

## PROPRIEDADES DE UMA TINTA EM PÓ BASE EPÓXI COM ADIÇÃO DE MONTMORILONITA MODIFICADA COM CÉRIO

**A. R. D. Beux<sup>1</sup>, D. Piazza<sup>1,2\*</sup>, L. C. Scienza<sup>3</sup>, A. J. Zattera<sup>1</sup>, C. A. Ferreira<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade de Caxias do Sul (UCS)/CCET – Laboratório de Polímeros  
Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130, Bairro Petrópolis, CEP 95070-560, Caxias do Sul – RS, Brasil

Fone/Fax (+55 54) 3218-2100 ([dpiazza1@ucs.br](mailto:dpiazza1@ucs.br)\*)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)/PPGEM – Laboratório de Materiais Poliméricos

<sup>3</sup>Universidade de Caxias do Sul (UCS)/CCET – Laboratório de Proteção Superficial e Corrosão

### RESUMO

*Revestimentos orgânicos são amplamente utilizados para prevenir a corrosão em estruturas metálicas. A incorporação de nanocargas a matriz polimérica, a fim de obter nanocompósitos poliméricos, vem despertando interesse científico e tecnológico, por proporcionar melhorias significativas quando incorporada em materiais poliméricos puros ou em compósitos convencionais. No presente estudo foram desenvolvidas tintas em pó base resina epóxi com adição de diferentes teores (2, 4 e 8 % (p/p)) de argila do tipo montmorilonita Cloisite® 15A modificada com cério, no estado fundido em uma extrusora dupla-rosca co-rotante. As tintas foram caracterizadas por tamanho médio de partícula, tempo de gel (gel-time), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA). Revestimentos com estrutura intercalada foi observada na análise de DRX e corroborada pelo MEV, ao observar aumento da concentração de tactóides um aumento do teor de carga.*

Palavras-chave: cério, epóxi, montmorilonita, nanotecnologia, tinta em pó.

### INTRODUÇÃO

A adição de nanocargas a matriz polimérica vem sendo estudada devido à modificação significativa às propriedades dos materiais. As argilas do tipo montmorilonita (MMT) pertencem ao grupo das esmectitas, esta é formada por uma estrutura em camadas 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas de sílica e uma folha central octaédrica de alumina. A incorporação de MMT modificada está associada à ciência dos materiais, despertando interesse científico e tecnológico, por proporcionar melhorias em materiais poliméricos puros e compósitos convencionais.

A estrutura dos nanocompósitos é preferencialmente caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MET) e difração de raios-x (DRX)<sup>1</sup>, obtendo-se análises qualitativa e quantitativa, respectivamente. De acordo com a literatura, são de interesse científico e tecnológico o estudo das propriedades anticorrosivas e regenerativas dos nanocompósitos. Uma barreira anticorrosiva pode ser formada pelo óxido de cério com efeito prolongado<sup>2,3</sup>. Evidenciando campo promissor para as tintas em pó contendo MMT modificada com sais de terras raras.

No presente estudo, a fim de avaliar o efeito dos sais de terras raras na estrutura da MMT, foram caracterizadas propriedades físicas, térmicas, estruturais e morfológicas da tinta em pó base epóxi com MMT modificada com sais de cério.

## **MATERIAS, MÉTODOS E CARACTERIZAÇÃO**

### Materials

Os materiais utilizados na obtenção das tintas em pó foram: resina comercial epóxi do bisfenol-A (Araldite GT 7004 ES) fornecida pela Hunstman; agente de cura 1-*o*-tolibiguanida derivado da dicianidamida (Casamid 710 Oiled (PR9990)) da Thomas Swan & Co. Ltd.; benzoína (2-hidróxi-1,2-difeniletanona) fornecida pela Datiquim Produtos Químicos Ltda; agente alastrante (Resiflow<sup>TM</sup> PV-60) fornecido pela Estron Chemical Inc; e MMT Cloesite® 15A (Southern Clay Products) modificada com nitrato de cério IV e amônio (MMT-15ACe). Foram incorporados diferentes teores (2, 4 e 8 % (p/p)), de MMT-15ACe, sendo as amostras identificadas como TE/0, TE/2-15ACe, TE/4-15ACe e TE/8-15ACe, respectivamente.

