

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Comportamento à chama e à corrosão do aço AISI 1006 revestido com tinta acrílica contendo montmorilonita e mica moscovita

Gilmar A. Santa Catarina^a, Sandra R. Kunst^b, Diego Piazza^b,
Lisete C. Scienza^c, Ademir J. Zattera^b

Abstract

The corrosion protection is one of its main features of a paint to avoid direct action of aggressive agents to a metal substrate. However, because they are made of polymers, organic coatings can burn. The aim of this study was to evaluate the effect of adding the organically modified montmorillonite clays (MMT), Cloisite 15A (MMT-15A) and 30B (MMT-30B), and moscovite mica as flame retardants in an acrylic-based powder paint. The incorporation of clays in the paint powder at a ratio of 2wt% and 4wt% was in the melting state via extrusion and its application on AISI 1006 carbon steel panels was performed by electrostatic paint. The effect of the incorporation of clays in the mechanical properties, the corrosion protection and in the paint burning resistance was evaluated by testing adherence, flexibility, impact resistance, exposure to salt spray and to a flame. The presence of clay in the paint did not change their adhesion to the substrate, impact resistance and flexural strength but has contributed to an increased corrosion resistance of carbon steel exposed to salt spray in relation to the paint free from these fillers. The best performance in flame resistance was achieved with the addition of moscovite Mica, which also ensured good corrosion protection of the metal substrate without compromising the adhesion and flexibility properties.

Keywords: powder paint, acrylic resin montmorillonite, moscovite mica, flame resistance, corrosion.

Resumo

A proteção à corrosão é uma de suas principais funcionalidades de uma tinta para evitar a ação direta de agentes agressivos a um substrato metálico. Contudo, por serem constituídos por polímeros, os revestimentos orgânicos podem entrar em combustão. O objetivo do presente estudo consistiu em avaliar o efeito da adição de argilas montmorilonita (MMT) organicamente modificadas, Cloisite 15A (MMT-15A) e 30B (MMT-30B), e Mica moscovita como agentes retardadores de chama em uma tinta em pó de base acrílica (TA). A incorporação das argilas na tinta em pó, na proporção de 2 e 4% (m/m), ocorreu no estado fundido via extrusão e sua aplicação nos painéis de aço carbono AISI 1006 foi realizada por pulverização eletrostática. O efeito da incorporação das argilas nas propriedades mecânicas, na proteção à corrosão e na resistência à queima das tintas foi avaliado através de ensaios aderência, flexibilidade, resistência ao impacto, exposição à névoa salina e à chama. A

^a Mestre, Químico

^b Professor(a) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologias – Universidade de Caxias do Sul

^c PHD, Engenheira Química – Departamento de Materiais – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

presença das argilas na tinta não alterou sua aderência ao substrato, sua resistência ao impacto e à flexão, mas contribuiu para obter uma maior resistência à corrosão do aço carbono à névoa salina em relação à tinta isenta destas cargas. O melhor desempenho na resistência à chama foi obtido com a adição de mica moscovita, garantindo também boa proteção à corrosão do substrato metálico sem comprometer as propriedades de aderência e flexibilidade.

Palavras-chave: tinta em pó, resina acrílica, montmorilonita, mica moscovita, resistência à chama, corrosão.

Introdução

As tintas em pó são consideradas um sistema de revestimento que visa atender às exigências do mercado, o que justifica o seu contínuo desenvolvimento e crescente utilização em diversos setores industriais. Embora haja a necessidade de instalações específicas para sua produção e aplicação, seus efeitos poluidores são desprezíveis já que não utilizam solventes em sua composição e são 99% reaproveitáveis, proporcionando um modo econômico na pintura de uma vasta gama de substratos, de diferentes dimensões e formas. Dentre as várias resinas disponíveis para a produção de tinta em pó, as tintas acrílicas (TA) apresentam uma importância modesta no segmento de tintas em pó, mas vem atraindo atenção industrial, pois permitem acabamento de altíssimo brilho, durabilidade e proteção.

