



## **Obtenção de tintas em pó: epóxi/montmorilonita e epóxi/sulfato de bário.**

**Natália P. Lorandi<sup>1</sup>, Diego Piazza<sup>2</sup>, Charles Israel Pasqual<sup>2</sup>, Ademir J. Zattera<sup>2</sup>, Lisete C. Scienza<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial/ Universidade de Caxias do Sul  
([nati.lorandi@bol.com.br](mailto:nati.lorandi@bol.com.br), [lcscienz@ucs.br](mailto:lcscienz@ucs.br))

<sup>2</sup>Universidade de Caxias do Sul – UCS/ Laboratório de Polímeros ([piazza@nol.com.br](mailto:piazza@nol.com.br),  
[charlespasqual@hotmail.com](mailto:charlespasqual@hotmail.com), [ajzattera@terra.com.br](mailto:ajzattera@terra.com.br))

### **Resumo**

Na área da nanotecnologia e da nanociência, o desenvolvimento e obtenção de nanocompósitos poliméricos destacam-se pela diversidade de aplicações e significativas melhorias nas propriedades, quando comparados com compósitos convencionais. A incorporação de cargas em revestimentos orgânicos pode proporcionar melhoras em suas propriedades de barreira, térmicas, entre outras, evidenciando o desenvolvimento de um novo segmento na área das tecnologias limpas: os nanocompósitos aplicados a tintas em pó. O presente estudo visa avaliar o desempenho de uma tinta em pó com uma carga convencional (sulfato de bário), e com uma argila montmorilonita (MMT). Duas misturas comerciais de tinta em pó base resina epóxi foram preparadas no estado fundido, com adição de 0, 2 e 4% (p/p) de MMT, e 0, 2 e 4% (p/p) de sulfato de bário. Melhores resultados foram observados para as tintas em pó base epóxi/MMT.

Palavras-chave: Epóxi, Montmorilonita, Sulfato de bário, Tinta em pó.

Área Temática: Tecnologias Limpas.

### **Abstract**

*In nanotechnology and nanoscience the development and obtainment of hybrid (organo-inorganic) nanocompounds have attracted special attention due to the significant properties improvement and the wide diversity of applications compared to conventional composites. The incorporation of charges in organic coatings may provide benefits in its barrier, thermal and others properties, showing the development of a new section in clean technology area: nanocompounds applied in powder coatings. This study aims to evaluate a powder coating performance with a conventional charge (barium sulfate) and with montmorillonite clay (MMT). Two commercial mixes of powder coating based epoxy resin were prepared in the molten, adding 0, 2 and 4% (w/w) of MMT, and 0, 2 and 4% (w/w) of barium sulfate. The best results were observed for epoxy/MMT powder coatings.*

*Key words: Epoxy, Montmorillonite, Barium sulfate, powder coatings.*

*Theme Area: Clean Technology*



## 1 Introdução

Quando expostos ao meio ambiente, muitos metais sofrem corrosão atmosférica através de reações de transferência de cargas, originando deteriorações nas superfícies metálicas. Tal efeito pode causar um grande desperdício de recursos naturais (JANG e KIM, 1999).

Revestimentos orgânicos são utilizados, em geral, para proteger e dar estética à superfície onde são aplicados, sendo amplamente usados para prevenir a corrosão em estruturas metálicas, devido à facilidade de aplicação e custos razoáveis. A eficiência da tinta depende de suas propriedades de barreira e da interface metal/revestimento (aderência) (HANG et al, 2007).

As tintas em pó são consideradas um sistema de revestimento avançado e moderno, que visa atender as exigências do mercado. Embora haja necessidade de instalações específicas, seus efeitos poluidores são desprazíveis, pois ao contrário das tintas líquidas, não utilizam solventes em sua composição, fator de extrema importância em países que possuem restrições quanto à emissão de produtos orgânicos voláteis na atmosfera, além de representar uma solução para o problema de escassez do petróleo. Trata-se de uma tinta economicamente viável, frente à facilidade de aplicação, utilização e armazenamento. Estima-se que, nos sistemas de pintura atuais, o reaproveitamento da tinta em pó que não aderiu aos substratos seja de 98% (DE CAMARGO, 2002; FAZENDA et al. 1995).