### Obteção e aplicação dos nanocompósitos poliméricos

Os nanocompósitos aplicados a tinta em pó base epóxi, utilizando uma formulação comercial, foram obtidos no estado fundido em uma extrusora dupla-rosca co-rotante marca MH Equipamentos Ltda., modelo MH-COR LAB, L/D 32, diâmetro da rosca 20 mm, com velocidade de 200 RPM e temperatura de processamento de 90 °C. Após a extrusão, os materiais foram moídos em um moinho de facas de bancada (Cuisinart DCG-20) e peneirados em peneira 200 mesh (abertura 75 µm) com auxílio de um agitador de peneiras (ProdutestMod.T).

## Caracterização

Os nanocompósitos foram caracterizados por: difração de raios-x (DRX), em um difratômetro SHIMADZU XRD-6000, utilizando radiação de cobre, com ângulo de difração Theta – 2 Theta ( $\theta - 2\theta$ ), varredura entre 1 e 12° e tempo fixo de varredura com passo de 0,05°/5 s; microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um microscópio SHIMADZU SSX-550 Superscan, com tensões de aceleração de 15 Kv; análise termogravimétrica (TGA), em um equipamento SHIMADZU TGA-50 com variação de temperatura pré-definida, de 25 a 500 °C em atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, e de 500 a 800 °C em atmosfera artificial de ar sintético, a uma taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> e vazão de 50 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>; tempo de gel (gel-time), com auxílio de uma chapa aquecida a 200 °C; e quanto ao tamanho médio de partículas (granulometria), em um medidor de granulometria laser SCIROCCO 2000M da Malvern Instruments, com auxílio do software MASTERSIZER 2000.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Difração de raios-x

Para o cálculo dos espaçamentos ( $d_{001}$ ) foi utilizada a Lei de Bragg, conforme equação  $n\lambda = 2d \sin\theta$ . Os ângulos foram obtidos pelo gráfico da Fig. 1.

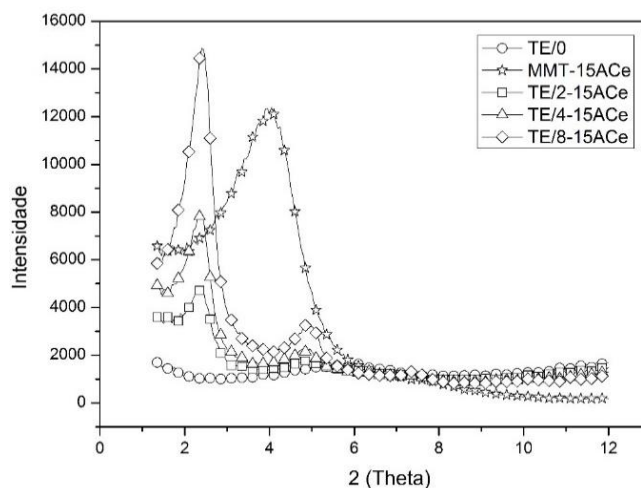


Figura 1 – Gráfico de DRX das amostras e argila modificada.

De acordo com a análise de DRX houve dispersão da carga na matriz polimérica, indicado pelo aumento do espaçamento basal, de 3,21 nm para a MMT-15ACe, para o valor de 3,68 nm para todas as amostras de tinta modificadas,

indicando a presença de uma tinta nanoestruturada com estrutura intercadala, valores similares são apontados para nanocompósitos com a mesma carga<sup>4</sup>. É possível verificar ainda a presença de aglomerados evidenciados pelos picos menores próximos ao ângulo de cinco graus<sup>5</sup>.

### Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias de MEV apresentadas nas Fig. 2A refere-se a tinta base epóxi isenta de carga, disposta para fins de comparação com as amostras modificadas. Foi marcado pelos retângulos na Fig. 2-A fragmentos da fratura, pois esses se repetem nas amostras modificadas e não evidenciam aglomerados. Na Fig. 2-B foi possível verificar a presença de aglomerados, conforme a marcação com o círculo vermelho, corroborando com os resultados de DRX. Na Fig.3 (A e B) não foi possível identificar a presença de aglomerados. Porém com uma ampliação de 10000x (Fig. 4 (A e B)), é possível verificar a presença de aglomerados, com a morfologia semelhante à argila.