Os polímeros, principalmente as tintas, possuem propriedades inferiores quando expostos a uma fonte de calor, pois o início da queima ocorre em temperaturas muito baixas quando comparados com outras classes de materiais. As maneiras de se reduzir a inflamabilidade dos polímeros podem ser agrupadas, de modo geral, nas seguintes categorias: uso de agentes retardantes de chama orgânicos reativos (modificação química dos polímeros), orgânicos não reativos e inorgânicos, bem como, aditivos inseridos nos revestimentos a fim de se obter propriedades antichamas. Exemplos de agentes retardantes de chama inorgânicos são o hidróxido de alumínio hidratado $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou alumina trihidratada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ATH), trióxido de antimônio (Sb_2O_3), hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), boratos e halogenados. A adição de cargas minerais (argilominerais) em polímeros comerciais tem por finalidade a redução de custos e a melhoria nas propriedades de rigidez dos materiais, o que proporciona melhora nas propriedades dos materiais, efeito barreira, resistência ao fogo e à ignição. Quando usadas em escala nanométrica (nanoargilas), se dispersam na resina para formar um filme barreira sobre a superfície metálica dificultando, além do acesso de gases, o ingresso de outras substâncias agressivas ao metal, minimizando o processo corrosivo (1-3).

Argilominerais como a montmorilonita (MMT) e a mica moscovita são materiais muito versáteis, apresentam granulometria extremamente fina (diâmetro abaixo de 2 μm), são atóxicos e de baixo custo. A adição de argilas na matriz polimérica seria uma alternativa na redução da taxa de combustão pela dispersão em sua matriz, atuando através do mecanismo de barreira que, em condições de pirólise, possibilita a formação de uma película que atua como camada de proteção na superfície do polímero, impedindo a entrada de oxigênio e evitando a saída de gases de combustão.

A resina acrílica contendo diferentes teores de nanoargilas adquire características essenciais para a obtenção de um revestimento eficiente, que atua como barreira protetora contra os

agentes corrosivos, além de atuar como um isolante térmico, dificultando a iniciação e propagação de chamas (4, 5).

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho consistiu avaliar o efeito da incorporação de argilominerais como a MMT-15A e MMT-30B e Mica moscovita, nas concentrações de 2 e 4%, visando obtenção de tintas com propriedades antichamas, mantendo ou otimizando as propriedades mecânicas e a resistência à corrosão dos revestimentos, entre outras propriedades.

Metodologia

Foram utilizados como corpos de prova painéis de aço carbono AISI 1006 (0,0566 %C; 0,0124 %Si; 0,3952 %Mn; 0,0112 %P e 0,0091 %S) submetidos previamente à pintura a sequência de tratamento apresentada da Figura 1.

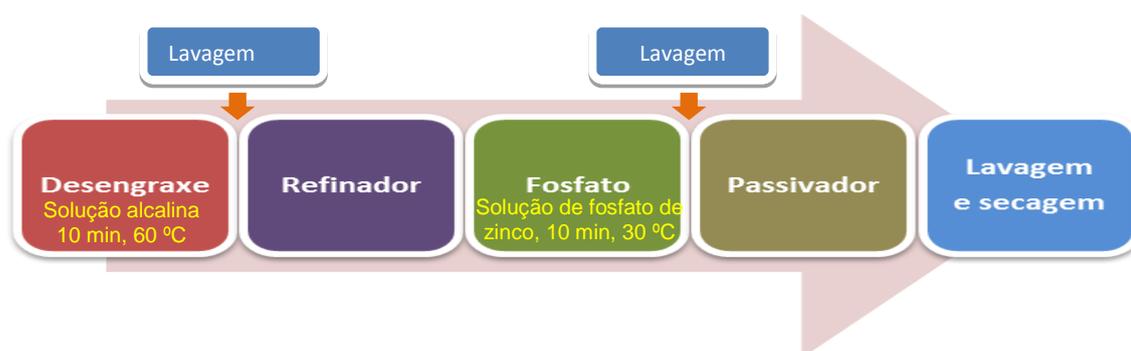


Figura 1 - Síntese do processo de fosfatização em banho de fosfato de zinco.

