

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA TINTA EM**  
**PÓ BASE POLIÉSTER CONTENDO MONTMORILONITA**  
**FUNCIONALIZADA COM SILANO**

**Paula Tibola Bertuoli**

Caxias do Sul, 2014

**Paula Tibola Bertuoli**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA TINTA EM  
PÓ BASE POLIÉSTER CONTENDO MONTMORILONITA  
FUNCIONALIZADA COM SILANO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de mestre em Engenharia de Processos, orientada pelo Prof. Dr. Ademir José Zattera e co-orientada pela Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Lisete Cristine Scienza.

Caxias do Sul, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

B552d Bertuoli, Paula Tibola

Desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base poliéster contendo montmorilonita funcionalizada com silano / Paula Tibola Bertuoli. - 2014.

122 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2014.

Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera ; Coorientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Lisete Cristine Scienza.

1. Engenharia de Processos. 2. Tinta em pó. 3. Nanocompositos. 4. Silano. I. Título.

CDU 2.ed.: 658.5

Índice para o catálogo sistemático:

1. Engenharia de Processos	658.5
2. Tinta em pó	667.49
3. Nanocompositos	678.8-022.532
4. Silano	546.281

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária  
Carolina Machado Quadros – CRB 10/2236.

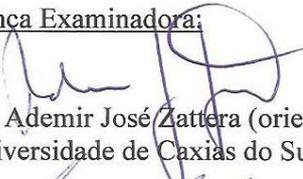
"DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE UMA TINTA EM PÓ BASE  
POLIÉSTER CONTENDO MONTMORILONITA FUNCIONALIZADA COM SILANO."

**Paula Tibola Bertuoli**

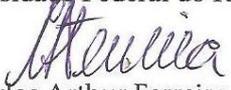
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestra em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

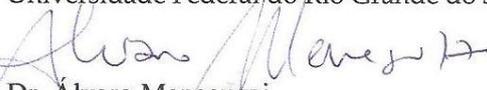
Caxias do Sul, 25 de Abril de 2014.

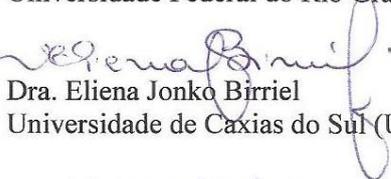
Banca Examinadora:

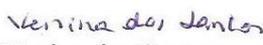
  
Dr. Ademir José Zattera (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

  
Dra. Lisete Cristine Scienza (coorientadora)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

  
Dr. Carlos Arthur Ferreira  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

  
Dr. Alvaro Meneguzzi  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

  
Dra. Eliena Jonko Birriel  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

  
Dra. Venina dos Santos  
Universidade de Caxias do Sul (UCS)

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Neri e Delcí, pelo amor, carinho e principalmente pelo incentivo.

Ao meu noivo Felipe, pelo companheirismo, amor, compreensão e paciência durante estes anos.

Aos meus irmãos, Juliana e Artur, pelo amor, incentivo e por sempre estarem do meu lado.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por estar sempre presente na minha vida, e tornar tudo possível; aos meus pais, Neri e Delcí, agradeço por todo amor, carinho e confiança que sempre depositaram em mim. Agradeço pela compreensão e pela ajuda nos momentos mais difíceis longe de casa;

aos meus irmãos, Juliana e Artur, agradeço por todo carinho, amizade e companheirismo;

ao meu noivo Felipe, pela companhia, compreensão e carinho em todos os momentos, obrigada pelo seu amor;

à Universidade de Caxias do Sul (UCS) e ao Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) pela oportunidade de execução deste trabalho;

à CAPES/FAPERGS pela concessão da bolsa de mestrado;

ao meu orientador prof. Dr. Ademir José Zattera e a minha co-orientadora prof. Dr<sup>a</sup> Lisete Cristine Scienza, pelo apoio e orientação durante o desenvolvimento deste trabalho;

aos professores Dr. Carlos Arthur Ferreira, Dr. Álvaro Meneguzzi, Dr<sup>a</sup> Venina dos Santos, Dr<sup>a</sup> Eliena Jonko Birriel e Dr<sup>a</sup> Rosmary Nichele Brandalise que participaram da avaliação deste trabalho;

aos colegas de mestrado do PGEPROTEC, em especial a Issac Nunes, Karine Grison, Gilmar Santa Catarina, Márcia Dalle Grave, Morgana Menegotto, Silvana Rissi, Taís Pertile, Vinícius de Macedo e aos colegas de sala Estela Kerschner e Matheus Zimmerman pela amizade, conversas, risadas, conselhos, companhia;

aos colegas do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial, em especial as bolsistas do projeto, pela ajuda na realização deste trabalho;

aos técnicos do Laboratório de Polímeros Aline Gehlen, Damiani Paludo Budke e Jorge Gomes;

aos técnicos do Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial, Sílvia Soares e Taís Pertile;

à técnica do Laboratório de Engenharia Química Jucilmára Santos Rossi;

ao prof. Msc. Diego Piazza e à Dr<sup>a</sup>. Aruana Barros pelo apoio e ajuda na realização deste trabalho;

à empresa Pulverit do Brasil pelo apoio, doação de material e análises realizadas;

à empresa Klintex Insumos Industriais pelo fornecimento dos produtos utilizados na etapa de fosfatização dos substratos metálicos e a todos aqueles que, de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>20</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
2.1 Objetivo Geral .....	21
2.2 Objetivos Específicos.....	21
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
3.1 Montmorilonita.....	22
3.2 Silanos.....	24
3.3 Modificação química das argilas.....	26
3.3.1 Modificação química das argilas por meio de funcionalização.....	26
3.4 Aplicações da argila modificada com silano em polímeros .....	33
3.5 Tinta em pó .....	36
3.5.1 Tinta em pó base poliéster .....	38
3.6 Revestimentos orgânicos contendo argila .....	38
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>44</b>
<b>4.1 Materiais .....</b>	<b>44</b>
4.1.1 Modificação química da argila.....	44
4.1.1.1 Argila .....	44
4.1.1.2 Silano .....	44
4.1.1.3 Reagentes.....	44
4.1.2 Obtenção da tinta em pó.....	45
4.1.2.1 Resina poliéster .....	45
4.1.2.2 Agente de cura .....	45
4.1.2.3 Aditivos .....	45
4.1.2.4 Substrato metálico .....	45
<b>4.2 Métodos .....</b>	<b>46</b>
4.2.1 Modificação química da argila com silano .....	46
4.2.2 Modificação química da argila S-MMT com CTAB.....	47
4.2.3 Obtenção da tinta em pó base poliéster.....	48
4.2.4 Preparação dos substratos de aço carbono para aplicação da tinta em pó .....	51

4.2.5 Aplicação e cura da tinta em pó sobre o aço carbono .....	51
<b>4.3 Caracterização das argilas e da tinta em pó .....</b>	<b>52</b>
4.3.1 Análise estrutural por difração de raios X .....	52
4.3.2 Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	53
4.3.3 Análise térmica por termogravimetria .....	53
4.3.4 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise elementar .....	53
4.3.5 Análise granulométrica.....	53
4.3.6 Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória .....	54
4.3.7 Análise de cura por tempo de gel .....	54
4.3.8 Espessura média dos revestimentos.....	54
4.3.9 Análise morfológica por microscopia óptica.....	55
4.3.10 Aderência.....	55
4.3.11 Resistência ao impacto .....	55
4.3.12 Flexibilidade .....	56
4.3.13 Dureza a lápis.....	56
4.3.14 Medida de brilho.....	57
4.3.15 Medida do potencial de circuito aberto.....	57
4.3.16 Ensaio de Imersão .....	58
4.3.17 Ensaio de exposição à névoa salina .....	58
4.3.18 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	59
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>61</b>
<b>5.1 Caracterização das argilas MMT-Na<sup>+</sup> e S-MMT .....</b>	<b>61</b>
5.1.1 Análise estrutural por difração de raios X .....	61
5.1.2 Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier .....	63
5.1.3 Análise térmica por termogravimetria .....	65
5.1.4 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura .....	69
5.1.5 Análise elementar: espectroscopia de raios X por dispersão de energia.....	70
5.1.6 Influência da modificação química na propriedade de inchamento da argila.....	71
<b>5.2 Caracterização da tinta em pó .....</b>	<b>72</b>
5.2.1 Análise granulométrica.....	72

5.2.2	<i>Análise estrutural por difração de raios X</i>	73
5.2.3	<i>Análise térmica por termogravimetria</i>	76
5.2.4	<i>Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória</i>	78
5.2.5	<i>Análise de cura por tempo de gel</i>	82
<b>5.3</b>	<b>Caracterização do revestimento aplicado sobre o aço carbono</b>	<b>83</b>
5.3.1	<i>Espessura média dos revestimentos</i>	83
5.3.2	<i>Análise morfológica por microscopia óptica</i>	83
5.3.3	<i>Aderência</i>	85
5.3.4	<i>Resistência ao impacto</i>	86
5.3.5	<i>Flexibilidade</i>	88
5.3.6	<i>Dureza a lápis</i>	90
5.3.7	<i>Medida de brilho</i>	91
5.3.8	<i>Medida do potencial de circuito aberto</i>	92
5.3.9	<i>Ensaio de imersão</i>	95
5.3.10	<i>Ensaio de exposição à névoa salina</i>	98
5.3.11	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica</i>	102
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>106</b>
	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>109</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>110</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição do aço carbono utilizado para aplicação da tinta em pó .....	46
<b>Tabela 2.</b> Formulação do verniz comercial utilizado na obtenção das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT .....	48
<b>Tabela 3.</b> Nomenclatura adotada para identificar as tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT .....	48
<b>Tabela 4.</b> Espaçamento basal $d_{001}$ e espaço interlamelar das argilas MMT-Na <sup>+</sup> e S-MMT ....	62
<b>Tabela 5.</b> Tamanho médio de partícula das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT obtido por análise granulométrica.....	72
<b>Tabela 6.</b> Valores do espaçamento basal $d_{001}$ das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> e S-MMT antes e após a cura .....	74
<b>Tabela 7.</b> Temperaturas de perda de massa e teor de cinzas das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT .....	77
<b>Tabela 8.</b> Valores do calor de reação ( $\Delta H$ ) das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT.....	79
<b>Tabela 9.</b> Valores da temperatura de transição vítrea das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT.....	81
<b>Tabela 10.</b> Espessura média do revestimento das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono.....	83
<b>Tabela 11.</b> Resultado do teste de dureza a lápis dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono.....	90
<b>Tabela 12.</b> Medidas da migração subcutânea realizadas nos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono após 1008 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v). .....	97
<b>Tabela 13.</b> Avaliação do grau de empolamento dos painéis de aço carbono revestidos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT submetidos à exposição à névoa salina.....	99
<b>Tabela 14.</b> Medidas da migração subcutânea realizadas nos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono após 1008 horas de exposição à névoa salina.....	101

## LISTA DE QUADROS

<b>Quadro 1.</b> Propriedades da tinta em pó em função do tipo de resina.....	37
<b>Quadro 2.</b> Técnicas utilizadas na caracterização das argilas, da tinta em pó e do revestimento aplicado sobre o aço carbono.....	52
<b>Quadro 3.</b> Bandas de absorção observadas no espectro de FTIR do silano $\gamma$ -APS .....	64
<b>Quadro 4.</b> Bandas de absorção observadas no espectro de FTIR das argilas MMT- $\text{Na}^+$ e S-MMT .....	65
<b>Quadro 5.</b> Resultado do teste de resistência ao impacto realizado nos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT- $\text{Na}^+$ ou S-MMT .....	87
<b>Quadro 6.</b> Resultado da análise de flexibilidade por mandril cônico realizado nos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT- $\text{Na}^+$ ou S-MMT .....	89

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estrutura da argila montmorilonita .....	22
<b>Figura 2.</b> Estrutura molecular geral do silano .....	24
<b>Figura 3.</b> Esquema de reação entre o silano e as hidroxilas superficiais de um mineral, com subsequente adesão do polímero ao mineral modificado. ....	24
<b>Figura 4.</b> Subprodutos gerados por reação de hidrólise e condensação entre os silanos .....	25
<b>Figura 5.</b> Mecanismos de funcionalização do silano em substratos hidroxilados (a) em meio anidro e (b) em meio aquoso .....	28
<b>Figura 6.</b> Representação das possíveis ligações covalentes entre os átomos de Si do aminosilano e os átomos de O da superfície da MMT. (A) duas ligações covalentes com a superfície da MMT; (B) três ligações covalentes com a superfície da MMT e (C) duas ligações covalentes entre as camadas da argila .....	28
<b>Figura 7.</b> Esquema do efeito da modificação da montmorilonita com $\gamma$ -APS em diferentes solventes .....	31
<b>Figura 8.</b> Esquema proposto para a modificação da argila MMT com $\gamma$ -APS e a intercalação com CTAB demonstrando o efeito de bloqueio da altura do espaço interlamelar .....	31
<b>Figura 9.</b> Representação esquemática da reação de funcionalização das moléculas do silano monofuncional e trifuncional com as bordas da argila.....	32
<b>Figura 10.</b> Esquema de interação do polímero com a argila .....	34
<b>Figura 11.</b> Reação de cura do sistema poliéster/TGIC .....	38
<b>Figura 12.</b> Circuitos equivalentes utilizados para descrever o comportamento eletroquímico dos revestimentos em diferentes tempos de imersão: (a) antes do eletrólito atingir o substrato metálico e (b) após o início do processo de corrosão devido a penetração do eletrólito pelo revestimento .....	42
<b>Figura 13.</b> Fórmula estrutural do 3-aminopropiltriétoxissilano. ....	44
<b>Figura 14.</b> Fórmula estrutural do triglicidilisocianurato.....	45
<b>Figura 15.</b> Ilustração das etapas realizadas no processo de modificação da argila MMT- $\text{Na}^+$ com o $\gamma$ -APS.....	47
<b>Figura 16.</b> Pré-mistura manual dos componentes da tinta em pó.....	49
<b>Figura 17.</b> Extrusora duplarrosca utilizada no processamento da tinta em pó. ....	49
<b>Figura 18.</b> Perfil da rosca utilizada no processamento da tinta em pó. ....	50

<b>Figura 19.</b> (a) Resfriamento e nivelamento manual e (b) granulação manual da tinta na forma de <i>chips</i> .....	50
<b>Figura 20.</b> (a) Moagem dos <i>chips</i> e (b) peneiramento da tinta em pó.....	50
<b>Figura 21.</b> Fluxograma do processo de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão. ....	51
<b>Figura 22.</b> Aplicação por pulverização eletrostática da tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT sobre os painéis de aço carbono. ....	51
<b>Figura 23.</b> Medidor de espessura e gabarito utilizado nas medidas de espessura dos revestimentos.....	54
<b>Figura 24.</b> Procedimento utilizado na análise de aderência (a) Cortes horizontais e verticais realizados no revestimento e (b) remoção da fita adesiva. ....	55
<b>Figura 25.</b> Procedimento utilizado para realizar o teste de dureza a lápis. ....	56
<b>Figura 26.</b> Sistema utilizado para determinar o potencial de circuito aberto dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> e S-MMT aplicados sobre o aço carbono. ....	57
<b>Figura 27.</b> Sistema de fixação e posicionamento dos painéis de aço carbono revestidos com a tinta em pó durante o ensaio em câmara de névoa salina. ....	58
<b>Figura 28.</b> Sistema utilizado nas medidas de impedância eletroquímica. ....	59
<b>Figura 29.</b> Célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de impedância eletroquímica. ....	60
<b>Figura 30.</b> Sobreposição dos difratogramas de raios X das argilas MMT-Na <sup>+</sup> e S-MMT.....	61
<b>Figura 31.</b> Estrutura da argila MMT-Na <sup>+</sup> destacando o espaçamento basal, espessura da camada e espaço interlamelar da argila .....	62
<b>Figura 32.</b> Espectro de FTIR do silano $\gamma$ -APS. ....	63
<b>Figura 33.</b> Espectro de FTIR das argilas MMT-Na <sup>+</sup> e S-MMT. ....	64
<b>Figura 34.</b> Sobreposição dos (a) termogramas de TGA e (b) DTG das argilas MMT-Na <sup>+</sup> e S-MMT. ....	66
<b>Figura 35.</b> Interações possíveis entre o silano $\gamma$ -APS e a argila MMT-Na <sup>+</sup> : (a) silano adsorvido (b) silano intercalado e (c) silano funcionalizado.....	67
<b>Figura 36.</b> Micrografias obtidas por MEV das argilas (a) MMT-Na <sup>+</sup> com aumento de 1000x; (b) MMT-Na <sup>+</sup> com aumento de 3000x; (c) S-MMT com aumento de 1000x e (d) S-MMT com aumento de 3000x.....	69
<b>Figura 37.</b> Espectro de EDS das argilas MMT-Na <sup>+</sup> e S-MMT. ....	70