Novos materiais de engenharia, os nanocompósitos poliméricos, surgem para suprir as necessidades de melhorias das propriedades em que polímeros puros e compósitos convencionais tornam-se limitados. Esses são definidos como uma classe de materiais poliméricos reforçados com cargas orgânicas e/ou inorgânicas nos quais a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das dimensões em escala nanométrica (0,1 – 100 nm) (HANG et al., 2007; AKBARI e BAGHERI, 2007; CARRASCO e PAGÈS, 2008; CHEN et al, 2003).

A incorporação de argilas em polímeros em pequenas quantidades (1-5%) tem proporcionado melhorias significativas nas propriedades mecânicas, estabilidade térmica e propriedades de barreira nos revestimentos orgânicos, devido à existência de um efeito sinérgico entre os dois materiais (HANG et al, 2007).

A montmorilonita (MMT) é uma nanocarga organicamente modificada com sais quaternários de amônio com estrutura lamelar, que, quando intercalada na matriz epóxi proporciona melhorias em algumas propriedades da tinta, como térmicas e de barreira (HUSSAIN et al, 2007; BARBOSA et al, 2006; DE PAIVA et al, 2006; CHEN et al, 2003).

Estudos relatam a grande eficiência da incorporação de montmorilonita para fabricação de tintas líquidas, evidenciando grande potencial na fabricação de nanocompósitos aplicados a tintas em pó (BAGHERZADEH e MAHDAVI, 2007; KOWALCZYK e SPYCHAJ, 2008).

No presente estudo, MMT organicamente modificada e sulfato de bário, foram incorporados no estado fundido em uma formulação de tinta em pó base epóxi. Análises térmicas e ensaios físicos foram realizados com o propósito de comparar o efeito das cargas nas tintas em pó base epóxi.

## 2 Experimental

### *Materiais*

Os materiais utilizados na obtenção das tintas em pó foram: resina epóxi (Araldite GT 7004 ES) fornecida pela Hunstman; endurecedor para epóxi (Casamid 710 Oiled) fornecido pela Thomas Swan & Co. Ltda.; agente alastrante (Resiflow<sup>TM</sup> PV-60) fornecido pela Estron



Chemical; benzoína fornecida pela Datiquim Produtos Químicos Ltda.; montmorilonita (Cloisite® 30B) fornecida pela Southern Clay Products; e sulfato de bário fornecido pela Química Geral do Nordeste S.A.

Os substratos de aço carbono AISI 1008 (C = 0,065%; Si = 0,028%; Mn = 0,360%; P = 0,002%; e S = 0,009%) foram utilizados na forma de chapas com dimensões de 95 x 145 x 1 mm.

#### *Processamento do nanocompósito*

Utilizou-se uma formulação de um verniz comercial em pó, base epóxi, com adição de 0, 2 e 4% (p/p) de carga convencional (sulfato de bário) e MMT. As tintas foram obtidas através da incorporação no estado fundido, utilizando-se uma extrusora dupla-rosca co-rotante, modelo MH-COR-LAB, L/D 32, diâmetro da rosca 20 mm, da MH Equipamentos Ltda, a uma temperatura de 90°C a uma velocidade de 200 rpm. Após o processamento, obteve-se *chips* nivelados manualmente, posteriormente moídos em um moíno de facas de bancada (Cuisinart DCG 20), e peneirados (200 mesh), obtendo granulometria média de 55,11  $\mu\text{m} \pm 5,08 \mu\text{m}$  para tintas com MMT, e 47,49  $\mu\text{m} \pm 11,64 \mu\text{m}$  para as tintas com sulfato de bário.

As tintas em pó foram identificadas de acordo com a porcentagem de MMT utilizada, e a velocidade de processamento. Ex.: TE/2-30B/200 (TE = tinta epóxi; 2-30B = porcentagem e tipo de carga (2% de MMT Cloisite 30B); 200 = velocidade de processamento).

#### *Análises térmicas*

As tintas na forma de pó foram caracterizadas por: Análise Termogravimétrica (TGA) em um equipamento SHIMADZU TGA-50, em atmosfera de nitrogênio, para a faixa de temperatura de 25 a 500°C, e de 500 a 800°C, em atmosfera artificial de oxigênio; e por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) entre 25°C e 250°C em um equipamento SHIMADZU DSC-50, ambos a uma taxa de 10°C/min, e vazão de 50mL/min de N<sub>2</sub>.

