



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE CURA NAS PROPRIEDADES DE SISTEMAS DE PINTURA E-COAT (BASE EPÓXI) E A PÓ (BASE POLIÉSTER)

Monica Scarabotto¹, Lisete C. Scienza^{2*}

1 – Marcopolo S.A., Caxias do Sul – RS

2 – Departamento de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS

lisete.scienza@ufrgs.br

Resumo: Em sistemas de pintura o efeito combinado da pintura e-coat e a pó proporcionam uma eficiência de proteção à corrosão, porém, se os parâmetros de cura não forem adequados poderão influenciar na qualidade, nas propriedades físicas (flexibilidade, impermeabilidade, aderência ao substrato, resistência térmica e outras) bem como no desempenho à corrosão. O objetivo do presente estudo consistiu em verificar o efeito da temperatura e tempo de cura de um sistema de pintura *e-coat* (base epóxi) sob pintura a pó (base poliéster) aplicados sobre aço carbono. Os sistemas investigados foram: I (*e-coat* 180 °C, 20 min), II (*e-coat* 200 °C, 20 min), III (*e-coat* 180 °C, 20 min + pintura a pó 200 °C, 10 min), IV (*e-coat* 200 °C, 20 min + pintura a pó 200 °C, 10 min) e V (*e-coat* 180 °C + pintura a pó de baixa cura 180 °C, 5 min). Foram realizados ensaios de TGA, DSC, FTIR, aderência e resistência à corrosão (imersão em 3,5% NaCl). O estudo mostrou que quando a tinta *e-coat* é submetida a uma temperatura de cura de 200 °C, ou seja, 20 °C acima da especificada pelo fornecedor, seu desempenho à corrosão pode ficar comprometido.

Palavras-chave: *epóxi, poliéster, tinta a pó, e-coat, cura.*

Influence of curing temperature in the properties of painting systems of e-coat (epoxy based) and powder paint (polyester based)

Abstract: In paint systems the combined effect of e-coat and powder coating provide corrosion protection efficiency, however, if the curing parameters are not appropriate it may influence in the quality, physical properties (flexibility, impermeability, adhesion to substrate, heat resistance and others) as well as in their corrosion performance. The aim of this study was to investigate the effect of the curing temperature paint system e-coat (epoxy based) and powder coating (polyester based) applied on mild carbon steel. The investigated systems were: I (e-coat 180 °C, 20 min) and II (e-coat 200 °C, 20 min), III (e-coat 180 °C, 20 min + powder coating 200 °C, 10 min) IR (e-coat and 200 °C, 20 min + 200 °C powder coating, 10 min) and V (e-coat 180 °C + low cure powder coating 180 °C, 5 min). DSC, TGA, FTIR, adhesion and corrosion resistance (immersion in 3.5% NaCl) tests were performed. The study showed that when the e-coat paint is subjected to a curing temperature of 200 °C, it means 20 °C above to that specified by the supplier, its corrosion performance may be compromised.

Keywords: *epoxy, polyester, powder coating, e-coat, cure.*

Introdução

Esquema de pintura é um conjunto de camadas combinadas, de natureza e funções diferentes, mas complementares. Para constituir um revestimento protetor eficiente é comum a utilização de diversas demãos de tintas, constituindo, por exemplo, as camadas de *primer*, intermediária e de acabamento. A combinação destas tintas, juntamente com o pré-tratamento dado ao substrato, formam um sistema que apresenta características próprias, aproveitando a melhor propriedade de cada uma das tintas e fornecendo um desempenho verdadeiramente eficiente [1]. Entretanto, quando se deseja aplicar duas (ou mais) camadas de tinta é indispensável realizar uma pré-cura para que a

película sobreposta à primeira possa aderir firmemente. Caso não seja realizada a pré-cura na primeira camada de tinta poderá ocorrer falha na adesão entre as camadas, resultando em deslocamento ou perda de aderência, entre outras propriedades [2].

O avanço tecnológico dos processos de pintura ocorre de forma sintonizada com a própria evolução das tintas. Os processos de aplicação e de cura são realizados pela indústria e constituem a última e a mais importante etapa da industrialização de uma tinta [3]. Assim, no processo industrial, um parâmetro importante a ser controlado é a cura do revestimento, o qual possui implicações diretas nas propriedades mecânicas e químicas do filme de tinta aplicado sobre um substrato metálico [4].