<b>Figura 38.</b> Sobreposição dos difratogramas de raios X das argilas S-MMT e da S-MMT modificada com CTAB.....	71
<b>Figura 39.</b> Sobreposição dos difratogramas de raios X da MMT-Na <sup>+</sup> e das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> (a) antes da cura e (b) após a cura..	73
<b>Figura 40.</b> Sobreposição dos difratogramas de raios X da S-MMT e das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila S-MMT (a) antes da cura e (b) após a cura.....	73
<b>Figura 41.</b> Sobreposição dos termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> .....	76
<b>Figura 42.</b> Sobreposição dos termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila S-MMT .....	76
<b>Figura 43.</b> Termogramas de DSC da primeira varredura dinâmica, realizada na faixa de temperatura de 30 °C à 300 °C, das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila (a) MMT-Na <sup>+</sup> ou (b) S-MMT.....	79
<b>Figura 44.</b> Sobreposição dos termogramas de DSC da segunda varredura dinâmica, realizada na faixa de temperatura de 30 °C à 120 °C, utilizada para determinar a T <sub>g</sub> das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila (a) MMT-Na <sup>+</sup> ou (b) S-MMT .....	80
<b>Figura 45.</b> Sobreposição dos termogramas de DSC da segunda varredura dinâmica, realizada na faixa de temperatura de 30 °C a 300 °C das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores das argilas (a) MMT-Na <sup>+</sup> ou (b) S-MMT .....	81
<b>Figura 46.</b> Tempo de gel das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT .....	82
<b>Figura 47.</b> Micrografias obtidas pela microscopia óptica dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono: (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/2/S-MMT, (d) TP/4/MMT, (e) TP/4/S-MMT, (f) TP/8/MMT, (g) TP/8/S-MMT .....	84
<b>Figura 48.</b> Imagens do resultado da aderência realizada nos painéis de aço carbono revestido com a tinta em pó base poliéster (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/4/MMT, (d) TP/8/MMT, (e) TP/2/S-MMT, (f) TP/4/S-MMT ou (g) TP/8/S-MMT.....	86
<b>Figura 49.</b> Análise de brilho em unidades de brilho dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono.....	92
<b>Figura 50.</b> Efeito da rugosidade superficial sobre a reflexão da luz. ....	92
<b>Figura 51.</b> Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono. ....	93

<b>Figura 52.</b> Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/4/MMT, (d) TP/8/MMT, (e) TP/2/S-MMT, (f) TP/4/S-MMT ou (g) TP/8/S-MMT submetidos ao ensaio de potencial de circuito aberto após 2400 horas de imersão em solução 3,5% (m/v) de NaCl. ....	95
<b>Figura 53.</b> Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/4/MMT, (d) TP/8/MMT, (e) TP/2/S-MMT, (f) TP/4/S-MMT ou (g) TP/8/S-MMT após 1008 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v). ....	96
<b>Figura 54.</b> Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/4/MMT, (d) TP/8/MMT, (e) TP/2/S-MMT, (f) TP/4/S-MMT ou (g) TP/8/S-MMT submetidos ao ensaio de imersão após a avaliação de migração subcutânea. ....	97
<b>Figura 55.</b> Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT submetidos a 1008 horas de exposição em névoa salina. ....	98
<b>Figura 56.</b> Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT submetidos ao ensaio de névoa salina após a migração subcutânea. ....	101
<b>Figura 57.</b> Diagramas de Nyquist dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre aço carbono após (a) 312 horas de imersão, (b) 480 horas imersão, (c) 720 horas imersão e (b) 1440 horas imersão.....	102
<b>Figura 58.</b> Diagramas de Nyquist dos revestimentos base poliéster (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/2/S-MMT, (d) TP/4/MMT, (e) TP/4/S-MMT, (f) TP/8/MMT, (g) TP/8/S-MMT aplicados sobre o aço carbono. ....	104

## SIGLAS E ABREVIATURAS

AISI	American Iron and Steel Institute
A-MMT	Montmorilonita ativada em meio ácido
ASTM	American Society for Testing and Materials
BaSO <sub>4</sub>	Sulfato de bário
CTAB	Brometo de cetiltrimetilamônio
CTC	Capacidade de troca catiônica
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Derivada termogravimétrica
ECs	Eletrodo de calomelano saturado com KCl
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão de energia
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GPS	Glicidoxipropiltriétoxisilano
GPTS	Glicidoxipropiltrimetoxisilano
KBr	Brometo de potássio
LAMEC	Laboratório de Mecânica
MMT	Montmorilonita
MMT-Na <sup>+</sup>	Montmorilonita sódica
MMT-30B	Montmorilonita 30B
MPS	Metacriloxipropiltriétoxisilano
OCP	Potencial de circuito aberto
OMMT	Argila organofílica
PGEPROTEC	Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias
PLLA	Poli (L-ácido láctico)
m/m	Massa/massa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
m/v	Massa/volume

TP/MMT	Tinta em pó base resina poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na <sup>+</sup>
TP/S-MMT	Tinta em pó base resina poliéster contendo diferentes teores da argila S-MMT
TP/0	Tinta em pó base resina poliéster isenta de S-MMT ou MMT-Na <sup>+</sup>
TP/2/MMT	Tinta em pó base resina poliéster contendo 2% (m/m) de MMT-Na <sup>+</sup>
TP/4/MMT	Tinta em pó base resina poliéster contendo 4% (m/m) de MMT-Na <sup>+</sup>
TP/8/MMT	Tinta em pó base resina poliéster contendo 8% (m/m) de MMT-Na <sup>+</sup>
TP/2/S-MMT	Tinta em pó base resina poliéster contendo 2% (m/m) de S-MMT
TP/4/S-MMT	Tinta em pó base resina poliéster contendo 4% (m/m) de S-MMT
TP/8/S-MMT	Tinta em pó base resina poliéster contendo 8% (m/m) de S-MMT
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
TGIC	Triglicidilisocianurato
T <sub>máx</sub>	Temperatura de máxima degradação
U.B.	Unidade de brilho
rpm	rotações por minuto
SI	Sistema internacional de unidades
S-MMT	Montmorilonita modificada com silano
UCS	Universidade de Caxias do Sul
v/v	Volume/volume
γ-APS	3-aminopropiltriétoxissilano (aminossilano)

## RESUMO

Dentre os métodos empregados para a proteção à corrosão de materiais metálicos os revestimentos orgânicos vêm sendo muito utilizados devido a sua facilidade de aplicação e custos razoáveis. A propriedade de barreira dos revestimentos orgânicos pode ser melhorada com a incorporação de cargas adequadas, tais como nanocargas que, mesmo em baixas concentrações, apresentam propriedades de barreira superiores às cargas convencionais. A montmorilonita (MMT) é a fase inorgânica mais utilizada na obtenção de nanocompósitos poliméricos. Para melhorar a compatibilidade e dispersão da argila na resina polimérica, muitos pesquisadores têm realizado o processo de funcionalização da argila utilizando silano. O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e caracterizar uma tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila montmorilonita sódica (MMT- $\text{Na}^+$ ) modificada com o silano 3-aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS). A argila modificada com silano (S-MMT) ou a MMT- $\text{Na}^+$  foi incorporada numa formulação padrão de tinta em pó base poliéster nas proporções de 2, 4 e 8% (m/m). A incorporação da argila na tinta ocorreu no estado fundido (extrusão). As argilas, a tinta em pó e o revestimento após a cura foram analisados empregando diferentes técnicas de caracterização, tais como difração de raios X (DRX), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia óptica (MO). As tintas em pó foram aplicadas sobre painéis de aço carbono por pulverização eletrostática. O efeito da incorporação de diferentes teores da argila modificada e não modificada nas propriedades físicas e de proteção à corrosão das tintas foram avaliadas empregando ensaios de medida de brilho, aderência, flexibilidade, resistência ao impacto, potencial de circuito aberto (OCP), imersão, impedância eletroquímica (EIS) e exposição à névoa salina. Através do DRX foi confirmada a modificação e a intercalação de uma bicamada de moléculas de aminopropil no espaçamento interlamelar da argila. A S-MMT apresentou uma maior perda de massa do que a MMT- $\text{Na}^+$  devido à presença de silano na sua estrutura. A MMT- $\text{Na}^+$  se apresentou na forma de grandes aglomerados irregulares que se tornaram menores e mais finos após sua modificação com silano. Nas tintas contendo os diferentes teores de argila (MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT) não foi constatada a esfoliação da argila, sendo obtido um microcompósito. A partir da caracterização térmica da tinta em pó constatou-se que os revestimentos contendo a S-MMT apresentaram menor estabilidade térmica que os demais revestimentos devido à presença do modificador orgânico. A presença da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT (com exceção de 4% (m/m) da S-MMT) reduziu a energia liberada no processo de reticulação. Para todos os revestimentos contendo argila foi constatado o aumento da dureza superficial do revestimento e a redução de brilho com o aumento do teor de argila, sendo este efeito mais pronunciado com a adição de 8% (m/m) de MMT- $\text{Na}^+$ . A aderência do revestimento ao substrato e a flexibilidade do revestimento não foram alteradas pela presença da argila, porém os revestimentos contendo a S-MMT apresentaram melhores resultados quanto à resistência ao impacto que os revestimentos contendo a argila MMT- $\text{Na}^+$ . Tanto nos ensaios eletroquímicos como no de exposição à névoa salina a modificação da argila com o silano resultou em revestimentos com melhor desempenho à corrosão que os revestimentos contendo a argila não modificada. Contudo, a propriedade de proteção à corrosão dos revestimentos contendo argila não foi superior ao revestimento isento de argila.

**Palavras-chave:** montmorilonita, 3-aminopropiltriétoxissilano, funcionalização, tinta em pó, poliéster.

## ABSTRACT

Among the methods used for corrosion protection of metal materials the organics coatings have been widely used due to their ease of application and reasonable costs. The barrier property of the organic coatings can be improved by incorporation of appropriate fillers such as nanofillers that even in low concentrations show superior barrier properties to conventional fillers. The montmorillonite (MMT) is the inorganic phase more used to prepare polymer nanocomposites. To improve the compatibility and dispersion of the clay in a polymer resin, many researchers have performed the functionalization process of the clay using silane. This study aims to develop and characterize a polyester based powder coating containing different amounts of sodium montmorillonite (MMT- $\text{Na}^+$ ) modified with the silane 3-aminopropyltriethoxysilane ( $\gamma$ -APS). The clay modified with silane (S-MMT) or MMT- $\text{Na}^+$  clay were incorporated into a standard commercial formulation of a polyester based powder coating on the ratios of 2, 4 and 8 wt%. The incorporation of clay into the paint was in the molten state (extrusion). The clays, the powder coating and coating after curing were analyzed using different characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (MO). The powder coatings were applied on carbon steel panels by electrostatic method. The effect of incorporating different amounts of modified and unmodified clay on the physical properties and corrosion protection of the coatings obtained were evaluated using techniques such as gloss measurement, adhesion, flexibility, impact resistance, open circuit potential (OCP), immersion and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in sodium chloride solution and exposure to salt spray. XRD results confirmed the modification and intercalation of a bilayer of aminopropyl molecules in the interlayer spacing of the clay. By thermal analysis the S-MMT clay showed greater loss greater than the MMT- $\text{Na}^+$  clay due to the presence of silane in their structure. The MMT- $\text{Na}^+$  are presented in the form of large irregular agglomerates that have become smaller and thinner after its modification with silane. In the coatings obtained by incorporating different concentrations of MMT- $\text{Na}^+$  or S-MMT it was not detected the exfoliation of clay, characterizing a microcomposite. Through of the thermal characterization of the powder paint it was found that the coatings containing S-MMT clay showed lower thermal stability than other coatings due to the presence of the organic modifier. The presence of MMT- $\text{Na}^+$  or S-MMT clay (except 4 wt% of S-MMT clay) reduced the energy released in the process of crosslinking. The surface hardness of the coating was increased and the brightness was decreased with increasing clay content and this effect was most pronounced with the addition of 8 wt% of MMT- $\text{Na}^+$ . The adhesion of the coating to the substrate and the flexibility of the coating were not changed by the presence of clay, but the clay coatings containing S-MMT showed better results than coatings containing MMT- $\text{Na}^+$  regarding the impact resistance. Both electrochemical and exposure to salt spray tests the silane modified clay resulted in coatings with better corrosion performance than those coatings containing the unmodified clay. However, the corrosion protection of the coatings containing montmorillonite was not superior to the coating free of clay.

**Keywords:** montmorillonite, 3-aminopropyltriethoxysilane, functionalization, powder coating, polyester.

## 1 INTRODUÇÃO

A grande utilização de revestimentos de tinta em pó com finalidade protetora, sinalizadora e estética de materiais metálicos, pelos mais diversos setores industriais, tem exigido, cada vez mais, produtos e processos mais efetivos e menos poluentes. Isto torna a área de tintas em pó, juntamente com a de nanomateriais, um campo propício para o desenvolvimento de um novo segmento, o de tintas em pó nanoestruturadas.

Os nanocompósitos formam uma nova classe de materiais compósitos, nos quais uma nanocarga, material com pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, se encontra dispersa em uma matriz. A montmorilonita (MMT) tem sido muito utilizada como nanocarga por apresentar propriedades tais como, elevada razão de aspecto, capacidade de inchamento e troca iônica, plasticidade, boa resistência mecânica e a solventes e elevada capacidade de delaminação. A adição de nanocargas em baixa concentração (inferior a 10% em massa) proporciona uma melhora nas propriedades da matriz (polímero ou metal) tais como, propriedades mecânicas, de barreira e principalmente impermeabilidade e inflamabilidade, dentre outras, não observadas quando utilizados cargas convencionais em quantidades que variam de 10 a 60% (m/m).

Em estudos envolvendo nanocargas como a MMT, pesquisadores têm investigado a modificação da argila com silanos (HE *et al.*, 2005; SHANMUGHARAJ *et al.*, 2006; DEMIRBAS *et al.*, 2007; SHEN *et al.*, 2007; 2009; GUIMARÃES *et al.*, 2009; PISCITELLI *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2011; KHEMAKHEM; AMAR, 2011; PAUL *et al.*, 2011; MISHRA *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2012; YANG *et al.*, 2012; YU *et al.*, 2012).

Trabalhos têm sido realizados incorporando argilas modificadas com silano em diferentes matrizes poliméricas com o objetivo de melhorar as propriedades da matriz. Contudo poucos trabalhos têm sido relatados aplicando nanopartículas de MMT modificada com silano em uma matriz base poliéster com o propósito de obter um revestimento de proteção à corrosão. Por isso, o presente trabalho tem por objetivo obter uma tinta em pó base poliéster contendo MMT funcionalizada com 3-aminopropiltrietoxissilano ( $\gamma$ -APS) pelo processo de intercalação no estado fundido e caracterizá-la por diferentes técnicas quanto à sua morfologia, propriedades térmicas e mecânicas, bem como seu desempenho à corrosão.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver, caracterizar e avaliar o desempenho de proteção à corrosão de uma tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de montmorilonita modificada com silano.

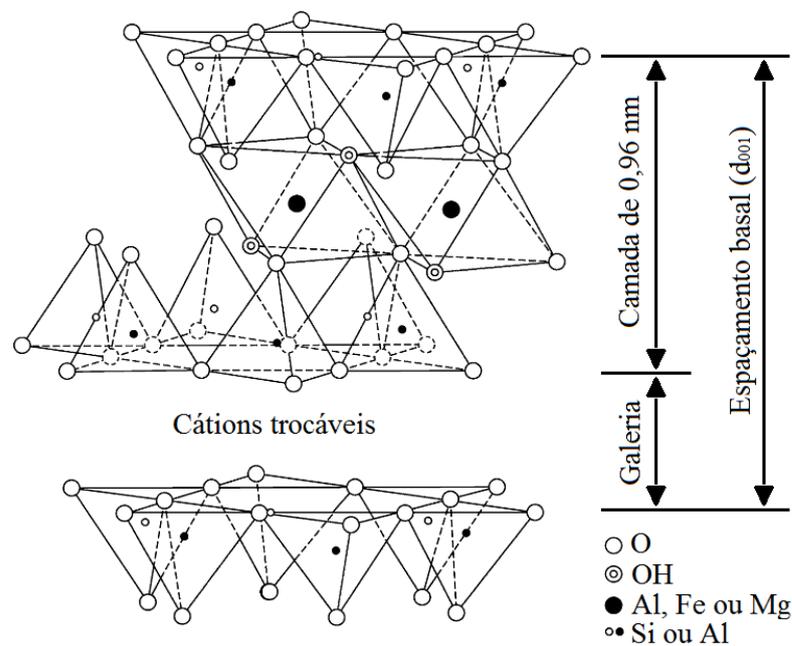
### **2.2 Objetivos Específicos**

- Aplicar um método adequado para a modificação da argila montmorilonita sódica (MMT- $\text{Na}^+$ ) com silano;
- Avaliar o efeito da incorporação de diferentes concentrações da argila modificada com silano (S-MMT) na formulação da tinta em pó base resina poliéster obtida no estado fundido;
- Caracterizar a tinta em pó e o revestimento curado quanto às propriedades mecânicas, térmicas, físicas e morfológicas;
- Avaliar o desempenho de proteção à corrosão do revestimento aplicado em painéis de aço carbono;
- Comparar os resultados obtidos para a tinta em pó isenta de cargas e contendo a S-MMT e a MMT- $\text{Na}^+$  nas propriedades finais do revestimento.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) é um argilomineral pertencente à família dos filossilicatos 2:1, ou seja, sua estrutura consiste de duas folhas tetraédricas de silicato ( $\text{SiO}_4$ ) intercalada por uma folha octaédrica de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), como ilustrado na Figura 1. As folhas são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a elas formando uma camada com espessura de 0,96 nm. As camadas estão empilhadas umas sobre as outras e ligadas fracamente entre si, por forças de van der Waals, deixando entre elas um espaço vazio denominado galeria ou espaço interlamelar (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; PAUL; ROBESON, 2008; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2009). A fórmula química geral da MMT é  $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  onde M indica os íons monovalentes trocáveis e x o grau de substituição isomórfica, que varia entre 0,5 e 1,3 (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; PAIVA *et al.*, 2008a; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).