#### *Preparação dos substratos e aplicação da tinta*

Antes da aplicação da tinta, as chapas de aço carbono foram desengraxadas com acetona e passaram por um prévio tratamento de fosfatização (fosfato de zinco) a fim de possibilitar uma maior ancoragem da tinta. Os nanocompósitos foram aplicadas nos substratos por pintura eletrostática, com auxílio de uma pistola tipo sistema tribo-elétrico (TCA ECO TECNOAVANCE) em uma cabine de pintura própria. A cura foi realizada em estufa, a 200°C, durante 10 minutos. A espessura média dos revestimentos obteve o valor de 48,8  $\pm$  12,5  $\mu\text{m}$ .

#### *Ensaio físicos*

A caracterização da tinta na forma de filme deu-se por: Espessura Média dos revestimentos pelo método magnético conforme Norma ASTM D7378-07, utilizando um equipamento ELCOMETER® 345; Aderência conforme método B da Norma ASTM D3359-02; e análise de Brilho em um Medidor de Brilho Zehntener Gloss 60° modelo ZGM 1020, com calibração para ângulo de 60° em 92 unidades de brilho, conforme Norma ASTM D523-80.

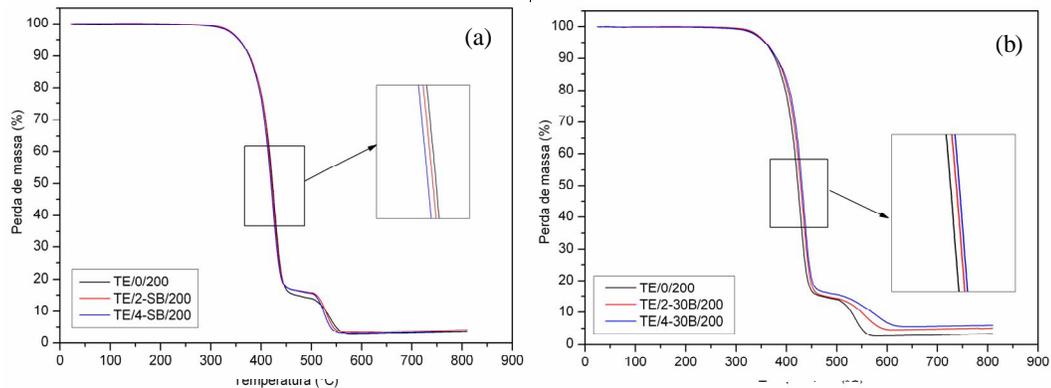
### **3 Resultados e Discussões**

#### *Análise Termogravimétrica (TGA)*

Os termogramas gerados pela Análise Termogravimétrica estão apresentados na Figura 1. Observa-se duas perdas de massa, a primeira associada à atmosfera de N<sub>2</sub>, e à



segunda a atmosfera artificial de O<sub>2</sub>, bem como acentuada perda de massa acima de 300°C para ambas as amostras de tinta.

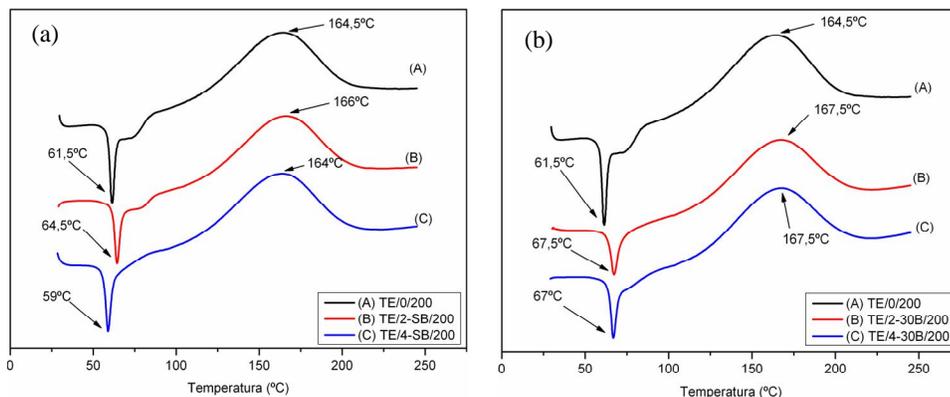


**Figura 1** – Termogramas de tinta em pó base epóxi: (a) com 0, 2 e 4% (p/p) de Sulfato de Bário; e (b) com 0, 2 e 4% (p/p) de MMT.