As argilas MMT modificadas organicamente, com identificação de Cloisite® 15A e 30B foram fornecidas na forma de pó pela empresa Southern Clay Products Inc. A Mica moscovita *in natura* foi fornecida pela empresa Lamil Lage Minérios na forma de pó.

A formulação da tinta em pó acrílica (TA) foi baseada numa tinta acrílica comercial. Aos componentes da tinta em pó foram incorporados 2% e 4% (m/m) de argila MMT e Mica moscovita que tem como objetivo o retardamento de chama. A Tabela 1 apresenta a codificação das tintas em pó acrílicas com diferentes teores de argila MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita.

Tabela 1 - Codificação usada para as tintas

Codificação	Teores das argilas (%)
TA/0	0
TA/2/ MMT-15A	2
TA/2/ MMT -30B	2
TA/2/ Mica moscovita	2
TA/4/ MMT - 15A	4
TA/4/ MMT - 30B	4
TA/4/Mica moscovita	4

As argilas foram previamente secas em estufa por 8 h a 60 °C antes de serem incorporadas às tintas. As etapas do processo de obtenção da TA com MMT e Mica moscovita compreenderam basicamente à pesagem dos componentes da tinta, pré-mistura manual, extrusão (extrusora duplarrosca co-rotante da MH Equipamentos Ltda., modelo MH-COR-LAB,L/D 32, a 200 rpm e temperatura de 110 °C), resfriamento, moagem (moinho de bancada Cadence), peneiramento, aplicação por pulverização eletrostática (pistola tipo corona da marca TCA ECO TECNOAVANCE modelo 301) e cura (em estufa por 20 min a 220 °C). A espessura média final das tintas foi de $60 \pm 10 \mu\text{m}$. Todos os ensaios realizados com os painéis pintados foram conduzidos em triplicadas.

A aderência do revestimento ao substrato metálico foi avaliada seguindo o método B da norma ASTM D3359-09 (fita adesiva), sendo a área avaliada classificada conforme os padrões da norma. O ensaio de flexibilidade dos revestimentos orgânicos foi realizado pelo método do mandril cônico conforme norma ASTM D522-93a, utilizando Gardner Conical Mandril da BYK Gardner. O ensaio de resistência ao impacto foi realizado conforme a norma ASTM D2794-93, empregando um equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner, com a aplicação de uma força de impacto 1 kg de uma altura de 50 cm, analisado visualmente o efeito do impacto direto e reverso no painel pintado.

Os corpos de prova pintados e curados foram submetidos à exposição de névoa salina conforme norma ASTM B117-11 por 1008 h em uma câmara fechada da marca BASS Equipamentos modelo USX-6000/2012. Os corpos de prova tiveram suas bordas protegidas com cera de abelha e uma incisão em forma de X realizada na superfície pintada dos substratos metálicos para observar a migração subcutânea conforme norma ASTM D1654-08. As amostras são fixadas em apoios com ângulos entre 15 a 30° em relação à posição vertical.

O teste de chama foi adaptado das normas DIN 4102/B2 e EN ISO 119225-2. A montagem do sistema de queima seguiu o modelo proposto por Cardelli et al.(6), onde os corpos de prova (placas pintadas) foram montados verticalmente dentro de uma câmara de teste (Figura 2), onde sua borda foi exposta a uma chama de gás GLP com ângulo de 45° perpendicular a amostra e com 40 mm de comprimento de chama durante 60 s. Os resultados da combustão foram constatados pela diferença de perda de massa das amostras antes e após a combustão. Foram analisados o tempo de queima (estabilidade térmica), área danificada e gotejamento.