**Figura 1.** Estrutura da argila montmorilonita (adaptada de ANDERSON *et al.*, 2010).

Durante a formação geológica das argilas, podem ocorrer substituições isomórficas (substituição de cátions estruturais por outros cátions de valência inferior) nas posições tetraédricas dos íons de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  e nas posições octaédricas dos íons  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  ou

$\text{Fe}^{2+}$  resultando em uma deficiência de cargas na estrutura cristalina e no surgimento de uma carga negativa na superfície da argila. Com a função de compensar as cargas negativas resultantes da substituição isomórfica, cátions trocáveis como sódio ( $\text{Na}^+$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) estão fixos eletrostaticamente na estrutura da argila. A maior parte dos cátions trocáveis se encontra no espaço interlamelar da argila e a outra parte nas superfícies laterais (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; BRIGATTI *et al.*, 2006; PAUL; ROBESON, 2008; CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2009; ANDERSON *et al.*, 2010).

Em presença de água, os cátions trocáveis presentes na estrutura da argila podem ser facilmente substituídos por outros cátions disponíveis em solução. A quantidade de cátions que a argila pode absorver ou trocar é denominado capacidade de troca catiônica (CTC) e é expressa em miliequivalentes por 100 g ( $\text{meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$ ) de argila seca (SANTOS, 1989; BRIGATTI *et al.*, 2006; GUIMARÃES, 2007). A unidade do CTC no Sistema Internacional de Unidades (SI) é  $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  que é numericamente equivalente a  $\text{meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$  (BRIGATTI *et al.*, 2006). A argila MMT apresenta CTC entre 80 e 150  $\text{meq}\cdot 100\text{ g}^{-1}$  (PAIVA *et al.*, 2008a; CHRISAFIS; BIKIARIS, 2011).

Outra propriedade da argila MMT é a elevada razão de aspecto (comprimento/espessura). A espessura de 0,96 nm e as dimensões laterais (que variam de 30 nm a micrometros) da camada da argila proporcionam uma elevada razão de aspecto que pode chegar a aproximadamente 1000 (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; CHRISAFIS; BIKIARIS, 2011; DUNCAN, 2011).

A utilização da argila MMT em nanocompósitos se deve às suas características estruturais: elevada razão de aspecto, CTC e capacidade de delaminação das camadas da argila (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008; CHOUDALAKIS; GOTSIS, 2009; DUNCAN, 2011).

Contudo, as argilas do tipo MMT em seu estado natural apresentam caráter hidrofílico e ao serem adicionadas em uma matriz polimérica tendem a não se dispersarem, formando aglomerados. 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) (HETZER; KEE, 2008; ZULFIQAR *et al.*, 2008; DUNCAN, 2011). Assim, as argilas devem ser modificadas organicamente a fim de aumentar o espaçamento interlamelar e diminuir a diferença de energia superficial entre matriz e argila, tornando-a mais compatível com o polímero (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; RAY; OKAMOTO, 2003; HETZER; KEE, 2008; PAIVA *et al.*, 2008a; PAUL; ROBESON, 2008; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

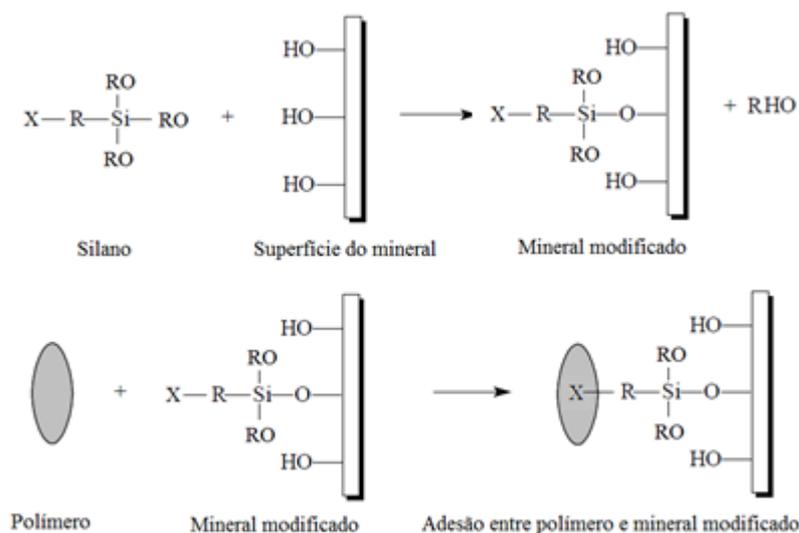
## 3.2 Silanos

Silanos são compostos químicos à base de silício que atuam como agentes de acoplamento e possuem reatividade orgânica e inorgânica na mesma molécula. A estrutura geral do silano é  $(RO)_3\text{-Si-(CH}_2)_n\text{-X}$ , onde RO representa o grupo hidrolisável (radical alcóxi) como metóxi ( $\text{OCH}_3$ ), etóxi ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) ou acetóxi ( $\text{OCOCH}_3$ ) e X é o grupo organofuncional não hidrolisável como amino ( $\text{-NH}_2$ ), vinil ( $\text{-CH=CH}_2$ ), epóxi, mercapto ( $\text{-SH}$ ), cloro ( $\text{-Cl}$ ) e metacrilóxi, entre outros (SAYILLAN *et al.*, 2004; ARKLES, 2006; DEMIRBAS *et al.*, 2007; XIE *et al.*, 2010). A Figura 2 apresenta a estrutura molecular do silano.



**Figura 2.** Estrutura molecular geral do silano (ARKLES, 2006).

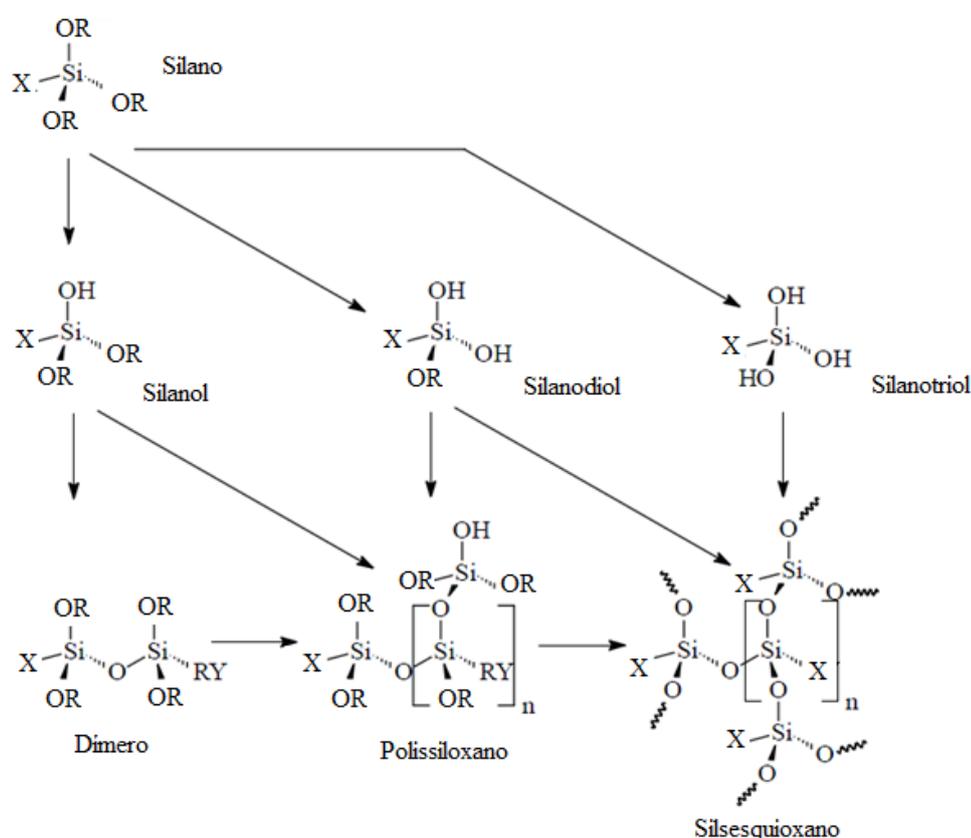
O silano estabelece uma interface entre o substrato inorgânico (vidro, metal, mineral) e o material orgânico (polímero, revestimento, adesivo) possibilitando a ligação entre eles. O grupo hidrolisável do silano se liga ao material inorgânico, enquanto o grupo organofuncional estabelece ligação com o material orgânico (ARKLES, 2006; OLIVEIRA JR, 2006; XIE *et al.*, 2010). A Figura 3 apresenta um esquema de ligação entre o silano e as hidroxilas superficiais do mineral, com subsequente adesão do polímero ao mineral modificado.



**Figura 3.** Esquema de reação entre o silano e as hidroxilas superficiais de um mineral, com subsequente adesão do polímero ao mineral modificado (adaptada de OLIVEIRA JR, 2006).

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presença de água é fundamental para hidrolisar os radicais alcóxi. A água pode estar presente na superfície do substrato, pode vir do ambiente ou pode ser adicionada no meio reacional (ARKLES, 2006; XIE *et al.*, 2010). Contudo, a presença de água pode provocar a ocorrência de reações secundárias. Conforme ilustrado na Figura 4, os grupos alcóxi são hidrolisados na presença de água formando os silanóis, que podem sofrer reações de condensação<sup>1</sup> com outras moléculas de silano formando oligômeros ou polímeros (polissiloxanos e silsesquioxanos) (ARKLES, 2006; OLIVEIRA JR, 2006; GUIMARÃES, 2007; ALVES, 2009; XIE *et al.*, 2010).



**Figura 4.** Subprodutos gerados por reação de hidrólise e condensação entre os silanos (adaptada de OLIVEIRA JR, 2006).

A velocidade de hidrólise e condensação do silano é influenciada pelos seguintes fatores: natureza do grupo hidrolisável e do grupo organofuncional do silano, pH, temperatura, concentração de silano e presença de catalisador (ARKLES, 2006; OLIVEIRA JR, 2006; XIE *et al.*, 2010). Além disso, a reatividade do silano é influenciada pela disponibilidade de reação

<sup>1</sup> Reação de condensação: reação química em que duas moléculas se combinam para formar uma única molécula, descartando outra molécula menor durante o processo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

dos grupos silanóis, uma vez que estes são responsáveis pela ligação do silano ao material inorgânico. A reatividade do silano diminui com a ocorrência da condensação entre os silanos (OLIVEIRA JR, 2006).

#### 3.3 Modificação química das argilas

A modificação da MMT tem como objetivo melhorar a compatibilidade e a dispersão da argila na matriz polimérica. Dentre os processos utilizados na modificação da MMT estão a adsorção de moléculas menores na superfície da argila, troca iônica com cátions orgânico/inorgânicos e funcionalização com compostos orgânicos (WYPYCH, 2004; PAIVA *et al.*, 2008b). O método mais empregado na modificação da argila MMT é a troca iônica dos cátions inorgânicos presentes na sua estrutura por surfactantes catiônicos, como os sais quaternários de amônio (KORNMANN, 2001; PAIVA *et al.*, 2008b; PAUL; ROBESON, 2008; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008).

O processo de modificação por troca iônica com os sais quaternários de amônio produz uma argila com caráter organofílico e com maior espaço interlamelar. A presença dos sais de amônio no espaço interlamelar enfraquece a interação entre as camadas da argila, facilitando a sua intercalação e/ou esfoliação na matriz polimérica (BERGAYA; LAGALY, 2001; PAIVA *et al.*, 2008b; PAUL; ROBESON, 2008; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008). Contudo, devido aos sais quaternários de amônio sofrerem degradação em temperaturas próximas à temperatura de processamento de muitas resinas poliméricas, a instabilidade térmica da argila organofílica (OMMT) torna-se uma forte limitação no processamento de nanocompósitos polímero/argila (XIE *et al.*, 2002; SHAH; PAUL, 2006; XU *et al.*, 2009; BIKIARIS, 2011; WANG *et al.*, 2012; HUSKIC *et al.*, 2013). Além disso, os sais de amônio usualmente empregados na modificação da argila não possuem grupos funcionais para promover ligações químicas com o polímero, resultando em uma fraca interação do polímero com a argila (OLIVEIRA JR, 2006; MANSOORI *et al.*, 2010; MANSOORI *et al.*, 2011; HUSKIC *et al.*, 2013).

##### 3.3.1 Modificação química das argilas por meio de funcionalização

A modificação da argila pode ocorrer pela presença de íons intercalados no espaçamento basal, íons fisicamente ou quimicamente adsorvidos, sendo este último denominado funcionalização. Funcionalização é a reação onde a molécula do composto

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

modificador é ligada quimicamente à lamela da argila, estabelecendo novas funções ao composto. Enquanto que na troca iônica o processo é reversível, na funcionalização ligações químicas com caráter covalente ocorrem entre a superfície da argila e as moléculas do composto modificador tornando o processo irreversível (WYPYCH, 2004).

A MMT possui, em sua superfície e região interlamelar, sítios ativos devido à presença das hidroxilas estruturais e cátions interlamelares facilmente trocáveis que permitem a sua modificação a partir da funcionalização. Para He *et al.* (2005, 2013) toda superfície interna, externa e bordas da MMT fornecem sítios ativos para a funcionalização da argila com o silano.

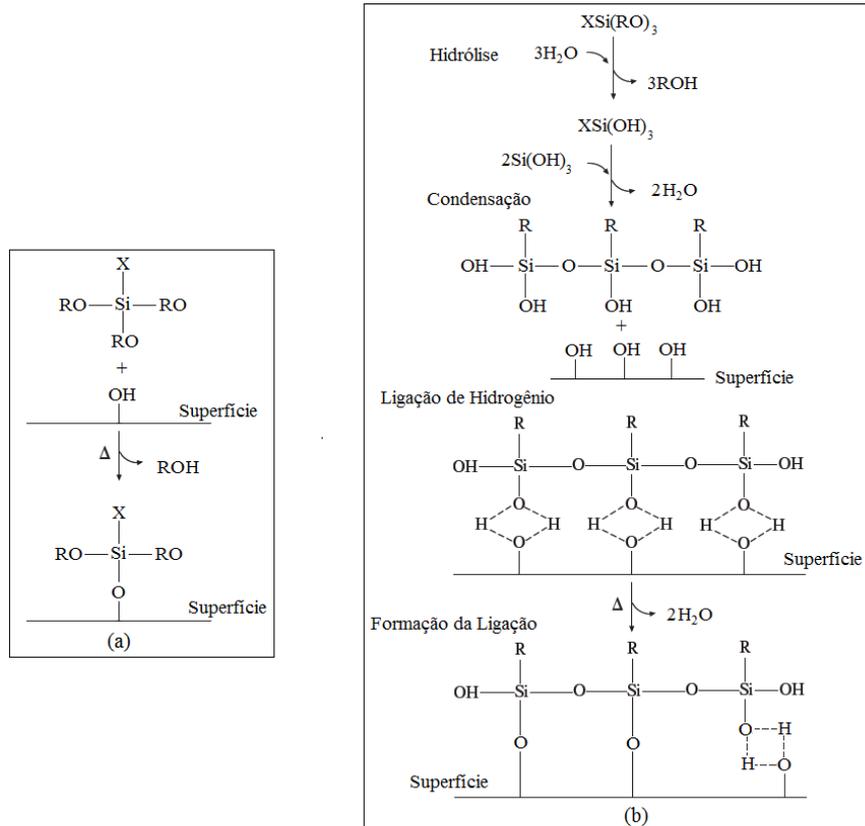
Quando a funcionalização do silano ocorre apenas na superfície externa da argila a altura do espaçamento basal não é alterada (PARK *et al.*, 2004). Contudo, quando o silano é funcionalizado ou intercalado no espaço interlamelar da MMT ocorre o aumento no espaçamento basal do mineral (HERRERA *et al.*, 2004, 2005; DANIEL *et al.*, 2008; HE *et al.*, 2014).

A funcionalização do silano na argila ocorre por meio da interação do radical hidrolisável do silano com as hidroxilas superficiais da argila a partir de ligações covalentes (SAYILKAN *et al.*, 2004; ARKLES, 2006; DEMIRBAS *et al.*, 2007; XIE *et al.* 2010).

A modificação da argila pode ocorrer em meio anidro ou aquoso (GUIMARÃES, 2007; ALVES, 2009; ARKLES, 2006). Em meio anidro, Figura 5 (a), a funcionalização ocorre via condensação direta com as hidroxilas presentes na superfície da argila. Nesta reação é necessário o uso de silanos e solventes puros e a eliminação do excesso de água adsorvida na superfície da argila (GUIMARÃES *et al.*, 2009).