Aumentos na concentração de sulfato de bário na formulação da tinta em pó, apresentam perda de massa em temperaturas inferiores, gerando redução da estabilidade térmica da tinta. Fato contrário observado para as tintas com MMT. Esses efeitos estão evidenciados nos detalhes da Figura 1. O aumento da estabilidade térmica proporcionada pela adição de MMT, está relacionado com a diminuição de difusão das moléculas de oxigênio para o interior do nanocompósito devido ao efeito de barreira exercido pela argila (BARBOSA et al, 2007; DE PAIVA et al, 2006).

#### *Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)*

As análises de DSC apresentadas na Figura 2 mostram a presença de dois eventos significativos, o primeiro refere-se à temperatura de fusão dos materiais, e o segundo a temperatura de reticulação.



**Figura 2** – Gráficos de DSC de tinta em pó base epóxi: (a) com 0, 2 e 4% (p/p) de Sulfato de Bário; e (b) com 0, 2 e 4% (p/p) de MMT.

Os dados apresentados na Tabela 1 mostram que a adição de 2% e 4% (p/p) de MMT e 2% (p/p) de sulfato de bário, resultaram em aumentos na temperatura de fusão e na temperatura de reticulação. Com a adição de 4% (p/p) de sulfato de bário houve redução nas temperaturas de fusão e reticulação. Observou-se, em ambas as cargas, uma queda na reatividade da resina ( $\Delta H$  de reticulação), gerando diminuição da densidade de ligações cruzadas (GU e LIANG, 2003).

**Tabela 1** – Temperatura de reticulação e  $\Delta H$  de reticulação da tinta em pó base epóxi com diferentes teores de MMT e sulfato de bário.

Amostra	Temperatura de Fusão (°C)	Temperatura de Reticulação (°C)	$\Delta H_{\text{reticulação}}$ (J/g)	$\Delta H_{\text{reticulação}}$ (corrigido) (J/g)
TE/0/200	61,5	164,5	134,8	134,8
TE/2-30B/200	67,5	167,5	102,6	104,7
TE/4-30B/200	67,0	167,5	102,7	106,9
TE/2-SB/200	64,5	166,2	121,4	123,9
TE/4-SB/200	58,9	163,9	121,1	126,2

#### *Espessura média*

Os resultados na medida de espessura da camada dos revestimentos encontram-se na Tabela 2, observa-se que há uma variação de espessura entre as amostras, sendo associada a não uniformidade de aplicação da tinta.

**Tabela 2** – Espessura da camada dos revestimentos de tinta em pó epóxi aplicadas em substrato aço-carbono.

Amostra	Espessura Média ( $\mu\text{m}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{m}$ )
TE/0/200	53,1	1,0
TE/2-30B/200	44,3	1,5
TE/4-30B/200	62,4	1,4
TE/2-SB/200	65,7	1,1
TE/4-SB/200	50,4	1,0

#### *Aderência*

Os resultados da análise de aderência são apresentados na Tabela 3. Observa-se que as amostras com MMT apresentaram melhores resultados em comparação com a carga convencional. Demonstrando que as argilas, de um modo geral, tem melhor interação com a resina epóxi.

**Tabela 4** – Resultado do teste de aderência da tinta em pó base epóxi ao substrato metálico.

Amostra	TE/0/200	TE/2-30B/200	TE/4-30B/200	TE/2-SB/200	TE/4-SB/200
Classificação de Aderência	4B	2B	4B	2B	2B

#### *Análise de Brilho*

Os resultados da análise de brilho estão apresentados na Figura 3, os valores estão em unidades de brilho (UB). Observa-se redução dos valores de brilho com aumento da concentração de MMT, devido ao aumento da rugosidade da superfície gerada pela alta razão de aspecto das argilas. Com adição de sulfato de bário observa-se elevado brilho, atingido valores superiores a 100 UB, mínimo para vernizes de alto brilho (padrões industriais).