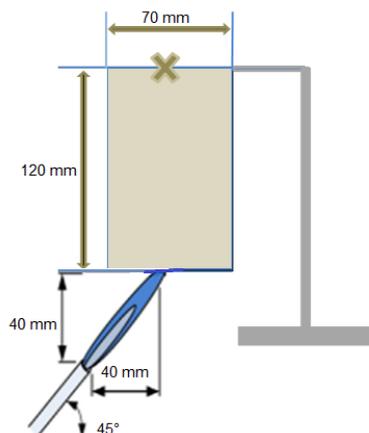


Figura 2. Representação esquemática adaptada do teste de chama

Resultados e discussão

Os resultados do teste de aderência demonstraram a inexistência de grandes áreas deslocadas para todas as tintas, classificando os revestimentos em 3B (<15% de área deslocada) e 5B (<5% de deslocada). Estes resultados evidenciam a formação de revestimentos com elevada resistência mecânica quando relacionados à aderência, fator importante a ser considerado quando se trata de revestimentos protetores. Segundo García et al. (7), as boas propriedades de adesão podem estar associadas às hidroxilas produzidas na reação de cura do material e pela possibilidade de estabelecer ligações de hidrogênio entre o revestimento e o substrato.

Para a TA/0 e para aquelas com Mica moscovita não se observou qualquer deslocamento ou fissuras no ensaio de flexibilidade, demonstrando que a presença da argila não afeta a coesão molecular do revestimento. As amostras com as MMTs apresentaram falhas e inúmeras trincas, sendo que estas ocorreram em maior quantidade para o teor de 4%. O aumento do teor das MMTs propicia a formação de aglomerados que, associados à redução da mobilidade molecular e a estrutura das argilas, deixam os revestimentos mais rígidos, tornando-os suscetíveis à propagação de trincas e fissuras quando tensionados.

A análise dos resultados de resistência à deformação ao impacto demonstrou que a TA/2/MMT-15A e a TA/2/MMT-30B apresentaram grande quantidade de trincas e deslocamentos quando comparadas às demais tintas. A adição de reforços convencionais a polímeros frequentemente aumenta a rigidez do material, mas reduz sua resistência ao impacto. A razão para este comportamento é que o reforço atua como um concentrador de tensões e os defeitos iniciados no entorno do reforço rapidamente geram trincas que causam a fratura ou falha do material. A dispersão do reforço é um fator importante uma vez que aglomerados de argila podem atuar como concentradores de tensão reduzindo a tenacidade do material. O fato da presença da MMT na concentração de 2% ter ocasionado um efeito mais pronunciado deve estar associado à natureza da argila e sua dispersão no revestimento.

A Figura 3 apresenta o aspecto das amostras após 1008 h de exposição ao ensaio de névoa salina. Todas as amostras mostraram a presença abundante e volumosa de produtos de corrosão na incisão. Além disso, com exceção da TA/2/MMT-30B e TA/4/MMT-30B, foi constatada a presença de pontos esbranquiçados nas amostras. Nas amostras TA/2/Mica moscovita e TA/4/MMT-30B foram observados alguns pontos pretos em zonas mais afastadas da incisão. A amostra TA/4/MMT-15A apresentou vários pontos de corrosão e a incidência de bolhas em regiões mais afastadas da incisão. A amostra de TA/2/MMT-30B apresentou empolamento de média densidade grau seis. As amostras TA/2/MMT-30B e TA/4/Mica moscovita apresentaram empolamento pouco denso de grau oito próximos à incisão, não sendo constada a incidências de bolhas ou pontos de corrosão em outras regiões da superfície.

A Tabela 2 apresenta as medidas de deslocamento dos revestimentos após 1008 h de exposição à névoa salina. Verificou-se nas amostras TA/4/MMT-30B e TA/4/Mica moscovita ocorreu deslocamento da película de tinta em torno da incisão, de forma análoga à constatada para TA/0. Fica evidenciado que, além da natureza da argila sua distribuição no revestimento pode impactar nesta propriedade. Se durante a aplicação no substrato ocorrer a concentração de uma maior quantidade de argila na interface metal/revestimento, uma vez ocorrendo o acesso de eletrólito através da incisão, a migração do mesmo nesta interface será facilitada, proporcionando um maior deslocamento de tinta.