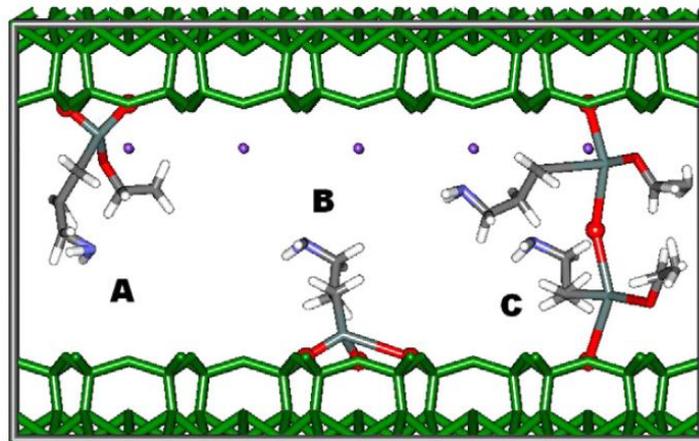
A modificação da argila em meio aquoso ocorre em quatro etapas, conforme a Figura 5 (b). Primeiramente os monômeros do silano são hidrolisados na presença de água liberando álcool e obtendo o grupo silanol (Si-OH), os silanóis sofrem reação de condensação com outras moléculas de silano formando oligômeros siloxanos, os quais reagem com os grupos hidroxilas da superfície da argila por meio de ligações de hidrogênio. A formação da ligação química entre a superfície da argila e o silano ocorre durante o processo de secagem ou cura, onde há liberação de água, fazendo com que as moléculas de silano fiquem ligadas covalentemente na superfície da argila (ARKLES, 2006; GUIMARÃES, 2007; XIE *et al.*, 2010).

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



**Figura 5.** Mecanismos de funcionalização do silano em substratos hidroxilados (a) em meio anidro e (b) em meio aquoso (adaptada de GUIMARÃES, 2007).

Piscitelli *et al.* (2010) propuseram que os átomos de silício (Si) do aminosilano e os átomos de oxigênio da superfície da argila podem se ligar covalentemente de três maneiras, conforme mostrado na Figura 6.



**Figura 6.** Representação das possíveis ligações covalentes entre os átomos de Si do aminosilano e os átomos de O da superfície da MMT. (A) duas ligações covalentes com a superfície da MMT; (B) três ligações covalentes com a superfície da MMT e (C) duas ligações covalentes entre as camadas da argila. Código de cores dos átomos: cinza – C; cinza claro – Si; azul – N; vermelho – O; branco – H (PISCITELLI *et al.* 2010).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Muitos pesquisadores têm estudado a funcionalização da argila MMT utilizando diferentes tipos de silano e condições de síntese (HE *et al.*, 2005; OLIVEIRA JR, 2006; SHANMUGHARAJ *et al.*, 2006; GUIMARÃES, 2007; SHEN *et al.*, 2007, 2009; BALOMENOU *et al.*, 2008; PISCITELLI *et al.*, 2010; HUANG *et al.*, 2011; IANCHIS *et al.*, 2011; WU *et al.*, 2012; HUSKIC *et al.*, 2013; BERTUOLI *et al.*, 2014; BRUCE *et al.*, 2014).

He *et al.* (2005) estudaram a modificação da argila MMT e da argila sintética hectorita com  $\gamma$ -APS em solução hidroalcoólica e concluíram que a modificação das argilas ocorre em duas etapas. Primeiramente as moléculas de silano são intercaladas no espaçamento interlamelar e em seguida ocorre a reação de condensação entre as moléculas de silano e a superfície da camada da argila. O estudo ainda demonstrou que o arranjo do silano no espaço interlamelar das argilas modificadas depende principalmente do tipo de argila utilizada.

Shanmugaraj *et al.* (2006) verificaram que a utilização de solventes com energia superficial superior à da MMT reduz a interação do aminosilano com a superfície da argila, fazendo com que a difusão do silano ocorra nas galerias do mineral. Para os autores, a interação do silano com a argila ocorre por dois processos: adsorção do silano sobre as bordas da argila e intercalação do silano nas galerias da MMT seguido da reação de condensação. Esses dois processos dependem da energia de superfície do solvente que está sendo utilizado como meio de dispersão.

Guimarães (2007) estudou a síntese de materiais híbridos nanoestruturados a partir da modificação da MMT e da argila sintética laponita com os silanos (3-mercaptopropil) trimetoxisilano e  $\gamma$ -APS na presença de tolueno ou de uma solução alcoólica sob refluxo. Foi constatada a existência de uma dependência direta do grau de funcionalização com o tipo de argila, o pré-tratamento ácido e o tipo de solvente utilizado.

Shen *et al.* (2007) realizaram um estudo para demonstrar o efeito do meio utilizado na modificação da argila e do número de grupos funcionais do silano. A modificação da MMT foi realizada com o silano  $\gamma$ -APS ou trimetilclorosilano utilizando dois meios de modificação: em solução hidroalcoólica ou em vapor de silano. A argila modificada com vapor de silano apresentou maior espaçamento basal que a obtida utilizando a solução hidroalcoólica devido ao diferente grau de hidrólise do silano. No vapor de silano ocorreu primeiramente a intercalação do silano no espaço interlamelar e após a hidrólise e a condensação do silano. Contudo, ao empregar uma solução hidroalcoólica os silanos se hidrolisaram facilmente, formando oligômeros de polissiloxanos, dificultando a intercalação destes oligômeros no espaço interlamelar da argila.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Além disso, Shen *et al.* (2007) observaram que argilas funcionalizadas com silanos trifuncionais apresentaram arranjo em bicamada, enquanto as funcionalizadas com silanos monofuncionais apresentaram arranjo em monocamada. Sendo que para um silano trifuncional é possível ocorrer mais de dez formas de condensação, resultando em um produto com estrutura complexa.

Em outro estudo, Shen *et al.* (2009) produziram e caracterizaram MMT e MMT ativada em meio ácido (A-MMT) com  $\gamma$ -APS em meio etanol/água e concluíram que a intercalação do silano na A-MMT foi maior do que na MMT sem tratamento ácido. Isso ocorre porque a ativação ácida aumenta o número de sítios ativos na superfície do mineral, criando defeitos estruturais nas folhas tetraédricas de  $\text{SiO}_4$ , resultando no aumento da área superficial da argila.

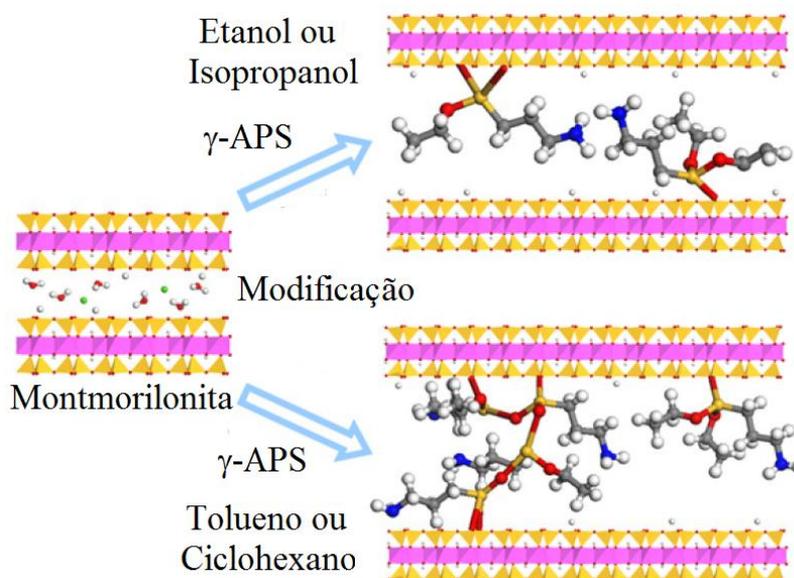
Piscitelli *et al.* (2010) estudaram a funcionalização da  $\text{MMT-Na}^+$  com três aminosilanos, seguindo duas diferentes rotas em termos da temperatura de reação e da concentração de silano. Eles constataram que o aumento da temperatura e da concentração inicial de silano facilita as interações entre o silano e a argila resultando no aumento da quantidade de silano funcionalizado. Além disso, os autores constataram que os silanos com maior cadeia molecular e grupos funcionais possuem uma forte tendência para reagir entre si e reduzir o espaçamento basal da argila resultante.

Bertuoli *et al.* (2014) estudaram a modificação da argila MMT com o silano  $\gamma$ -APS em diferentes condições de síntese. Eles observaram que a presença de água na solução de síntese proporcionou uma maior difusão de silano no espaço interlamelar da argila resultando no aumento do espaçamento basal. Além disso, constataram que a presença da água exerce uma maior influencia na quantidade de silano incorporado no espaçamento basal da argila modificada do que o tempo e temperatura de agitação. De La Orden *et al.* (2010) também constataram que a presença da água no meio reacional influencia na quantidade de silano intercalado no espaço interlamelar da argila.

Su *et al.* (2013) estudaram o efeito da polaridade do solvente utilizado como agente dispersante no processo de funcionalização. Eles constataram que a utilização de solventes apolares com baixa constante dielétrica (tolueno e ciclohexano) facilitam a intercalação, hidrólise e condensação das moléculas de silano, resultando em uma maior incorporação de silano na estrutura da argila e na formação de oligômeros de polissiloxano no espaçamento basal do mineral. Os oligômeros de polissiloxano ligados às camadas da MMT provocaram um efeito de bloqueio, ocasionando a perda da capacidade de inchamento do produto funcionalizado. Contudo, a utilização de solventes polares com alta constante dielétrica

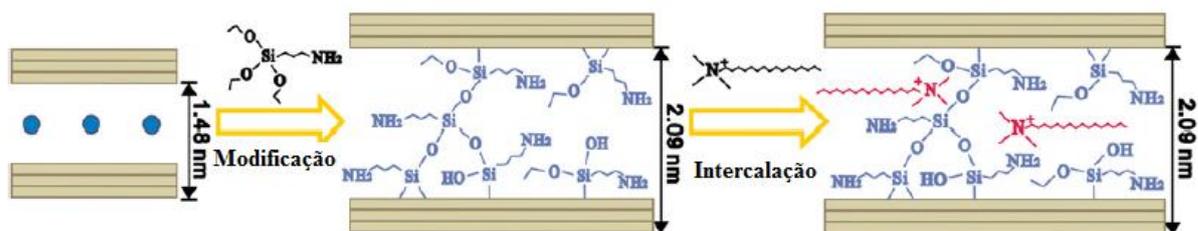
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

(etanol e isopropanol) resultou em uma menor incorporação de silano e em um baixo grau de condensação entre as moléculas de silano, não afetando a capacidade de inchamento da argila. O efeito do solvente utilizado na modificação da argila com o silano  $\gamma$ -APS, proposto por Su *et al.* (2013), pode ser visualizado na Figura 7.



**Figura 7.** Esquema do efeito da modificação da montmorilonita com  $\gamma$ -APS em diferentes solventes. Código de cores dos átomos: amarelo – Si; rosa – Al; azul – N; cinza – C; vermelho – O; branco – H, verde – Na (adaptada de SU *et al.*, 2013).

Em outro estudo, Su *et al.* (2012) modificaram a argila MMT em uma solução hidroalcoólica e avaliaram a propriedade de inchamento do produto modificado pela intercalação do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). Eles observaram que a argila funcionalizada com o silano perdeu a propriedade de inchamento após a sua modificação e atribuíram essa perda ao efeito de bloqueio resultante da condensação entre as moléculas de silano e entre os silanos hidrolisados e as camadas da argila, que estariam limitando a altura do espaçamento basal, conforme mostrado na Figura 8.



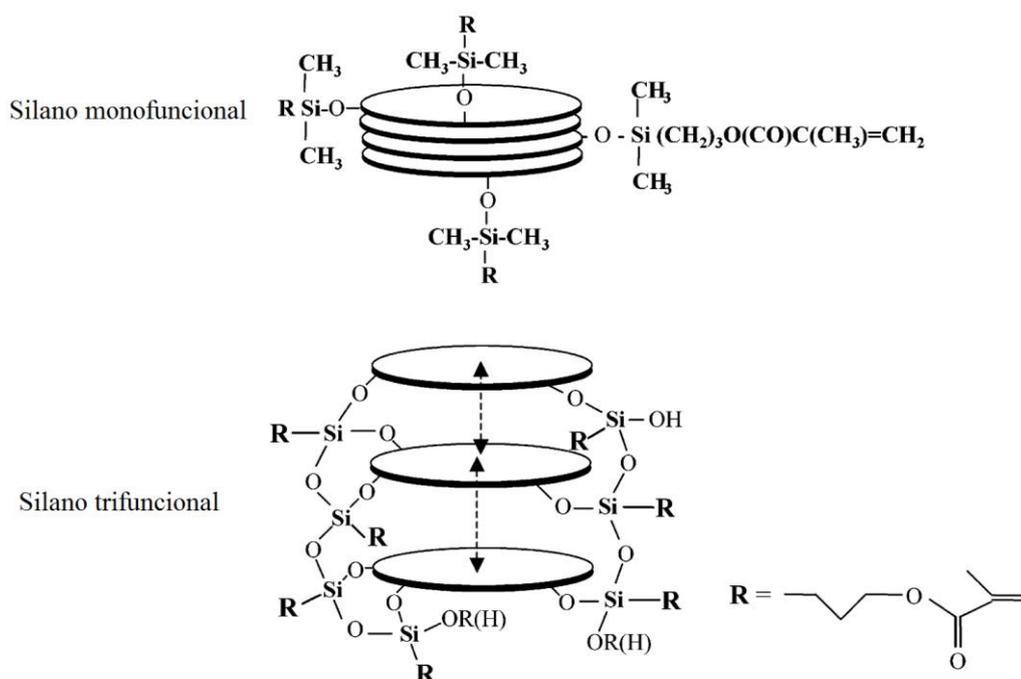
#### ● Cátions trocáveis

**Figura 8.** Esquema proposto para a modificação da argila MMT com  $\gamma$ -APS e a intercalação com CTAB demonstrando o efeito de bloqueio da altura do espaço interlamelar (adaptada de SU *et al.*, 2012).

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Oliveira Jr (2006) estudou a influencia do tipo e quantidade de silano, solvente e pH utilizado no tratamento químico da argila MMT com silano. Ele observou que utilizando o silano  $\gamma$ -APS o processo de intercalação foi mais efetivo que utilizando os silanos glicidoxipropiltriétoxissilano (GPS) e o metacriloxipropiltriétoxissilano (MPS) e também constatou uma relação direta entre o espaçamento basal da argila e a concentração de silano utilizada. O uso da água como solvente proporcionou uma maior expansão da argila e para o silano  $\gamma$ -APS o melhor pH foi considerado o pH natural da solução contendo o silano (pH entre 9 e 10).

Herrera *et al.* (2004, 2005, 2006) estudaram o efeito da funcionalidade do silano na modificação da argila laponita utilizando um silano monofuncional ou um silano trifuncional. Herrera *et al.* (2006) observaram que o silano trifuncional forma polissiloxanos que penetram no espaço interlamelar da argila enquanto o silano monofuncional se liga as bordas da argila por um único grupo silanol. Herrera *et al.* (2004) constataram que para o silano trifuncional, os polissiloxanos formados pela autocondensação das moléculas de silano reagem com as bordas da argila impedindo que o silano penetre no espaço interlamelar, resultando na perda da propriedade de inchamento da laponita. A Figura 9 ilustra o esquema de reação do silano trifuncional e monofuncional proposto por Herrera *et al.* (2004).



**Figura 9.** Representação esquemática da reação de funcionalização das moléculas do silano monofuncional e trifuncional com as bordas da argila (adaptada de HERRERA *et al.*, 2004).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

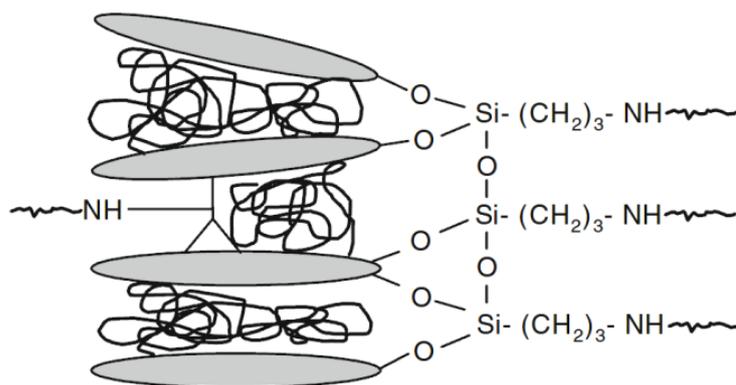
Herrera *et al.* (2005) estudaram a influência do tempo e concentração de silano sobre o quantidade e rendimento do silano funcionalizado. Eles observaram que a quantidade de silano funcionalizado aumenta com o tempo e quantidade de silano até um valor de saturação, o qual depende do tipo de silano, tempo de reação e condições de modificação.