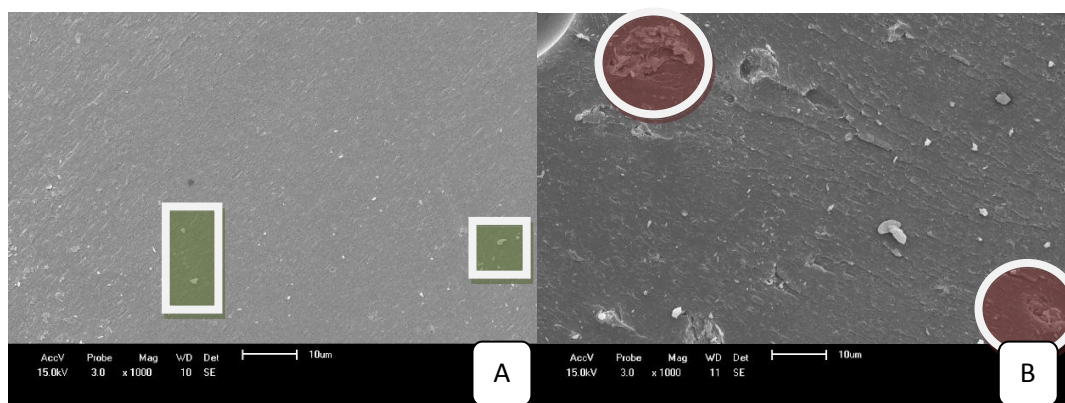


Figura 2 – MEV das amostras TE/0 (A) e TE-2/15ACe (B), com magnetude de 1000x

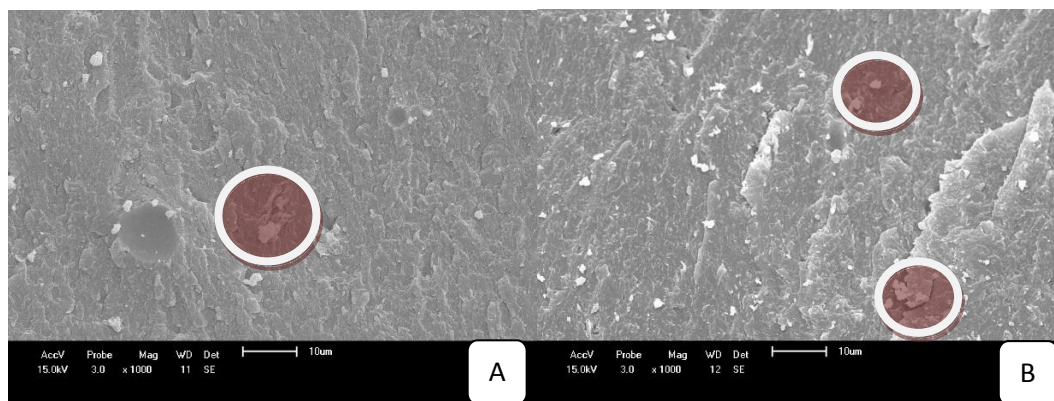


Figura 3 - MEV das amostras TE-4/15ACe (A) e TE-8/15ACe (B), com magnetude de 1000x

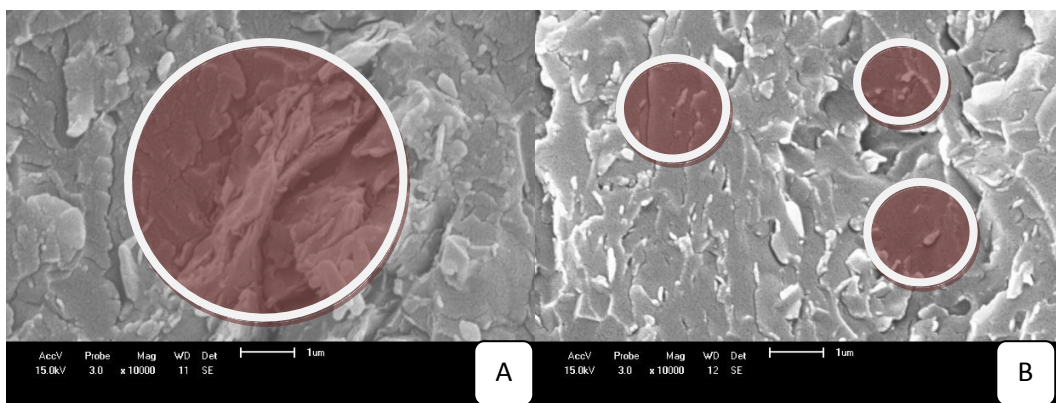


Figura 4 - MEV das amostras TE-4/15ACe (A) e TE-8/15ACe (B), com magnetude de 10000x

### Análise termogravimétrica

Através dos gráficos de TGA (Fig. 5A) e DTG (Fig. 5B), observa-se dois eventos térmicos distintos, o primeiro associado a perda de massa máxima ocorrendo na atmosfera inerte de nitrogênio, e o segundo associado a perda de massa máxima da atmosfera ar sintético<sup>5</sup>, conforme valores apresentados na Tab. 1.