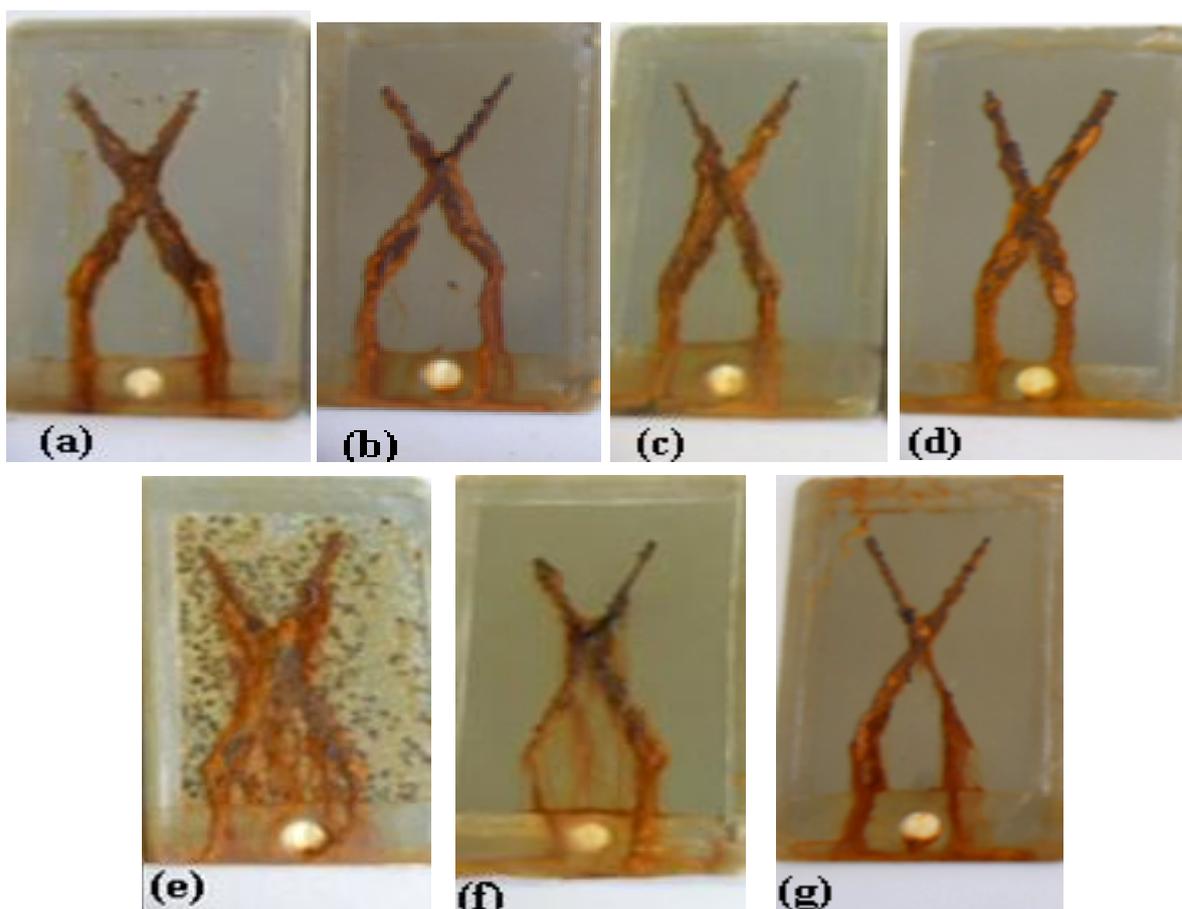


Figura 3. Aspecto das amostras dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó de base acrílica após 1008 h de exposição ao ensaio de névoa salina: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita.

Tabela 2 - Medidas de deslocamento mínimo e máximo dos revestimentos de tinta em pó acrílica após 1008 h de exposição à névoa salina.