Daniel *et al.* (2008) realizaram a modificação da laponita com o silano dimetiloctilmetoxisilano observando a influência do tempo de agitação por ultrassom, tempo de envelhecimento da solução e concentração de silano utilizado. Uma maior quantidade de silano funcionalizado foi obtida quando a agitação por ultrassom foi utilizada, isso ocorre devido à esfoliação forçada da argila que proporciona uma maior exposição dos sítios ativos (Si-OH). Eles constataram que o tempo de envelhecimento deve ser inferior a 24 horas para que não ocorra a remoção do silano funcionalizado, devido ao efeito de equilíbrio do sistema. As amostras preparadas com altas concentrações de silano foram menos afetadas pelas condições de equilíbrio que ocorrem no sistema, resultando em uma maior quantidade de silano funcionalizado.

A literatura também reporta estudos envolvendo a funcionalização de argilas OMMT com o objetivo de melhorar a sua compatibilidade com o polímero (CHEN *et al.*, 2005a; 2005b; CHEN; YOON, 2005; ZHANG *et al.*, 2006; DEAN *et al.* 2007; MANSOORI *et al.*, 2010; XU *et al.*, 2010; MANSOORI *et al.*, 2011; MISHRA *et al.*, 2012).

#### **3.4 Aplicações da argila modificada com silano em polímeros**

Muitos autores têm estudado a incorporação da argila funcionalizada com silano em diferentes polímeros. Choi *et al.* (2009) incorporaram a argila MMT modificada com o silano  $\gamma$ -APS na matriz epóxi e constataram, a partir da análise de DRX, que a modificação da argila com o silano restringiu a separação (esfoliação) das camadas da argila durante a reação de cura resultando na obtenção de um compósito com espaçamento basal semelhante ao da argila modificada. A Figura 10 ilustra o esquema de interação do polímero com a argila modificada com silano, proposto por Choi *et al.* (2009). Os autores constataram melhoria das propriedades mecânicas do compósito, proporcionada pela interação química entre as moléculas de epóxi e os grupos amina da argila funcionalizada.



**Figura 10.** Esquema de interação do polímero com a argila (CHOI *et al.*, 2009).

Spencer *et al.* (2011) adicionaram a argila Cloisite®15A modificada com o silano trimetoxifenilsilano no polipropileno e observaram resultados semelhantes aos constatados por Choi *et al.* (2009).

Wang *et al.* (2005) constataram que a argila funcionalizada com  $\gamma$ -APS, quando incorporada na matriz epóxi, apresentou elevado grau de esfoliação, resultando em um nanocompósito com melhores propriedades térmicas e mecânicas.

Shanmugaraj & Ryu (2012) observaram que a presença da argila modificada com o silano  $\gamma$ -APS na matriz epóxi resultou em melhores características de cura do nanocompósito quando comparado com a matriz epóxi pura.

Bruce *et al.* (2014) estudaram o efeito da funcionalidade do silano utilizado na modificação da argila sobre as propriedades do nanocompósito epóxi/MMT modificada com silano. Eles observaram que a estrutura do nanocompósito não depende da funcionalidade do silano, mas esta interfere nas propriedades térmicas e mecânicas do nanocompósito.

Piscitelli *et al.* (2012) estudaram o efeito da incorporação da argila MMT- $\text{Na}^+$  modificada com o silano  $\gamma$ -APS ou com o silano N-(2-aminoetil)3-aminopropiltrimetoxissilano na resina epóxi utilizando dois métodos diferentes de dispersão da argila. Para ambos os métodos de dispersão não foi constatado a esfoliação da argila na matriz polimérica. Apesar disso, os compósitos contendo a argila modificada com silano apresentaram melhores propriedades físicas, térmicas e mecânicas em relação à matriz epóxi e ao compósito contendo a MMT- $\text{Na}^+$ . Eles concluíram que a interação química entre a matriz epóxi e os grupos amina presentes na argila modificada exerceu uma maior influência nas propriedades do compósito do que o grau de esfoliação da argila na matriz polimérica.

O trabalho desenvolvido por Ha & Rhee (2008) mostrou o efeito da concentração de MMT sobre o comportamento à fratura dos nanocompósitos de resina epoxídica/MMT. A argila modificada com  $\gamma$ -APS apresentou melhor dispersão na matriz epóxi. A diminuição da

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

tenacidade foi observada com a adição de MMT, porém de forma não linear com o aumento na concentração de MMT. Em outro trabalho, Ha *et al.* (2007) concluíram que a adição da argila funcionalizada com silano também influenciou no módulo de elasticidade e na resistência à tração. A melhoria nas características foi atribuída ao aumento da esfoliação da argila, juntamente com o aumento da força interfacial entre a argila e a resina epóxi.

Para Silva *et al.* (2011), a incorporação de baixas concentrações, até 2,5% (m/m), da MMT modificada com N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriétoxissilano na resina epóxi proporcionou uma melhor dispersão da argila na resina, comportamento atribuído à presença de dois grupos amino (parte orgânica do silano) que reagem com a resina epóxi. A ligação do grupo epóxi à fração orgânica do silano contribuiu para a diminuição dos aglomerados (tactóides), proporcionando a delaminação da argila e a obtenção de uma estrutura esfoliada. A boa capacidade de esfoliação da argila funcionalizada com o aminosilano foi atribuída à ocorrência da incorporação do silano principalmente nas galerias da argila.

Para Di Gianni *et al.* (2008) a incorporação da MMT modificada com o silano GPS em uma matriz epóxi fotocurável resultou em nanocompósitos transparentes com estrutura intercalada/esfoliada e com melhor resistência térmica e mecânica que os revestimentos contendo a MMT sem tratamento.

Outros trabalhos também constataram que a incorporação da argila modificada com silano na matriz polimérica proporcionou uma melhor dispersão da argila e, conseqüentemente, melhores propriedades mecânicas e térmicas (SUBRAMANI *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2008; PARK *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2010; IANCHIS, *et al.*, 2011; MANSOORI *et al.*, 2011).

Huskic *et al.* (2013) incorporaram diferentes concentrações da MMT modificada com o silano  $\gamma$ -APS em uma resina epóxi e constataram, por meio da análise de DRX, que a intercalação da argila modificada na resina epóxi não ocorreu, obtendo-se um microcompósito. Eles observaram que o aumento da concentração de argila modificada resultou no aumento do módulo de armazenamento dos microcompósitos quando comparado à matriz epóxi pura.

Oliveira Jr (2006) adicionou 5% (m/m) da argila modificada com o silano  $\gamma$ -APS na matriz polipropileno e observou que não ocorreu a delaminação total da argila modificada no polímero. Contudo, os resultados relativos às propriedades mecânicas dos materiais obtidos mostraram que a argila modificada apresentou propriedades semelhantes às da argila OMMT, indicando que apesar do menor grau de dispersão, estas propriedades foram favorecidas pela maior interação entre a argila modificada e a matriz polimérica.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

A incorporação da OMMT modificada com silano em uma matriz polimérica também foi estudada por muitos pesquisadores. Mansoori *et al.* (2010) incorporaram diferentes concentrações da argila Cloisite®20A modificada com viniltriclorosilano na matriz poliácridamida. Eles observaram que a incorporação de baixas concentrações da argila modificada, até 7% (m/m), resultou na formação de nanocompósitos com estrutura esfoliada e/ou intercalada com temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) superior a do polímero. Para teores de argila maiores, 10 a 13% (m/m), eles observaram a formação de aglomerados de argila que ocasionaram a redução da  $T_g$ .

Chen *et al.* (2005a, 2005b) e Chen & Yoon (2005) modificaram diferentes OMMT com o silano glicidoxipropiltrimetoxisilano (GPTS) e estudaram o efeito da incorporação de 2% (m/m) das argilas modificadas na matriz Poli (L-ácido láctico) (PLLA). Chen *et al.* (2005a, 2005b) concluíram que a modificação da Cloisite®25A com o grupo epóxi foi fundamental para a obtenção de uma estrutura esfoliada, uma vez que utilizando a Cloisite®25A foi observada apenas a intercalação da argila no PLLA. Além disso, os nanocompósitos apresentaram elevada resistência mecânica devido ao aumento da interação entre o PLLA e a argila modificada. Chen & Yoon (2005) ao incorporarem as argilas Cloisite®15A, Cloisite®20A ou Cloisite®30B modificadas com o silano GPTS na matriz PLLA concluíram que a intercalação das argilas depende principalmente do composto orgânico utilizado na troca iônica e que a modificação com silano não contribui significativamente para a obtenção da estrutura intercalada. Resultado semelhante também foi observado por Zhang *et al.* (2006).

#### 3.5 Tinta em pó

As tintas em pó têm recebido crescente atenção devido a questões ambientais. Seus efeitos poluidores são poucos, pois não apresentam nenhuma emissão de compostos orgânicos voláteis e possibilitam o reaproveitamento de aproximadamente 98% do material que não adere nas superfícies onde a tinta em pó for aplicada (FU *et al.*, 2011; HU *et al.*, 2012).

Define-se tinta em pó como partículas finamente divididas de polímeros termoplástico ou termorrígido que podem conter pigmentos, cargas e aditivos, permanecendo, quando dispostas em condições favoráveis, finamente divididas durante a armazenagem (CAMARGO, 2002). As propriedades finais do revestimento são definidas, principalmente, pelo tipo de resina utilizada na formulação da tinta em pó (FAZENDA, 2009).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As tintas em pó termoplásticas caracterizam-se por não sofrerem nenhuma transformação química durante a secagem. O revestimento curado permanece com a mesma estrutura química da tinta em pó (LIBERTO, 2003; FAZENDA, 2009). A temperatura de processamento é mais elevada que as da tinta em pó termorrígida devido ao alto peso molecular das resinas termoplásticas, além disso, apresentam elevada viscosidade durante a fusão que afeta a propriedade de nivelamento e escoamento (LIBERTO, 2003). As tintas em pó termoplásticas podem ser à base de poliamidas, vinílicas e poliolefinas (FAZENDA, 2009).

As tintas em pó termorrígidas caracterizam-se pela ocorrência de reação química irreversível durante a cura. Antes da cura são resinas de baixo peso molecular e após formam cadeias com peso molecular elevado, conferindo melhores propriedades finais ao revestimento (FAZENDA, 1995; LIBERTO, 2003). Em relação às resinas termoplásticas, as resinas termorrígidas apresentam melhor fluidez e condições de extrusão devido ao baixo peso molecular, além de características como molhabilidade e elevada adesão ao substrato. As tintas termorrígidas permitem a incorporação de uma quantidade maior de pigmento e carga do que as tintas em pó termoplásticas (FAZENDA, 2009).

As tintas termorrígidas podem ser classificadas de acordo com o sistema polimérico usado em sua formulação. Dentre estes se encontram os sistemas epoxídico, híbrido, poliéster/TGIC, poliuretânico e acrílico (FAZENDA, 2009).

A escolha da resina utilizada na obtenção da tinta em pó é determinada em função do uso específico e das propriedades esperadas. Um comparativo das propriedades das resinas termorrígidas utilizadas na obtenção da tinta em pó é apresentado no Quadro 1 (CAMARGO, 2002).

**Quadro 1.** Propriedades da tinta em pó em função do tipo de resina

	<b>Epóxi</b>	<b>Híbrida</b>	<b>Poliéster</b>	<b>Poliuretano</b>	<b>Acrílico</b>
<b>Dureza</b>	E	MB	MB	B	B
<b>Flexibilidade</b>	E	E	E	E	R
<b>Durabilidade Exterior</b>	R	R	E	E	E
<b>Resistência à corrosão</b>	E	MB	MB	B	MB
<b>Resistência química</b>	E / MB	E / MB	MB	B	B

Classificação: E= Excelente; MB= Muito Bom; B= Bom e R= Ruim

Fonte: Camargo (2002)

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

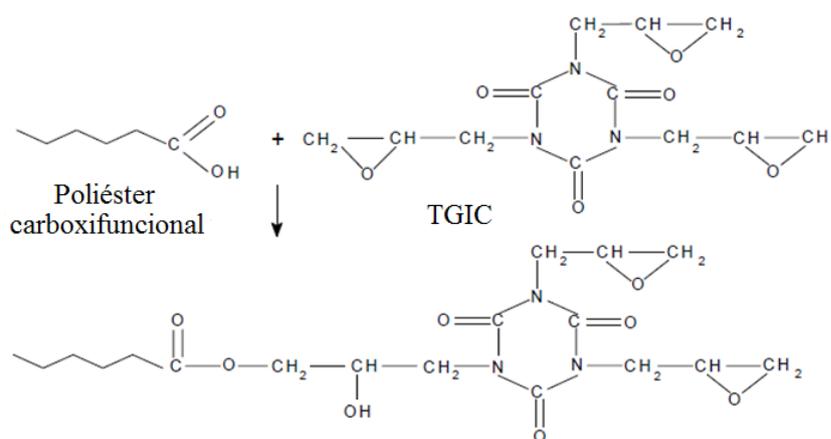
#### 3.5.1 Tinta em pó base poliéster

As resinas poliéster utilizadas na obtenção da tinta em pó são do tipo poliéster saturado, obtidas através da poliesterificação de poliácidos com poliálcoois, onde os diácidos e os glicóis são os mais comuns (MISEV, 1991; FAZENDA, 2009). Dependendo do componente que está em excesso, o poliéster pode ser terminado com o grupo carboxil ou hidroxil (MISEV, 1991).

As propriedades do revestimento final são definidas pela composição, grupo terminal reativo da resina poliéster, funcionalidade, massa molar do poliéster, tipo e quantidade de agente de cura utilizado (FAZENDA, 2009; PIAZZA *et al.*, 2012).

As tintas em pó base poliéster são obtidas, principalmente, utilizando resina poliéster carboxifuncional, a qual reage com um agente de cura, normalmente triglicidilisocianurato (TGIC), por meio da reação entre os grupos carboxílicos e epóxi (Figura 11) para formar revestimentos com excelentes propriedades mecânicas e estéticas (FAZENDA, 2009; PIAZZA *et al.*, 2012).

A tinta em pó do tipo poliéster apresenta excelente estabilidade ao calor e à luz, resistência ao intemperismo natural, excelente aspecto do acabamento no que se refere a brilho e nivelamento (FAZENDA, 2009).



**Figura 11.** Reação de cura do sistema poliéster/TGIC (adaptada de PIAZZA *et al.*, 2012).

### 3.6 Revestimentos orgânicos contendo argila

Dentre os métodos empregados para a proteção à corrosão de materiais metálicos, os revestimentos orgânicos vêm sendo muito utilizados devido a sua facilidade de aplicação e

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

boa propriedade de barreira. Contudo, a resistência dos revestimentos orgânicos é limitada, dependendo da espessura e características do revestimento, substrato e interface metal/revestimento os revestimentos orgânicos podem apresentar permeabilidade à água, ao oxigênio e a íons (JÈGDIC *et al.*, 2011).

A propriedade de barreira dos revestimentos orgânicos pode ser melhorada com a incorporação de cargas adequadas, tais como nanocargas que, mesmo em baixas concentrações, apresentam propriedades de barreira superiores às cargas convencionais (BEHZADNASAB *et al.*, 2011). Além disso, a presença da argila na matriz polimérica também pode influenciar nas propriedades térmicas (MALUCELLI *et al.*, 2009, DE RICCARDIS *et al.* 2011), mecânicas (LEE *et al.*, 2013) e de resistência à chama (FAN *et al.* 2013; WANG; WANG, 2014) do revestimento.

O aumento do efeito barreira e da resistência à corrosão do revestimento depende do teor, tipo e do estado de dispersão da argila, sendo que os nanocompósitos com estrutura esfoliada apresentam melhores propriedades que os microcompósitos (HANG *et al.*, 2007; HANG *et al.*, 2010; NEMATOLLAHI *et al.*, 2010; DE RICCARDIS *et al.*, 2011; BEHZADNASAB *et al.*, 2013; NAVARCHIAN *et al.*, 2014).

Piazza *et al.* (2012) produziram uma tinta em pó nanoestruturada incorporando diferentes concentrações de Cloisite®30B (2 e 4% (m/m)) em resina poliéster pela intercalação em estado fundido obtendo uma estrutura esfoliada com melhores propriedades de proteção à corrosão do aço carbono em relação à tinta em pó isenta de nanopartículas.

Em outro trabalho, Piazza *et al.* (2011) compararam o desempenho de um revestimento em pó base epóxi com adição de 2 e 4% (m/m) de uma carga convencional (sulfato de bário – BaSO<sub>4</sub>) com outro revestimento contendo 2 e 4% (m/m) de MMT modificada com sais de amônio (Cloisite®15A). A incorporação de MMT na formulação de revestimentos em pó base epóxi resultou na formação de nanocompósitos com estruturas intercaladas, com melhores propriedades anticorrosivas e físicas quando comparado ao microcompósito epóxi/BaSO<sub>4</sub>. Para o revestimento contendo 4% (m/m) de argila foram constatadas boas propriedades térmicas, de adesão e barreira.