Garcia et al. [5] estudaram o efeito da temperatura de cura em um sistema cataforético com resina epóxi nas propriedades anticorrosivas. Os autores constataram que o aumento na temperatura de cura ocasionava aumento na T_g , o que estaria relacionado com o acréscimo de densidade de ligações cruzadas, com consequência direta nas propriedades mecânicas da tinta. Nos estudos de corrosão em meio de NaCl foi verificado que em temperaturas de cura entre 155 e 175 °C os revestimentos demonstraram boas propriedades anticorrosivas, mas nas temperaturas abaixo de 145 °C as propriedades anticorrosivas diminuía significativamente em decorrência de uma densidade de reticulação insuficiente. Quando a temperatura de cura era elevada (195°C) houve uma cura muito rápida proporcionando uma maior reticulação, porém a aderência na superfície metálica foi reduzida, ocasionando o deslocamento do filme.

A influência da variação do tempo e da temperatura de cura de tintas termorrígidas foi estudada através da cura da tinta a pó epóxi e tinta líquida acrílica-epóxi. Foi evidenciado que a temperatura de cura influencia fortemente na cinética de reticulação dos sistemas com implicações nas propriedades físicas, obtendo-se revestimentos com diferentes durezas [6].

Avaliando um sistema epóxi/poliéster Scarabotto e Scienza [7] constataram que o emprego de temperaturas de cura (ou pós-cura) acima da especificada pelo fabricante da tinta ocasionavam significativa redução na resistência ao impacto e problemas de amarelecimento do revestimento.

Atualmente existem estudos de diversas tintas com diferentes resinas e outros componentes que estão sendo realizados com uma análise mais detalhada do comportamento do processo cura dos diferentes revestimentos. Cita-se o desenvolvimento de tintas a pó de baixa cura, que são especialmente indicadas para aplicações onde não é possível a cura no tempo e/ou temperatura especificados pelas tintas a pó convencionais, devido às características do substrato ou a particularidades no processo de produção [8].

No presente estudo foram investigados sistemas constituindo pintura *e-coat* (base epóxi) e a pó (base poliéster), avaliando-se a alteração de algumas de suas propriedades quando a temperatura do processo de cura é alterada.

Experimental

Tintas comerciais *e-coat* de base epóxi e tinta a pó preto de base poliéster de alta e de baixa cura foram utilizadas. Para os ensaios de corrosão foram painéis de aço carbono SAE 1010 e SAE 1020 de 100 mm x 150 mm x 0,9 mm.

Os painéis de aço carbono foram desengraxados e fosfatizados (fosfato de ferro) antes da pintura. As amostras foram submetidas ao processo da combinação da pintura *e-coat* sob pintura a pó nas condições de cura especificadas na Tabela 1. Iniciou-se pelo pré-tratamento nas amostras, desengraxe alcalino e fosfatização com fosfato de ferro. A tinta *e-coat* foi aplicada por cataforese e a tinta a pó por pulverização eletrostática.

Tabela 1- Sistemas de pintura

Sistemas	Temperatura e tempo de cura dos sistemas de pintura
Sistema I	<i>e-coat</i> 180 °C* por 20 minutos
Sistema II	<i>e-coat</i> a 200 °C por 20 minutos
Sistema III**	<i>e-coat</i> a 180 °C por 20 min + pintura a pó a 200 °C por 10 min
Sistema IV**	<i>e-coat</i> a 200 °C por 20 min + pintura a pó a 200 °C por 10 min
Sistema V**	<i>e-coat</i> a 180 °C por 20 min + pintura a pó de baixa cura a 180 °C por 5 min

*Temperatura recomendada pelo fornecedor **Espessura final do revestimento de 110 ± 10 µm

O ensaio de aderência da tinta ao substrato foi baseado na norma ABNT NBR 11003:09, após o tempo de cura mínimo especificado de 72 h depois da aplicação dos sistemas. Foi realizado com o auxílio de uma fita adesiva filamentososa normatizada colada sobre os cortes perpendicularmente espaçados de 2 mm (formando uma grade) realizados no revestimento com um instrumento cortante (lâmina de corte). Pressionou-se a grade.

Os termogramas foram obtidos em um TGA-50 da marca Shimadzu, conforme ASTM E1131-08. A massa média das amostras foi de 10 mg e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10 °C/min, na faixa de 25 a 800 °C. O ensaio ocorreu sob atmosfera inerte de nitrogênio à taxa de 50 mL/min até 500 °C e com ar sintético até 800 °C.

DSC da tinta a pó foi realizado em um DSC-50 da marca Shimadzu, tendo como referência a norma ASTM D3418-12, sendo realizado sob os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento igual a 10 °C/min, entre 25 e 250 °C e taxa de nitrogênio igual a 50 mL/min.

O ensaio de FTIR foram realizados para a tinta *e-coat*, curada nas temperaturas de 180 e 200 °C, com um equipamento Thermo Scientific Nicolet iS10, no modo reflectância total atenuada (ATR), na faixa espectral de 400 a 4000 cm⁻¹, conforme ASTM E1252-13.