Amostra	Deslocamento Mínimo	Deslocamento Máximo
	(mm)	(mm)
TA/0	4,05	5,87
TA/2/MMT-15A	0	0
TA/4/MMT-15A	0	0
TA/2/MMT-30B	0	0
TA/4/MMT-30B	1,51	7,94
TA/2/Mica moscovita	0	0
TA/4/Mica moscovita	1,69	5,46

A Figura 4 apresenta os resultados do teste de chama realizados em chapas de aço pintadas com diferentes teores de MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita. O comportamento antichama observado pela adição de diferentes teores de argila pode ser explicado pela

possibilidade da argila promover a formação de carvão transitório, que começa a degradar-se em temperaturas elevadas (8). O contato entre os silicatos e as macromoléculas do polímero é essencial para o avanço do processo de carbonização pelo desempenho dos microcompósitos, em que a volatilização é ligeiramente atrasada pelo efeito de barreira do retardador de chama (9). Segundo Hull et al. (8) a acumulação de uma camada inerte sobre a superfície do polímero em decomposição protege-o do calor radiante pela formação de uma barreira ao oxigênio, impedindo uma pirólise inflamável (combustão) pela liberação de gases. De forma análoga Wang et al. (10) comenta o fato de a camada de carvão formada a partir da interação sinérgica da resina acrílica com as partículas inorgânicas (nano-SiO₂) bem distribuídas no polímero atua como uma barreira eficaz e pode melhorar a estabilidade térmica na resistência ao fogo.

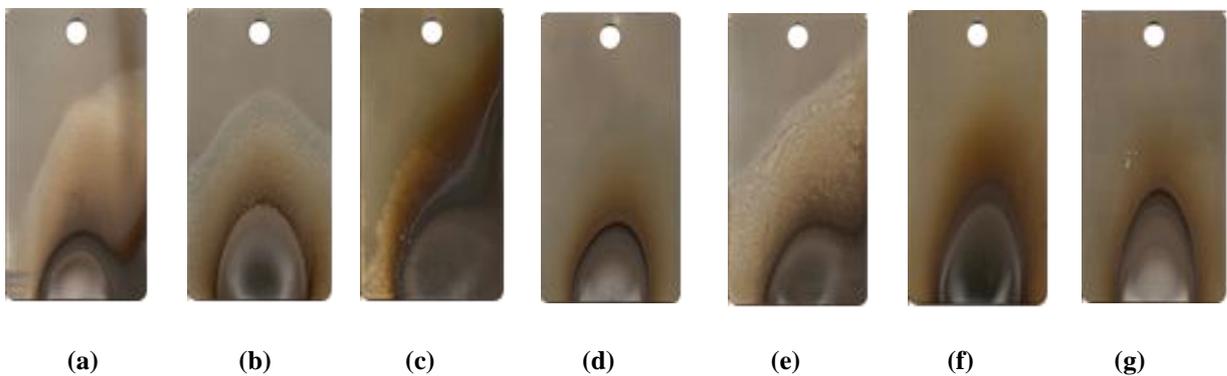


Figura 4 - Aspecto dos painéis de aço pintados contendo diferentes teores de argilas teste de exposição à chama por 60 s: (a) TA/0, (b) TA/2/MMT-15A, (c) TA/2/MMT-30B, (d) TA/2/Mica moscovita, (e) TA/4/MMT-15A, (f) TA/4/MMT-30B e (g) TA/4/Mica moscovita

O efeito obtido com a adição das MMT contradiz ao observado por outros pesquisadores (10), que obtiveram efeito retardante de chama em polímero contendo argilas desta natureza. As tintas com a MMT-30B mostraram menor capacidade de evitar a propagação da chama, embora apresentassem melhor resultado que a TA/0. Contudo, a adição da MMT-15A prejudicou as características antichama da tinta. De acordo com Panchatapa et al. (12), conforme o modificador orgânico da MMT a degradação que ocorre à temperaturas elevadas torna os silicatos mais hidrofílicos e menos compatíveis com a matriz polimérica. Destaca-se, também, que nas formulações não foi observado gotejamento com a variação do tempo de exposição à chama. No entanto, houve ocorrência de chamas (combustão) nas tintas TA/2/MMT-15 A e TA/2/MMT-30B no tempo de 60 s.

As tintas TA/2/Mica e TA/4/Mica demonstraram maior estabilidade térmica em comparação com as tintas com as MMTs e também com a TA/0. Conforme Wang et al. (10), o tempo mais longo de resistência ao fogo dos revestimentos demonstra a melhoria do compósito acrílico com argilas para a proteção contra incêndios. Assim, os resultados comprovaram o efeito da Mica moscovita como retardante de chama nas concentrações estudadas.