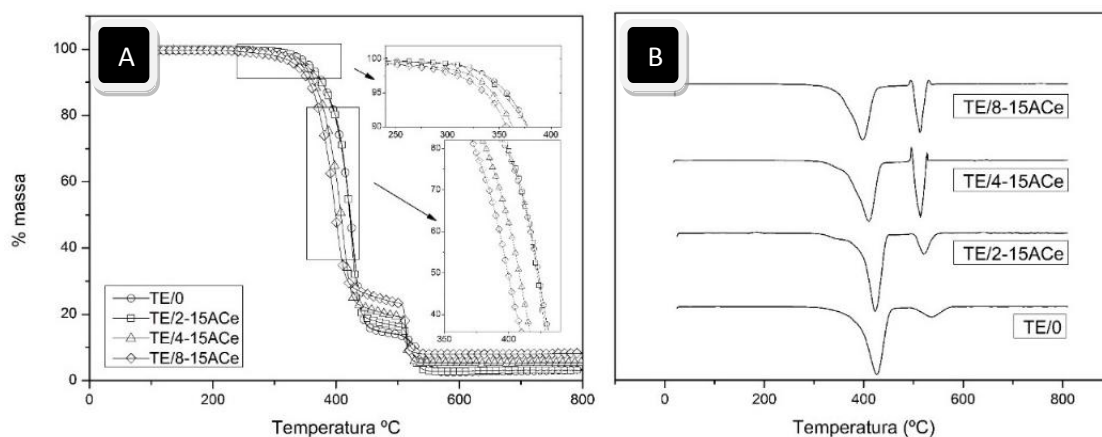


Figura 5- TGA (A) e DTG (B) das amostras de tinta em pó base epóxi com adição de diferentes teores de MMT modificada com sais de cério

Tabela 1 - Temperaturas de perda de massa das amostras de tinta em pó base epóxi com adição de diferentes teores de MMT modificada com sais de cério

Amostra	Temperaturas de perda de massa		
	Início (°C)	1ª (°C)	2ª (°C)
TE/0	311,64	426,52	537,12
TE/2-15ACe	315,32	426,52	535,78
TE/4-15ACe	274,92	410,31	513,57
TE/8-15ACe	260,57	397,60	513,50

De acordo com os dados da Tab. 1, verifica-se que a incorporação de 2 % da MMT modificada não altera significativamente as propriedades térmicas quando comparado com a amostra isenta de carga (TE/0). Porém o aumento do teor da carga para 4 e 8 % provoca uma queda significativa nas temperaturas de degradação. Fato contrário é observado em blendas de EVA/PVC ao verificar que a adição de MMT 15A não acarreta mudanças na estabilidade térmica. A alteração observada neste estudo, pode estar relacionado a presença de cério na amostra, podendo esse influenciar na estabilidade térmica.

### Tempo de gel

Os resultados de tempo de gel mostraram uma variação nos tempos de reatividade, compreendendo uma faixa de 62 a 74 s. Para tanto os mesmos indicam que o tempo de cura (10 min a 200 °C) é satisfatório para uma cura completa do sistema, visto que o tempo de gel mostra a reatividade da amostra submetida a temperatura até o ponto de cura, é considerado satisfatório um tempo inferior a 300 segundos, segundo padrões industriais conforme a literatura<sup>5</sup>.