As amostras dos sistemas III, IV e V foram submetidas ao ensaio de imersão em solução de 3,5% (m/v) de NaCl, onde ficaram totalmente imersas em 10 L da solução por 500 h em temperatura ambiente (20 ± 2 °C). Com a finalidade de verificar possíveis variações tais como produtos de corrosão, deslocamento e outras, as amostras foram avaliadas visualmente a cada período de 48 h. Foi utilizada a norma ASTM D1654:08, a fim de medir a migração subcutânea no defeito mecânico, intencionalmente produzido antes do teste (corte em “X”). Após o término do ensaio, com auxílio de uma espátula, raspou-se vigorosamente na região da incisão e mediu-se a distância do deslocamento da tinta em relação ao corte com o auxílio de um paquímetro.

Resultados e Discussão

Todos os sistemas testados apresentaram excelente aderência ao substrato, ou seja, não apresentaram regiões de deslocamento. Assim a avaliação foi classificada em grau zero (GR 0), conforme avaliação da norma ABNT NBR 11003. Isto demonstra que a alteração da temperatura de cura da *e-coat* (180 e 200 °C) não tem influência na aderência ao substrato;

Na Fig. 1 encontram-se os termogramas das tintas: a pó, a pó de baixa cura e *e-coat*. Os valores de temperatura máxima de degradação (T_{max}) e o percentual de perda de massa são apresentados na Tabela 2. Todos os sistemas estudados apresentaram três eventos de degradação. Nas tintas a pó o primeiro evento está relacionado à degradação da resina e os eventos subsequentes, acima de 500°C, à degradação dos demais constituintes das tintas, ou seja, componentes inorgânicos como cargas e pigmentos. As tintas a pó apresentaram maior estabilidade térmica que a *e-coat*.

Para a tinta *e-coat* (raspada do substrato) observa-se perda de massa em temperaturas inferiores a 100 °C, relacionada à remoção de água. As regiões observadas acima de 200 °C estão associadas à degradação da resina epóxi. Estas observações estão em conformidade com o que foi relatado nos estudos de degradação térmica de resinas epóxi realizados por Parra et al. [9].

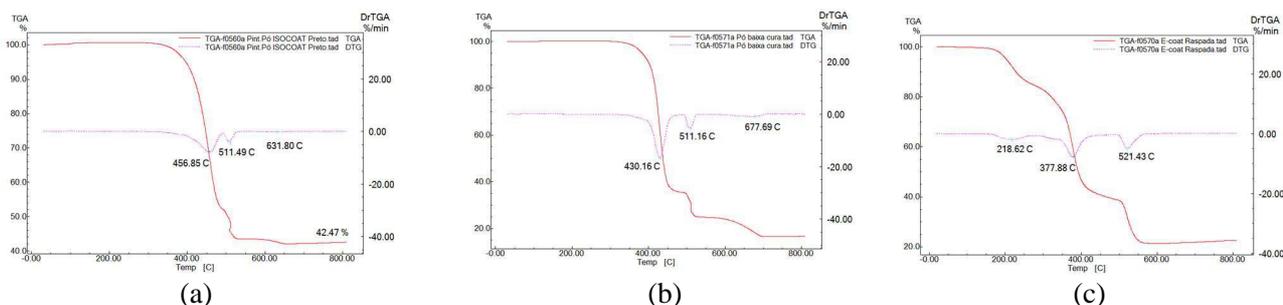


Figura 1 - Termogramas das tintas: (a) a pó, (b) a pó de baixa cura e (c) *e-coat* (removida do substrato após a deposição cataforética).

Tabela 2 – Temperatura de máxima degradação e percentual de resíduos obtidos por TGA

Tinta	1ª etapa T _{max} (°C)	2ª etapa T _{max} (°C)	3ª etapa T _{max} (°C)	% massa residual
Pó	456,85	511,49	631,80	43
Pó de baixa cura	430,16	511,16	677,69	16
<i>E-coat</i>	218,62	377,88	521,43	22

A Fig. 2 apresenta as curvas de cura inicial (1º aquecimento) e pós-cura (2º aquecimento) obtidas no ensaio de DSC das tintas a pó. A Tg das tintas a pó é aproximadamente 60 °C e, após a cura, a Tg fica próximo a 80 °C. Observa-se que a resina apresenta um pico endotérmico concomitante a Tg, o qual é característico para a resina poliéster e é atribuído à relaxação de segmentos da cadeia polimérica [10]. O ΔH das reações de cura das tintas a pó ficou em torno de 16,89 J/g e o processo de cura ocorre próximo a 170 °C.