Conclusões

O efeito da presença das argilas MMT-15A, MMT-30B e Mica moscovita numa tinta em pó de base acrílica foi avaliado através de ensaios de aderência, flexibilidade, resistência ao impacto, à corrosão em névoa salina e à chama. De uma forma geral, a presença das MMTs teve efeito deletério nas propriedades de flexibilidade e de resistência ao impacto dos revestimentos, enquanto que a Mica moscovita não exerceu efeito significativo nestas propriedades.

Nos ensaios de exposição à névoa salina observou-se que com adição de MMT-15A, MMT-30B ou Mica moscovita na tinta em pó base acrílica resultou em revestimentos com melhores propriedades de corrosão quando comparados a TA/0. O pior resultado na resistência à corrosão foi constatado para a TA/4/MMT-15A, sendo relacionado à natureza, quantidade e dispersão desta argila no revestimento.

Os resultados do teste de exposição à chama comprovaram o efeito da Mica moscovita como retardante de chama, nas concentrações de 2% e 4%. Assim, considerou-se que a adição de 2% (m/m) em uma formulação comercial de tinta acrílica é capaz de proporcionar um revestimento com boas propriedades antichama e de resistência à corrosão, sem comprometer as propriedades de aderência, flexibilidade e resistência ao impacto.

Referências bibliográficas

- (1) NACHIGALL, S. M. B.; MIOTTO, M.; SHENEIDER, E. E.; MAULER, R. S.; FORTE, M. M. C. Macromoleculas coupling agents for flame retardant materials. **European Polymer Journal**, v. 42, p. 990-999, 2006.
- (2) RABELLO M. Aditivacão de polímeros. São Paulo: Ed. Artliber; 2011. p. 115-129.
- (3) NUNES, S. A. Retardantes de chama halogenados e não halogenados aplicados em poliolefinas, 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina.
- (4) JÚNIOR, J. F. Compósitos e nanocompósitos de poliolefinas/argilas com propriedades retardantes de chamas, 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Curso de Pós-graduação em engenharia Química, Universidade federal de Santa Catarina.
- (5) FINA, A.; BOCCHINI, S.; CAMINO, G. Catalytic fire retardant nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1647-1655, 2008.
- (6) CARDELLI, A.; RUGGERI, G.; CALDERISI, M.; LEDNEV, O.; CARDELLI, C.; TOMBARI, E. Effects of poly(dimethylsiloxane) and inorganic fillers in halogen free flame retardant poly(ethylene-co-vinyl acetate) compound: A chemometric approach. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 2536-2544, 2012.
- (7) GARCÍA S. J.; SERRA, A.; SUAY, J. New powder coatings with low curing temperature and enhanced mechanical properties obtained from DGEBA epoxy resins and medium acid

using erbium triflate as curing agent. **Journal of Polymer Science: Part A: polymer chemistry**; v. 45, p. 2316-2327, 2007.

(8) HULL, T. R.; WITKOWSKI, A.; HOLLINGBERY, L. Fire retardant action of mineral fillers. **Polymer Degradation and Stability**. v. 96, p. 1462-1469, 2011.

(9) KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 902-958, 2010.

(10) WANG, Z.; HAN E.; KE, W. Effect of acrylic polymer and nanocomposite with nano-SiO₂ on thermal degradation and fire resistance of APP-DPER-MEL coating. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, p. 1937-1947, 2006.

(11) CHUANG, C. S.; TSAI, K.C. H.; YANG, T. H.; KO, CH.H.; WANG, M. K. Effects of adding organo-clays for acrylic-based intumescent coating on fire-retardancy of painted thin plywood. **Applied Clay Science**, v.53, p. 709-715, 2011.

(12) PANCHATAPA, J.; WILKIE, C. Effects of surfactants on the thermal and fire properties of poly(methyl methacrylate)/clay nanocomposites, **Polymer Degradation and Stability**, v.88, p.401-406, 2005.