Mirabedini & Kiamanesh (2013) estudaram o efeito da incorporação de micro e nanopartículas nas propriedades mecânicas e de adesão de uma tinta em pó poliéster. Os autores observaram que os revestimentos contendo 2% (m/m) de partículas apresentaram melhores propriedades mecânicas que os demais revestimentos analisados. Os revestimentos contendo mais que 3% (m/m) de partículas apresentaram a formação de aglomerados e bolhas responsáveis pela descontinuidade do filme e redução da força de adesão do revestimento.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Wang & Wang (2014) estudaram a influencia da OMMT na proteção ao fogo, resistência à água e à corrosão de um revestimento base água. Eles observaram que a incorporação de uma maior quantidade da OMMT (acima de 1% (m/m)) produziu um efeito negativo sobre a proteção contra o fogo do revestimento devido à formação de agregados de argila que diminuíram o efeito barreira. A incorporação de 1% (m/m) da OMMT resultou na formação de um nanocompósito com estrutura esfoliada que, devido ao efeito de barreira, melhorou a resistência de absorção da água e a resistência à corrosão em relação ao revestimento sem adição de argila. Lee *et al.* (2013) também observaram que a incorporação da OMMT melhorou a proteção à corrosão do revestimento base poliéster.

Malucelli *et al.* (2009) prepararam revestimentos nanoestruturados utilizando diferentes concentrações (5 e 10% (m/m)) de uma OMMT ou de uma argila modificada com silano. Eles observaram que dependendo do modificador utilizado, diferentes morfologias podem ser obtidas. A partir dos ensaios de corrosão eles verificaram que os revestimentos com estrutura esfoliada apresentaram melhores propriedades de proteção à corrosão do aço carbono que os revestimentos isentos de argila ou com estrutura intercalada.

O efeito da incorporação de diferentes concentrações e tipos de argilas (MMT e haloisita) sobre a proteção à corrosão de uma tinta em pó base epóxi foi estudado por Saarivirta *et al.* (2013). Os revestimentos contendo 0,5 e 1% (m/m) da MMT apresentaram melhor dispersão da argila e melhores propriedades de barreira e de proteção à corrosão em relação aos demais revestimentos estudados. A incorporação da argila haloisita na matriz polimérica prejudicou as propriedades de barreira e de proteção à corrosão do revestimento devido à orientação aleatória da argila na matriz polimérica. Contudo as propriedades mecânicas dos revestimentos contendo a haloisita foram superiores as do revestimento contendo a MMT.

Nematollahi *et al.* (2010) e Arianpouya *et al.* (2013) estudaram o efeito da incorporação de diferentes partículas na proteção à corrosão de revestimentos base epóxi e poliuretano, respectivamente. Para os autores, a melhoria das propriedades de proteção à corrosão dos revestimentos nanoestruturados pode ser devido à natureza, forma e tamanho da argila adicionada que preenchem espaços vazios, fendas e orifícios do revestimento e do substrato aumentando a propriedade de barreira do revestimento e, conseqüentemente, dificultando a permeabilidade do eletrólito no filme.

Bagherzadeh & Mousavinejad (2012) obtiveram um revestimento base epóxi utilizando a argila MMT-Na<sup>+</sup> ou Cloisite®30B. Uma parte da argila foi dispersa no endurecedor e outra parte na resina e após as misturas foram homogeneizadas utilizando um

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

homogeneizador por ultrassom. A incorporação da argila Cloisite®30B resultou na formação de um nanocompósito com estrutura intercalada e com resistência à corrosão superior às do revestimento puro.

Para a avaliação do efeito barreira dos revestimentos vários pesquisadores empregaram a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) (MAFI *et al.*, 2008; MALUCELLI *et al.*, 2009; SHI *et al.*, 2009; HANG *et al.*, 2010; NEMATOLLAHI *et al.*, 2010; BEHZADNASAB *et al.*, 2011; 2013; JÈGDIC *et al.*, 2011; SAARIVIRTA *et al.*, 2013). Esta técnica consiste na perturbação do meio (célula eletroquímica) através da aplicação de um potencial elétrico variável utilizando um potenciostato. A medida do efeito da oscilação do potencial sobre a célula eletroquímica é obtida na forma de corrente elétrica. Com a medida da corrente alternada que atravessa a célula eletroquímica obtém-se a impedância (Z) aplicando a Equação 1 (WOLYNEC, 2003):

$$Z = \frac{V}{I} \quad \text{Equação 1}$$

Sendo V o potencial elétrico aplicado e I a corrente elétrica medida. A frequência do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho pode variar de mHz até MHz.

A partir dos dados de impedância, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico que contém capacitores, indutores e resistores que representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula eletroquímica (WOLYNEC, 2003).

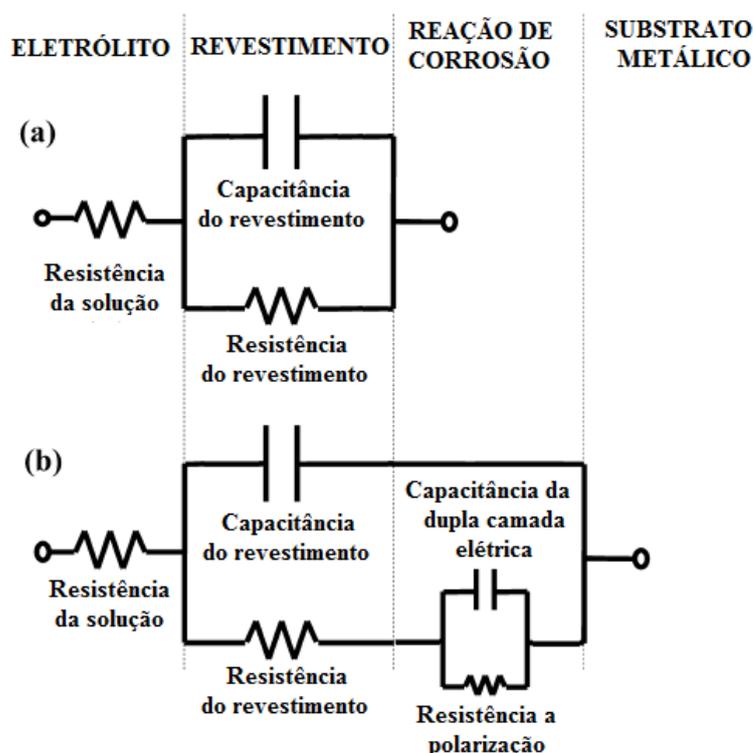
O espectro de impedância eletroquímica pode ser separado em duas partes distintas, conforme a frequência aplicada. A parte em alta frequência representa as propriedades de barreira do revestimento e a parte em baixas frequências está relacionada às reações que ocorrem nos poros e na interface metal/revestimento. Assim, a resistência e a capacitância do revestimento estão associadas aos fenômenos que ocorrem em alta frequência (SILVA, 2006; HANG *et al.*, 2007).

A propriedade de barreira de um revestimento está relacionada com a capacidade do filme em impedir e/ou dificultar a permeabilidade de gases e líquidos. A medida da capacitância é muito utilizada para monitorar o processo de permeação da água, sendo que a presença da água no revestimento implica no aumento da capacitância do filme (SILVA, 2006). A variação da capacitância de um revestimento com o tempo pode ser determinada através de medidas de impedância eletroquímica utilizando o método gráfico ou através do circuito elétrico equivalente (WOLYNEC, 2003; SILVA, 2006).

## 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A resistência do revestimento está relacionada com as falhas no filme. Com a presença da água na interface revestimento/substrato, ocorre o aumento na capacitância e a diminuição da resistência pelo aumento de falhas.

Malucelli *et al.* (2009) utilizaram a técnica de EIS para estudar a resistência à corrosão de um revestimento nanoestruturado curado por radiação ultravioleta em comparação com um revestimento epóxi puro. Os autores consideraram um circuito equivalente para representar o comportamento dos revestimentos. Para descrever as propriedades dos revestimentos foram consideradas a resistência e a capacitância do revestimento e para descrever a impedância na superfície do metal foi considerada a capacitância da dupla camada elétrica e a resistência à transferência de carga. Outros pesquisadores também fizeram as mesmas considerações sobre o circuito equivalente de revestimentos puros e nanoestruturados com o tempo de imersão (SHI *et al.*, 2009; NEMATOLLAHI *et al.*, 2010; BEHZADNASAB *et al.*, 2011; 2013; JÈGDIC *et al.*, 2011; SAARIVIRTA *et al.*, 2013). A Figura 12 apresenta o circuito equivalente considerado pelos pesquisadores para descrever o comportamento eletroquímico dos revestimentos com o tempo de imersão.



**Figura 12.** Circuitos equivalentes utilizados para descrever o comportamento eletroquímico dos revestimentos em diferentes tempos de imersão: (a) antes do eletrólito atingir o substrato metálico e (b) após o início do processo de corrosão devido a penetração do eletrólito pelo revestimento

(adaptada de NEMATOLLAHI *et al.*, 2010).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

Utilizando a técnica de EIS, Bagherzadeh & Mousavinejad (2012) verificaram que a adição de 5% (m/m) da argila Cloisite®30B na matriz epóxi aumentou as propriedades de proteção à corrosão dos revestimentos em comparação com o revestimento isento de carga. Inicialmente todos os revestimentos apresentaram elevada resistência, indicando que o filme se comportou como um capacitor ideal, ou seja, não ocorreu a difusão de água na estrutura do revestimento. Após 60 dias de imersão, os autores observaram que a amostra isenta de carga apresentou aumento no valor da capacitância e redução da resistência do revestimento, indicando a absorção de água. Os revestimentos contendo a argila apresentaram pouca variação da capacitância e resistência ao longo da análise. Com os dados obtidos pela EIS os autores calcularam os valores de absorção de água após 60 dias de imersão. Eles concluíram que o revestimento isento de argila absorveu quatro vezes mais água que o revestimento contendo a argila devido ao maior volume livre da matriz polimérica com relação ao nanocompósito. A argila atuou como uma barreira, dificultando a difusão do eletrólito pelo revestimento.

Outros autores também concluíram, utilizando a técnica de EIS, que a presença da argila na matriz polimérica melhorou as propriedades de proteção à corrosão dos revestimentos em relação ao revestimento isento de argila (SHI *et al.*, 2009; NEMATOLLAHI *et al.*, 2010; BEHZADNASAB *et al.*, 2011; 2013; JÈGDIC *et al.*, 2011; SAARIVIRTA *et al.*, 2013). A incorporação da argila resultou no aumento da resistência do revestimento e da resistência à transferência de carga e reduziu a capacitância do revestimento e a capacitância da dupla camada.

Como abordado anteriormente, a literatura têm relatado muitos estudos incorporando argilas modificadas ou não modificadas com silano em polímeros (principalmente na resina epóxi) com o objetivo de melhorar as propriedades do nanocompósito. Contudo, há poucos trabalhos sobre o efeito da adição de nanopartículas de MMT modificada com silano em uma matriz base poliéster aplicado à tinta em pó. Por isso, esta dissertação baseia-se no desenvolvimento e caracterização de uma tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> modificada com  $\gamma$ -APS.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

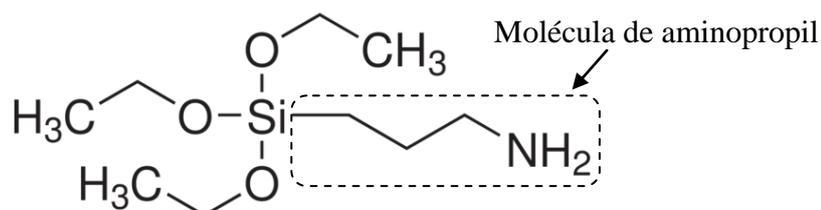
#### 4.1.1 Modificação química da argila

##### 4.1.1.1 Argila

A montmorilonita sódica (MMT- $\text{Na}^+$ ) com identificação de Cloisite® $\text{Na}^+$  foi fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., com capacidade de troca catiônica (CTC) de  $92,6 \text{ meq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ , densidade de  $2,86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  e espaçamento basal ( $d_{001}$ ) de  $1,17 \text{ nm}$  (BYK Additives & Instruments, 2013).

##### 4.1.1.2 Silano

O silano utilizado na modificação da argila foi o 3-aminopropiltriétoxissilano ( $\gamma$ -APS) fornecido pela Sigma-Aldrich com massa molecular de  $221,37 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , massa específica de  $0,942 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , ponto de ebulição de  $217 \text{ }^\circ\text{C}$  e pureza de 98% <sup>2</sup>. A fórmula molecular do  $\gamma$ -APS é  $\text{C}_9\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Si}$  e sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 13.



**Figura 13.** Fórmula estrutural do 3-aminopropiltriétoxissilano<sup>2</sup>.

##### 4.1.1.3 Reagentes

Os reagentes utilizados na modificação química da argila foram o álcool etílico absoluto 99,8% P.A fornecido pela Vetec e água destilada.

<sup>2</sup> Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440140?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 15 de maio de 2012.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

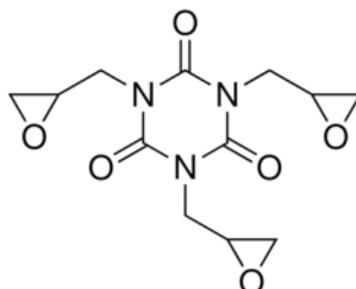
### 4.1.2 Obtenção da tinta em pó

#### 4.1.2.1 Resina poliéster

Para a obtenção da tinta em pó, utilizou-se a resina poliéster carboxilada fornecida pela empresa Reichhold com nome comercial Fine-Clad<sup>®</sup> M-8930 e índice de acidez de 32-38 mgKOH·g<sup>-1</sup> (REICHHOLD, 2008).

#### 4.1.2.2 Agente de cura

O agente de cura utilizado foi o triglicidilisocianurato (TGIC) fornecido pela Huntsman, com nome comercial Araldite PT 810, na forma sólida (*pellets*). O TGIC apresenta ponto de fusão entre 88 a 98 °C, massa molecular de 297 g·mol<sup>-1</sup> e fórmula molecular C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>. A Figura 14 apresenta a fórmula estrutural do TGIC (HUNTSMAN, 2008).



**Figura 14.** Fórmula estrutural do triglicidilisocianurato (PAQUET JR, 2013).

#### 4.1.2.3 Aditivos

Como aditivos foram utilizados os agentes alastrante e de superfície. O agente alastrante foi fornecido pela Estron Chemical Inc. com nome comercial de Resiflow<sup>™</sup> PV-60 e o agente de superfície utilizado foi a benzoína (2-hidróxi-1,2-difeniletanona) fornecida pela Datiquim Produtos Químicos Ltda.

#### 4.1.2.4 Substrato metálico

As tintas em pó foram aplicadas sobre painéis de aço carbono AISI 1005, com composição apresentada na Tabela 1 e dimensões de 70 mm x 120 mm x 0,75 mm. A análise

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

da composição química do substrato metálico foi realizada por espectrometria de emissão ótica no Laboratório de Ensaio Mecânicos (LAMEC) da UCS.