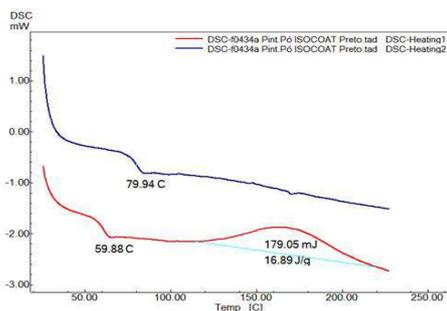


Figura 2 – Análise de DSC das tintas a pó

Na Fig. 3 são mostrados os espectros de FTIR dos sistemas I e II (tinta *e-coat* curada a 180 e 200 °C, respectivamente). Nas curvas, ambas as tintas apresentam picos nas mesmas bandas e não foi possível identificar alterações químicas decorrentes da temperatura de cura empregada. Isto demonstra que a cura na temperatura de 200 °C não ocasiona a formação de compostos de degradação como o grupo C=O.

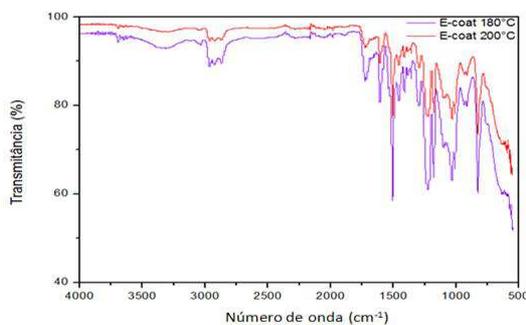


Figura 3 – Espectro de FTIR-ATR da tinta *e-coat* curada a 180 °C e 200 °C

No ensaio de imersão em NaCl, os sistemas III e V não apresentaram migração subcutânea. No sistema IV houve migração subcutânea de 1,3 μm . Pelas observações visuais durante e após o ensaio constatou-se que não houve empolamento ou pontos de corrosão na superfície. Produtos de corrosão foram visualizados somente na região exposta do substrato (incisão).

Embora o eletrólito constituísse um meio corrosivo bastante agressivo devido à presença dos íons Cl⁻, os sistemas testados apresentaram desempenho satisfatório, pois, mesmo em caso de deslocamento, a migração subcutânea foi inferior a 3 mm. Contudo, em períodos maiores de exposição, o sistema IV (tintas de *primer* e acabamento curadas a 200 °C) poderá falhar e se deslocar do substrato, comprometendo o desempenho à corrosão.

Conclusões

Todos os sistemas apresentaram ótimos resultados no ensaio de aderência, ou seja, não ocorreu deslocamento da tinta, comprovando excelente grau de adesão ao substrato.

Na análise de TGA, todas as tintas apresentaram três zonas características de degradação. Na tinta *e-coat* a degradação inicia em temperatura em cerca de 150 °C abaixo da observada para as tintas a pó. Os picos endotérmicos observados no DSC da tinta a pó em torno de 59 °C e 80 °C, no primeiro e segundo aquecimento, respectivamente, são característicos da resina poliéster e os exotérmicos estão relacionados ao processo de cura que ocorre próximo a 170 °C.

Não foi constatada a presença de carbonila, indicativo de degradação, na tinta *e-coat* submetida à cura em 180 °C (Sistema I) ou 200 °C (Sistema II), no entanto o sistema com *e-coat* e pó curados a 200 °C (Sistema IV) apresentou migração subcutânea após imersão em NaCl por 500 h. Isto indica que ao submeter a tinta *e-coat* (*primer*) a dois processos de cura 20 °C acima da temperatura indicada pelo fornecedor pode comprometer seu desempenho em condições de uso.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Polímeros da Universidade de Caxias do Sul (LPOL) e a Empresa Marcopolo S.A. pelos ensaios realizados.

Referências Bibliográficas

1. P. Furtado. *Pintura Anticorrosiva dos Metais*. LTC, Rio de Janeiro, 2010.
2. Weg Tintas. *Pintura Industrial em Pó DT 13*. Weg Tintas, Jaraguá do Sul, 2009.
3. R. Mafia et al. *Corr. Sci.*, 2008, 50, 3280-3286.
4. V. M. M. Medeiros. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, 2010.
5. S. J. Garcia et al. *Prog. Org. Coat.*, 2007, 60, 303-311.
6. F. D. Szewkies. Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina, 2003.
7. M. Scarabotto, L. C. Scienza in Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá, 2014, 6926-6933.
8. J. J. Kozlowski et al. 2004. EP 0957142 B1, 2004, 1-12.
9. D. F. Parra et al. 2001, *Thermoch. Acta*, 386, 143-151.
10. M. Camargo. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.