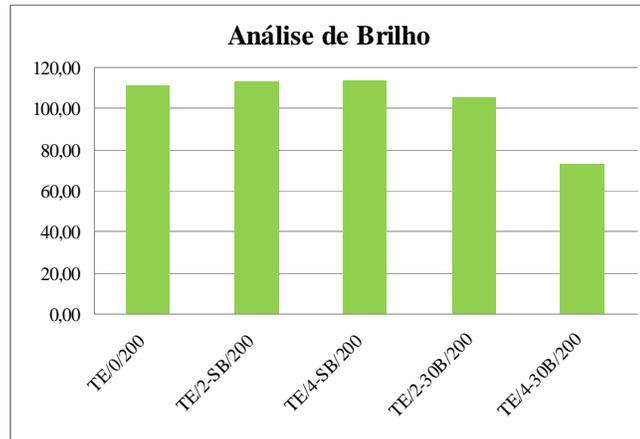


Figura 3 – Análise de brilho de tintas em pó base epóxi com adição de cargas.

#### 4 Conclusões

A obtenção de revestimentos ecologicamente corretos, sem solventes e com adição de MMT, apresentou aumentos na temperatura e tempo de degradação térmica, devido ao aumento da estabilidade térmica conferida pela MMT.

A reatividade da resina foi influenciada com a adição de MMT e sulfato de bário, influenciando na cinética de cura do material.

Melhores propriedades de adesão foram apresentadas pelos revestimentos obtidos com adição de MMT.

As tintas em pó com carga convencional apresentaram melhores propriedades estéticas em comparação com as obtidas com MMT.

#### 5 Agradecimentos

A Universidade de Caxias do Sul, ao Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul, ao Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial da Universidade de Caxias do Sul e a empresa Finantintas S.A. pelo apoio a este estudo.

#### Referências

AKBARI, B.; BAGHERI, R. *Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite*. **European Polymer Journal**, v.43, p.782-788, 2007.

BAGHERZADEH, M. R.; MAHDAVI, F. *Preparation of epoxy-clay nanocomposite an investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating*. **Progress in Organic Coatings**, v.60, p.117-120, 2007.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E.M.; DE MELO, J.A.; ITO, E.N. *Preparação de argilas organofílicas e desenvolvimento de nanocompósitos de polietileno. Parte 2: comportamento de inflamabilidade*. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v.17, p.104-112, 2007.

BARBOSA, R.; ARAÚJO, E.M.; MELO, T.L.A. *Efeitos de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de*



*polietileno de alta densidade. Revista eletrônica de materiais e processos*, v.1.1, p.50-57, 2006. Disponível em <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em 10 de julho de 2009.

CARRASCO, F.; PAGÈS, P. *Thermal degradation and stability os epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature. Polymer degradation and stability*, v. 93, p. 1000-1007, 2008.

CHEN, C.; KHOBAID, M.; CURLISS, D. *Epoxy layered-silicate nanocomposites. Progress in Organic Coatings*, v.47, p.376-383, 2003.

DE CAMARGO, M. *Resinas poliésteres carboxifuncionais para tinta em pó: Caracterização e estudo cinético da reação de cura. Dissertação – Programe de pós-graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais da UFRGS*, 70p, 2002.

DE PAIVA, L.B.; MORALES, A.R.; GUIMARÃES, T.R. *Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organifílica. Polímeros: ciência e tecnologia*, v.16, p. 136-140, 2006.

FAZENDA, J.M.R. et al. *Tintas e vernizes – ciência e tecnologia. ABRAFATI*, 2ª ed, São Paulo, p.1079-1171, 1995.

HANG, T.T.X.; TRUC, T.H.; NAM, V.K.; OANH, J-B; PÉBÈRE, N. *Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay. Surface and Coatings Technology*, v.201, p. 7408-7415, 2007.

HUSSAIN, F.; CHEN, J.; HOJJATI, M. *Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization. Materials Science and Engineering A*, v.445-446, p.467-476, 2007

JANG, J.; KIM, E.K. *Corrosion protection of epoxy-coated steel using different silane coupling agents. Journal of applied polymer science*, v. 71, p. 585-593, 1999.

KOWALCZYK, K.; SPYCHAJ, T. *Epoxy coatings with modified montmorillonites. Progress in organic coatings*, v.63, p.425-429, 2008.