**Tabela 1.** Composição do aço carbono utilizado para aplicação da tinta em pó

Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)
C	< 0,005	Co	< 0,05	Ti	0,0029
Si	0,0217	Cu	< 0,01	V	< 0,005
Mn	0,2381	Mo	0,0138	W	< 0,05
P	0,0276	Ni	0,0155	Sn	0,0092
S	0,0104	Al	0,0425	Fe	99,54
Cr	0,0593	Nb	0,0152		

### 4.2 Métodos

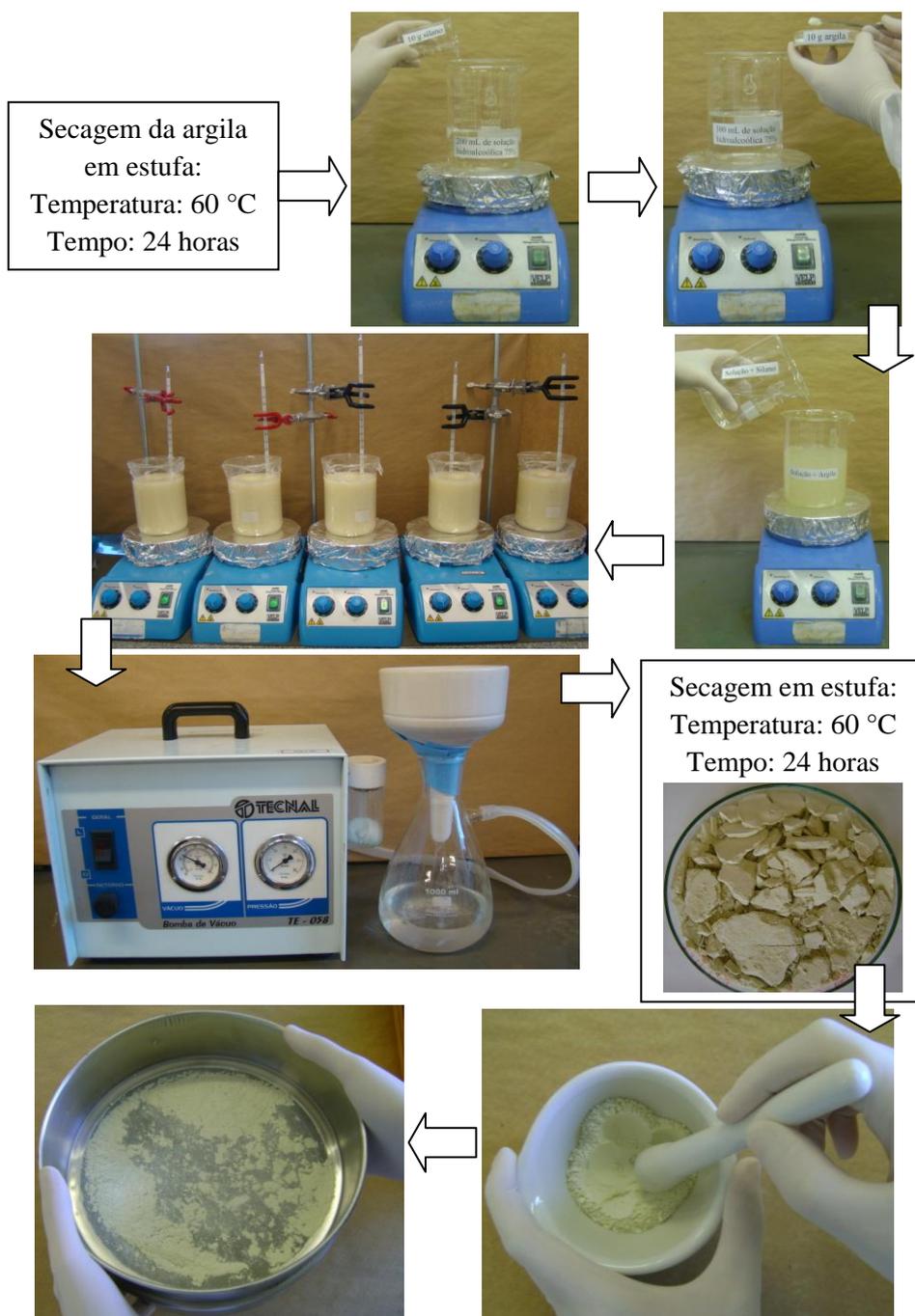
#### 4.2.1 Modificação química da argila com silano

A argila MMT-Na<sup>+</sup> foi previamente seca em estufa a 60 °C por 24 horas. Dez gramas de silano  $\gamma$ -APS foram dispersos em 200 mL de solução hidroalcoólica 75% (v/v)<sup>3</sup>, e mantidos em agitação magnética por 5 minutos. Em outro recipiente, 10 g de argila foram dispersos em 300 mL da mesma solução e a suspensão foi mantida em agitação magnética até a completa dispersão da argila. Após, a solução contendo silano foi adicionada na suspensão contendo argila e esta foi mantida em agitação magnética por 8 horas a 60 °C. A suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido úmido foi seco em estufa por 24 horas a 60 °C. A argila modificada foi macerada em grau e pistilo e peneirada em uma peneira malha Tyler nº 200 (abertura de 75  $\mu$ m). O produto resultante foi designado como S-MMT. A modificação da argila foi adaptado ao método utilizado por Shanmugharaj *et al.* (2006) e Bertuoli *et al.* (2014).

No fluxograma da Figura 15 estão apresentadas as etapas realizadas no processo de modificação química das argilas.

<sup>3</sup> 75% de etanol e 25% de água.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS



**Figura 15.** Ilustração das etapas realizadas no processo de modificação da argila MMT- $\text{Na}^+$  com o  $\gamma$ -APS.

#### 4.2.2 Modificação química da argila S-MMT com CTAB

A argila S-MMT foi modificada com o íon brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) para verificar o efeito da modificação química da argila com o silano  $\gamma$ -APS sobre a propriedade de inchamento da MMT. A modificação da argila S-MMT com o íon CTAB foi realizada seguindo o método de troca iônica utilizado por Su *et al.* (2012). Em um recipiente foram adicionados 4 g do íon CTAB em 200 mL de água deionizada, a solução foi mantida

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

em agitação por aproximadamente 1 minuto. Na sequência adicionou-se 4 g da argila S-MMT na solução contendo CTAB e a suspensão foi mantida sob agitação magnética por 6 horas a 60 °C. A suspensão foi filtrada a vácuo e o sólido úmido foi seco em estufa por 24 horas a 60 °C. A argila S-MMT modificada com o CTAB foi caracterizada por DRX.

### 4.2.3 Obtenção da tinta em pó base poliéster

A composição utilizada na obtenção do revestimento foi a de um verniz comercial base poliéster contendo diferentes teores (2, 4 e 8% (m/m)) de MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT. Na Tabela 2 está apresentada a formulação do verniz comercial utilizada na obtenção do revestimento.

**Tabela 2.** Formulação do verniz comercial utilizado na obtenção das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT

Material	Composição (PCR)
Resina poliéster/agente de cura	93/7
Agente alastrante	1
Benzoína	0,5
S-MMT ou MMT-Na <sup>+</sup>	2, 4 e 8

A identificação da tinta em pó foi realizada de acordo com a porcentagem e tipo de argila incorporada, conforme apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Nomenclatura adotada para identificar as tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT

Identificação	Teor de carga (%)	Argila
TP/0	sem carga	-
TP/2/MMT	2	MMT-Na <sup>+</sup>
TP/4/MMT	4	
TP/8/MMT	8	
TP/2/S-MMT	2	S-MMT
TP/4/S-MMT	4	
TP/8/S-MMT	8	

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

A argila (MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT) foi previamente seca em estufa a 60 °C por 8 horas. Os componentes da tinta em pó foram misturados manualmente a fim de obter uma mistura homogênea, conforme Figura 16.



**Figura 16.** Pré-mistura manual dos componentes da tinta em pó.

O processamento da tinta em pó foi realizado em uma extrusora duplarroscas co-rotante, modelo COR 20-32-LAB do fabricante MH Equipamentos Ltda., com  $L/D = 32$ , diâmetro de rosca de 20 mm. A Figura 17 apresenta a extrusora utilizada no processamento da tinta em pó.



**Figura 17.** Extrusora duplarroscas utilizada no processamento da tinta em pó.

A extrusora possui 8 zonas de aquecimento, e o perfil de temperatura empregado no processamento da tinta em pó foi de 90 °C (zona 1), 105 °C (zona 2) e 120 °C (zonas 3-8). A velocidade de rotação foi de 200 rpm e o perfil de rosca utilizado está apresentado na

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

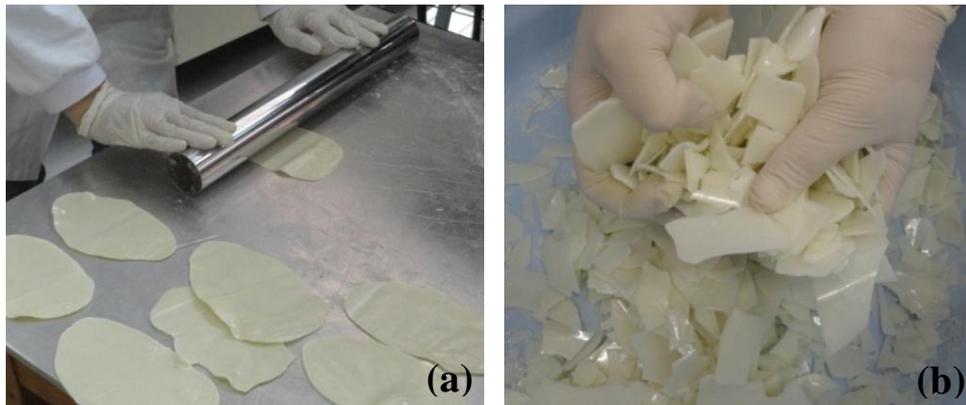
---

Figura 18. A alimentação da extrusora ocorreu com o auxílio de um dosador volumétrico SASA, utilizando uma frequência de vibração de 13,60 Hz (13 rpm). O tempo de residência da tinta na extrusora foi de 38 segundos e a produção média foi de 5,98 kg·h<sup>-1</sup>.



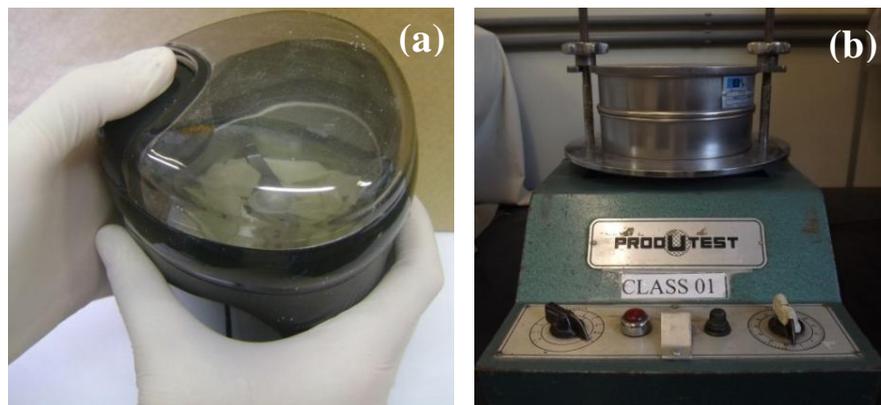
**Figura 18.** Perfil da rosca utilizada no processamento da tinta em pó.

Logo após ser extrusado, o material foi rapidamente resfriado e nivelado manualmente com o auxílio de uma haste de aço inoxidável cromada e uma chapa de alumínio, Figura 19 (a), e após, granulado manualmente na forma de *chips*, Figura 19 (b).



**Figura 19.** (a) Resfriamento e nivelamento manual e (b) granulação manual da tinta na forma de *chips*.

A tinta na forma de *chips* foi moída em um moinho de facas de bancada Cadence, Figura 20 (a), e peneirada em um classificador Prodotest, Figura 20 (b), utilizando uma peneira malha Tyler nº 200 (abertura de 75 µm) durante 10 minutos.

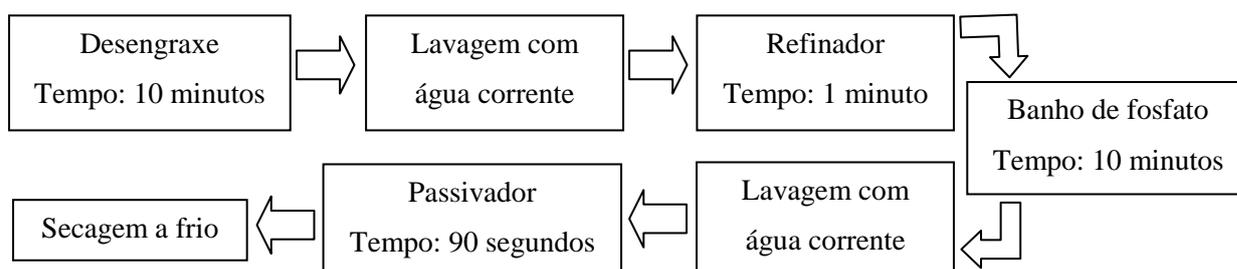


**Figura 20.** (a) Moagem dos *chips* e (b) peneiramento da tinta em pó.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.2.4 Preparação dos substratos de aço carbono para aplicação da tinta em pó

Os painéis de aço carbono foram previamente lixados utilizando lixas de granulometria 320, 400 e 600 e foram submetidos ao tratamento de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão, seguindo orientação do fornecedor do produto (Klintex Insumos Industriais Ltda). A Figura 21 apresenta as etapas realizadas no processo de fosfatização.



**Figura 21.** Fluxograma do processo de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão.

### 4.2.5 Aplicação e cura da tinta em pó sobre o aço carbono

A tinta em pó foi aplicada nos painéis de aço carbono por pulverização eletrostática (Figura 22) utilizando uma pistola tipo corona da marca TCA Eco Tecnoadvance.



**Figura 22.** Aplicação por pulverização eletrostática da tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT sobre os painéis de aço carbono.

A tinta em pó aplicada sobre os painéis de aço carbono foi curada em uma estufa marca MDH da DeLeo Equipamentos para Laboratório durante 20 minutos a 200 °C, como recomendado pelo fabricante da resina (REICHHOLD, 2008).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.3 Caracterização das argilas e da tinta em pó

No Quadro 2 estão apresentadas as técnicas utilizadas para caracterizar as amostras estudadas.

**Quadro 2.** Técnicas utilizadas na caracterização das argilas, da tinta em pó e do revestimento aplicado sobre o aço carbono.

Técnica	Amostra		
	Argilas	Tinta em pó	Revestimento aplicado sobre aço carbono
Difração de raios X (DRX)	X	X	X
Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	X		
Análise termogravimétrica (TGA)	X	X	
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	X		
Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS)	X		
Análise granulométrica		X	
Calorimetria diferencial exploratória (DSC)		X	
Tempo de gel		X	
Espessura média dos revestimentos			X
Microscopia óptica (MO)			X
Ensaio mecânicos (aderência, flexibilidade, resistência ao impacto e dureza a lápis);			X
Análise de brilho			X
Ensaio eletroquímicos (potencial de circuito aberto (OCP), imersão, exposição à névoa salina e impedância eletroquímica (EIS)).			X

#### 4.3.1 Análise estrutural por difração de raios X

A análise de DRX foi realizada em um difratômetro SHIMADZU-XRD 6000 com ângulo de difração ( $2\theta$ ), no intervalo de 1 a 12° e tempo de varredura de 0,05°/5s. O

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

equipamento foi operado utilizando uma tensão de 40 kV, corrente de 40 mA e utilizando a radiação  $K\alpha_{Cu} = 1,54178 \text{ \AA}$ .

O espaçamento basal  $d_{001}$  da argila foi determinado utilizando a equação de Bragg (Equação 2), sendo  $d_{001}$  a distância entre os planos (001),  $\theta$  o ângulo de difração,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente e  $n$  a ordem de difração (CANEVAROLO, 2003).

$$d_{001} = \frac{\lambda n}{2 \sin\theta} \quad \text{Equação 2}$$

### 4.3.2 *Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier*

Os espectros de absorção na região de infravermelho foram obtidos na região compreendida entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ , utilizando um espectrômetro Nicolet IS10 Thermo Scientific com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas pelo método de pastilha de brometo de potássio (KBr).

### 4.3.3 *Análise térmica por termogravimetria*

A análise de TGA foi realizada em um equipamento SHIMADZU TGA-50 utilizando uma taxa de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e vazão de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) com uma variação de temperatura de  $25$  a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e de  $500$  a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  em atmosfera artificial de ar sintético.

### 4.3.4 *Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e análise elementar*

A análise morfológica por MEV e a análise elementar por EDS foram realizadas no microscópio SHIMADZU modelo Superscan SSX-550, com tensões de aceleração de  $10$  e  $15 \text{ kV}$  e aumento de até  $3000\times$ . As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro durante o processo de metalização.

### 4.3.5 *Análise granulométrica*

A medida do tamanho médio das partículas foi realizada na empresa Pulverit do Brasil em um Medidor de Granulometria Laser Scirocco 2000M da Malvern Instruments com auxílio do software Mastersizer 2000.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.3.6 Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória

A análise de DSC foi realizada em um equipamento SHIMADZU DSC-60 com variação de temperatura de 25 a 300 °C, taxa de aquecimento de 20 °C·min<sup>-1</sup> e vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>. Para determinar a temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) realizou-se a análise de DSC com variação da temperatura de 20 a 150 °C, taxa de aquecimento de 20 °C·min<sup>-1</sup> e vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>.

### 4.3.7 Análise de cura por tempo de gel

O tempo de gel (*gel time*) foi determinado seguindo a norma ASTM D4217-07 na empresa Pulverit do Brasil utilizando uma chapa aquecida a 200 °C. A tinta em pó foi depositada sobre a chapa aquecida e misturada com o auxílio de uma espátula até atingir o ponto de gel (início da cura).

### 4.3.8 Espessura média dos revestimentos

Para determinar a espessura média dos revestimentos utilizou-se um medidor de espessura Elcometer®345 para substratos metálicos seguindo o método descrito na norma ASTM D7378-10. As medidas foram realizadas em seis pontos distintos da amostra como mostrado na Figura 23, sendo que para cada ponto foram realizadas três medidas.



**Figura 23.** Medidor de espessura e gabarito utilizado nas medidas de espessura dos revestimentos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

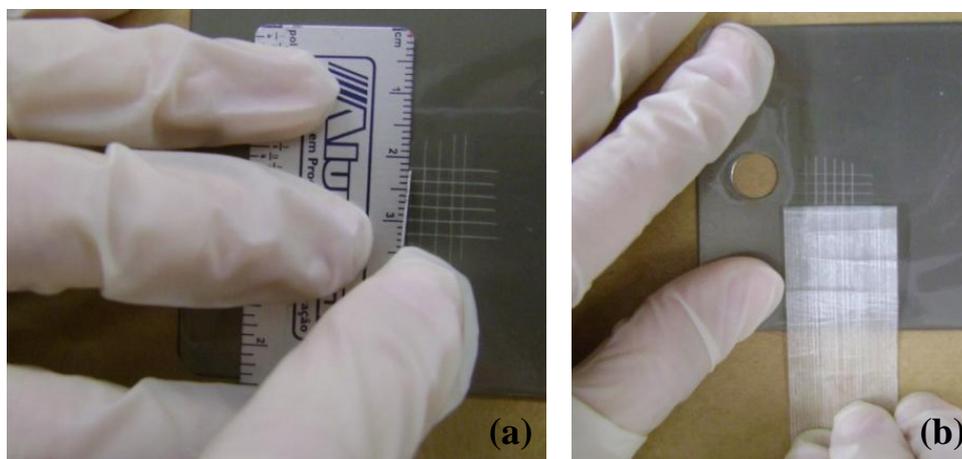
---

### 4.3.9 Análise morfológica por microscopia óptica

Para avaliar a superfície dos revestimentos aplicados sobre o aço carbono, realizou-se análise de MO utilizando um microscópio óptico metalográfico invertido da Nikon modelo Epiphot 200, com câmera digital Nikon modelo DXM 1200F.