### Tamanho medido de partículas

Os resultados da análise de tamanho médio de partícula mostram valores médios satisfatórios para a aplicação eletrostáticas das tintas, pois compreendem valores abaixo de 100  $\mu\text{m}$  (Fig. 6), que segundo a literatura<sup>6</sup>, a aplicabilidade requer um tamanho médio inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

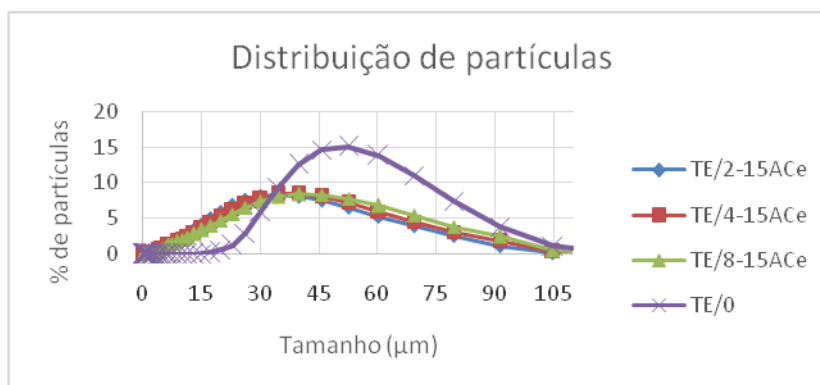


Figura 6 - Distribuição de partículas por tamanho das amostras de tinta em pó base epóxi com adição de diferentes teores de MMT modificada com sais de cério

## CONCLUSÕES

O desenvolvimento de nanocompósitos epóxi/MMT aplicados a tinta em pó resultou na formação de nanocompósitos com fase intercalada conforme observado nos difratogramas de DRX e nas micrografias de MEV.

A incorporação de diferentes teores (2, 4 e 8 % (p/p) de MMT modificada com sais de cério resultou na redução da estabilidade térmica da tinta em pó base epóxi.

Em relação às análises para aplicação industrial (granulometria e tempo de gel) todas as amostras se apresentaram dentro dos padrões industriais, indicando que a metodologia de cura e moagem, respectivamente, foram satisfatórias.

Esse trabalho é um importante passo na pesquisa como um todo, através do qual há uma importante base para estudos da incorporação de sais de terras raras em revestimentos orgânicos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a UCS, a UFRGS, a Fapergs e ao CNPq pelo suporte financeiro ao estudo, bem como a empresa Pulverit do Brasil pelo apoio a esta pesquisa.

## REFERÊNCIAS

1. SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO, A. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila) (PVC)/Argilas Organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 16, nº 4, p. 257-262, 2006.
2. ZAHARESCU, M.; PREDOANA, L.; BARAU, A.; RAPS, D.; GAMMEL, F.; ROSERO-NAVARRO, N.C.; CASTRO, Y.; DURÁN, A.; APARICIO, M. SiO<sub>2</sub> based hybrid inorganic – organic films doped with TiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub> nanoparticles for corrosion protection of AA2024 and Mg-AZ31B alloys. **Corrosion Science** 51 (2009) 1998–2005.
3. DARMIANI, E.; DANAEI, I.; RASHED, G. R.; ZAAREI, D. Formulation and study of corrosion prevention behavior of epoxy cerium nitrate –montmorillonite nanocomposite coated carbon steel. **Journal of Coatings Technology and Research** © American Coatings Association & Oil and Colour Chemists' Association (2013).



4. GEHLEN, A.; **Avaliação da influência do tipo de argila MMT incorporada em blenda EVA/PVC através do processamento em extrusora dupla-rosca.** 2010, 89p. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul.

5. PIAZZA, D.; **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de resina epóxi/montmorillonita (MMT) aplicados em tinta em pó.** 2011, 129p. Tese (Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade de Caxias do Sul.

6. FAZENDA, J. M. R. et al. **Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia.** ABRAFATI, 2ª ed., São Paulo, 1995, p.1079-1171.

## **PROPERTIES OF A EPOXY-BASED POWDER COATING CONTAINING MODIFIED MONTMORILLONITE WITH CERIUM**

### ***ABSTRACT***

Organic coatings are widely used to prevent corrosion in metal structures. The incorporation of nanofiller the polymer matrix in order to obtain polymer nanocomposites has been arousing scientific and technological interest, because it provides significant improvements when incorporated into pure polymeric materials or conventional composites. In the present study were been developed epoxy-based powder coating with addition of different concentrations (2, 4 and 8% (w / w)) of the montmorillonite type Cloisite® 15A modified wity cerium in the melt state on a double-screw extruder co-rotating. The coatings were characterized by average particle size, time (gel time) gel, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA). Coatings with intercalated structure was observed in the XRD analysis and confirmed by SEM to the observe an increase in the concentration of tactoids an increased filler content.

Keys-words: cerium, epoxy, montmorillonite, nanotecnology, powder coating.