORGNA, M.; BARRA, G.; AMENDOLA, E. Epoxy composites based on amino-silylated MMT: The role of interfaces and clay morphology. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. 616-628, April 2012.
- (15) SILVA, A. A.; DAHMOUCHE, K.; SOARES, B. G. Nanostructure and dynamic mechanical properties of silane-functionalized montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 54, p. 151-158, 2011.
- (16) BRUCE, A. N.; LIEBER, D.; HUA, I.; HOWARTER, J. A. Rational interface design of epoxy-organoclay nanocomposites: Role of structure-property relationship for silane modifiers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 419, p. 73-78, April 2014.
- (17) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for measuring adhesion by tape test. ASTM D 3359. West Conshohocken, USA, 2002.
- (18) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings. ASTM D 522. West Conshohocken, USA, 2008.
- (19) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test methods for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (impact). ASTM D 2794. West Conshohocken, USA, 2004.
- (20) PIAZZA, D. **Obtenção e Caracterização de Nanocompósitos de Resina Epóxi/Montmorilonita (MMT) Aplicados em Tinta em Pó**. 2011. 129 p. Dissertação (Mestrado em Materiais) - Universidade de Caxias do Sul; 2011.
- (21) MIRABEDINI, S. M.; KIAMANESH, A. The effect of micro and nano-sized particles on mechanical and adhesion properties of clear polyester powder coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1625-1632, November 2013.