### 4.3.10 Aderência

A aderência do revestimento ao substrato metálico foi avaliada seguindo o método B da norma ASTM D3359-09. Foram realizados seis cortes horizontais e seis cortes verticais com espaçamento de 2 mm e ângulo de 90° entre eles, Figura 24 (a). Uma fita adesiva 3M Scotch foi aplicada sobre a área cortada e, com o auxílio de uma borracha, a região foi alisada, para garantir o bom contato da fita ao substrato, durante 90 segundos. A fita foi removida em um único movimento em um ângulo de 180°, como mostrado na Figura 24 (b), e a área ensaiada foi comparada com os padrões da norma ASTM D3359-09.



**Figura 24.** Procedimento utilizado na análise de aderência (a) Cortes horizontais e verticais realizados no revestimento e (b) remoção da fita adesiva.

### 4.3.11 Resistência ao impacto

O teste de resistência ao impacto foi realizado no equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner conforme norma ASTM D2794-93 (2010), utilizando força de impacto de 50 kg·cm e 60 kg·cm tanto para o impacto direto quanto para o reverso.



## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

menores até que o lápis não corte ou risque o revestimento. O valor da dureza a lápis foi considerado como sendo a dureza do lápis que não cortou ou provocou ranhuras no filme. O teste foi realizado em duplicata sendo que para cada amostra foram realizadas duas repetições.

### 4.3.14 Medida de brilho

A análise de brilho foi realizada em triplicata, conforme a norma ASTM D523-08, utilizando um medidor de brilho Multi Gloss 268 plus da Konica Minolta.

### 4.3.15 Medida do potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto foi avaliado pela exposição de 4 cm<sup>2</sup> da amostra em 90 mL de solução de NaCl 3,5% (m/v) durante 76 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, como ilustrado na Figura 26. As medidas de OCP foram realizadas em triplicata.



**Figura 26.** Sistema utilizado para determinar o potencial de circuito aberto dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> e S-MMT aplicados sobre o aço carbono.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

### 4.3.16 Ensaio de Imersão

O ensaio de imersão foi realizado expondo uma área de 24 cm<sup>2</sup> do revestimento em 170 mL de solução de NaCl 3,5% (m/v). Uma incisão de 4,5 cm foi realizada no revestimento para avaliar a migração subcutânea. A amostra permaneceu em imersão por 42 dias (1008 horas de imersão), sendo realizada periodicamente a avaliação visual. Após as amostras serem retiradas da imersão realizou-se o ensaio de migração subcutânea seguindo a norma ASTM D1654-08. O teste de imersão foi realizado em duplicata.

### 4.3.17 Ensaio de exposição à névoa salina

Os revestimentos aplicados sobre o aço carbono foram expostos à névoa salina por 1008 horas em uma câmara fechada da marca BASS modelo USX-6000/2012 de acordo com a norma ASTM B117-11, utilizando solução de NaCl 5% (m/v), com pH de 6,5 a 7,2 e temperatura de 35±2 °C. As bordas e o furo das amostras foram protegidos com cera de abelha e uma incisão em forma de X foi realizada no revestimento para verificação da migração subcutânea. O ensaio foi realizado em triplicata e as amostras foram posicionadas em um ângulo de 15° a 30° em relação à posição vertical, conforme mostrado na Figura 27.



**Figura 27.** Sistema de fixação e posicionamento dos painéis de aço carbono revestidos com a tinta em pó durante o ensaio em câmara de névoa salina.

Durante o ensaio de exposição à névoa salina, o grau e a intensidade de empolamento foram classificados conforme a norma ASTM D714-02 (2009).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

---

Após a névoa salina, realizou-se a avaliação da migração subcutânea conforme a norma ASTM D 1654-08. As medidas do deslocamento foram realizadas a partir da incisão até a região onde o revestimento perdeu a aderência (um lado da raspagem) e perpendicularmente a incisão, sendo consideradas 10 medidas ao longo da incisão. As medidas foram realizadas com um paquímetro digital da marca Digimess.

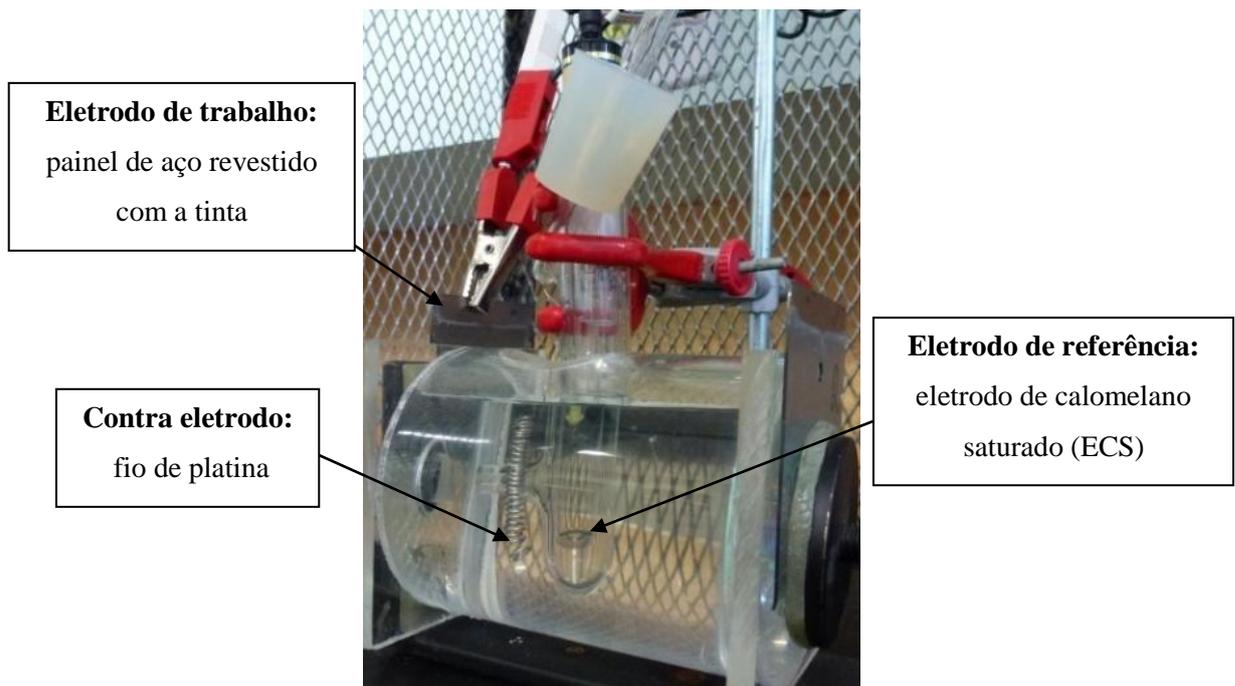
### 4.3.18 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada utilizando uma célula de três eletrodos posicionada no interior de uma gaiola de Faraday. A Figura 28 apresenta o sistema utilizado nas medidas de EIS e a Figura 29 apresenta a célula eletroquímica composta pelo eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado com KCl (ECS)) posicionado em um capilar de Luggin, contra eletrodo (fio de platina) e eletrodo de trabalho (painel de aço carbono revestido com a tinta em pó).



**Figura 28.** Sistema utilizado nas medidas de impedância eletroquímica.

As medidas de EIS foram realizadas expondo uma área de 78 mm<sup>2</sup> da amostra em uma solução de 3,5% (m/v) de NaCl. Os dados de EIS foram obtidos utilizando um potenciostato/galvanostato IviumStat da Ivium Technologies, auxiliado pelo software IviumSoft, aplicando uma faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz e uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV em torno do potencial de corrosão. As medidas foram realizadas como função do tempo de imersão.



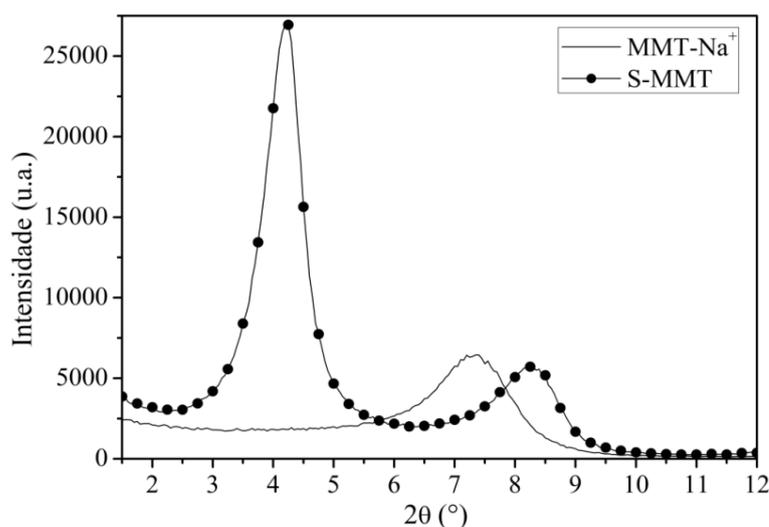
**Figura 29.** Célula eletroquímica utilizada para realizar as medidas de impedância eletroquímica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das argilas MMT-Na<sup>+</sup> e S-MMT

#### 5.1.1 Análise estrutural por difração de raios X

A Figura 30 apresenta o resultado da análise de DRX da argila MMT-Na<sup>+</sup> e S-MMT. Um aumento no espaçamento basal  $d_{001}$  da argila MMT-Na<sup>+</sup> foi observado após a modificação com silano. A argila MMT-Na<sup>+</sup> apresentou um pico de difração em  $2\theta = 7,35^\circ$ , que corresponde a um espaçamento basal  $d_{001}$  de 1,2 nm, e após a modificação com o silano  $\gamma$ -APS o espaçamento basal  $d_{001}$  da argila aumentou para 2,1 nm. Para a argila S-MMT foi observado um segundo pico de difração em aproximadamente  $2\theta = 8,3^\circ$ . Su *et al.* (2012) atribuíram este segundo pico de difração à reflexão (002).

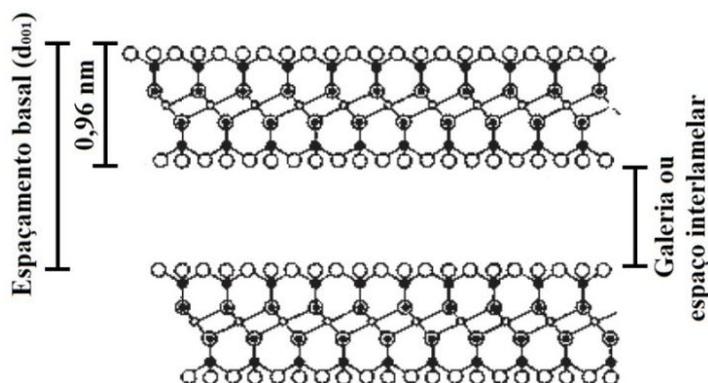


**Figura 30.** Sobreposição dos difratogramas de raios X das argilas MMT-Na<sup>+</sup> e S-MMT.

O aumento no espaçamento basal  $d_{001}$  observado após a modificação da MMT-Na<sup>+</sup> indicou a expansão da argila devido à intercalação e/ou funcionalização do silano entre as lamelas da MMT. Os resultados estão de acordo com os observados por diversos pesquisadores que, ao modificarem a argila MMT com silano, também observaram o aumento no espaçamento basal devido à presença do silano no espaço interlamelar da argila (SHANMUGHARAJ *et al.*, 2006; SHEN *et al.*, 2007; PISCITELLI *et al.*, 2010; SU *et al.*, 2012, 2013; BERTUOLI *et al.*, 2014; BRUCE *et al.*, 2014).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A altura do espaço interlamelar ou galeria pode ser estimada subtraindo a espessura da folha do filossilicato de 0,96 nm da altura do espaçamento basal  $d_{001}$ , conforme observado na Figura 31 e na Equação 3 (BERTUOLI *et al.*, 2014). A Tabela 4 apresenta os valores do espaçamento basal  $d_{001}$  e da altura do espaço interlamelar das argilas MMT- $\text{Na}^+$  e S-MMT.



**Figura 31.** Estrutura da argila MMT- $\text{Na}^+$  destacando o espaçamento basal, espessura da camada e espaço interlamelar da argila (Adaptado de ZHU *et al.*, 2003).

$$\text{Altura espaçamento interlamelar (nm)} = \text{Espaçamento basal } d_{001} - 0,96 \quad \text{Equação 3}$$

**Tabela 4.** Espaçamento basal  $d_{001}$  e espaço interlamelar das argilas MMT- $\text{Na}^+$  e S-MMT

<b>Amostra</b>	<b><math>d_{001}</math> (nm)<sup>a</sup></b>	<b>Espaço interlamelar (nm)<sup>b</sup></b>
MMT- $\text{Na}^+$	1,20	0,24
S-MMT	2,10	1,14

(a) Calculado pela Equação 2;

(b) Calculado pela Equação 3.

A MMT- $\text{Na}^+$  após a sua modificação apresentou aumento na altura do espaço interlamelar de 0,24 nm para 1,14 nm. De acordo com a literatura a molécula de aminopropil tem altura de aproximadamente 0,46 nm (HE, *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2007, 2009). A S-MMT apresentou altura do espaço interlamelar de 1,14 nm o qual sugere a presença de uma dupla camada de moléculas de aminopropil no espaço interlamelar da argila. Outros autores também relataram a obtenção de uma bicamada de moléculas de silano no espaço interlamelar da argila modificada (HE *et al.*, 2005; SHEN *et al.*, 2007, 2009; PISCITELLI *et al.*, 2010; SU *et al.*, 2012, 2013).

Piscitelli *et al.* (2010) realizaram uma simulação dinâmico molecular utilizando um modelo otimizado da MMT considerando que, após sua modificação, os parâmetros iniciais

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

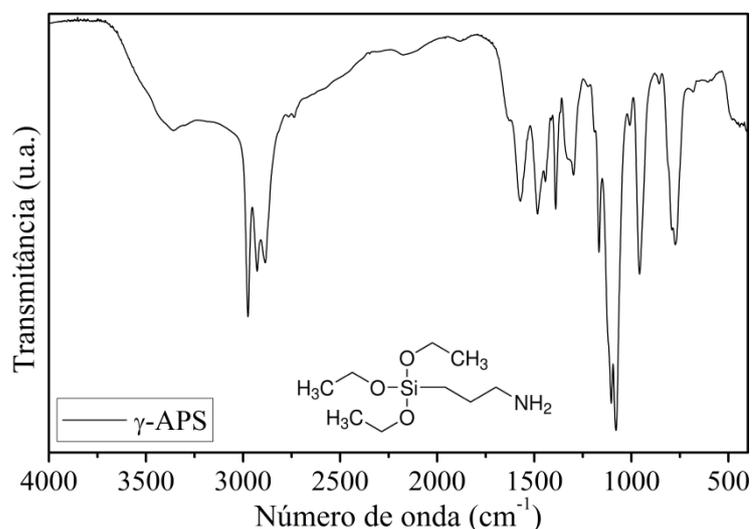
da célula unitária ( $a = 5,20 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,20 \text{ \AA}$ ,  $c = 10,13 \text{ \AA}$ ) foram alterados para  $a = 20,8 \text{ \AA}$ ;  $b = 27,6 \text{ \AA}$  e o parâmetro  $c$  foi prolongado de acordo com a obtenção de uma bicamada de moléculas de aminopropil.

Su *et al.* (2012, 2013), ao proporem um esquema ilustrando o efeito da solução empregada como meio de reação sobre a interação do silano com as camadas da argila, consideraram a presença de uma bicamada de moléculas de silano no espaço interlamelar da MMT.

He *et al.* (2005) e Shen *et al.* (2007) observaram que utilizando como meio reacional a solução hidroalcoólica ou o vapor do silano, as argilas modificadas com o silano trifuncional  $\gamma$ -APS apresentaram a formação de uma bicamada de moléculas de aminopropil no espaço interlamelar da MMT.

### 5.1.2 Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Figura 32 apresenta o espectro de FTIR do silano  $\gamma$ -APS e o Quadro 3 contém as bandas observadas no espectro de FTIR com as respectivas atribuições.



**Figura 32.** Espectro de FTIR do silano  $\gamma$ -APS.

O silano  $\gamma$ -APS apresentou bandas de absorção na faixa de  $1100$  a  $770 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem aos modos vibracionais do grupamento Si-O-C. Entre  $3000$  e  $2800 \text{ cm}^{-1}$  observou-se bandas de absorção devido ao estiramento das ligações C-H e as bandas na faixa de  $1500$  a  $1300 \text{ cm}^{-1}$  ocorreram devido à deformação das ligações C-H. A banda em  $1571 \text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação do grupo  $\text{NH}_2$  e a banda em  $3361 \text{ cm}^{-1}$  se deve à

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

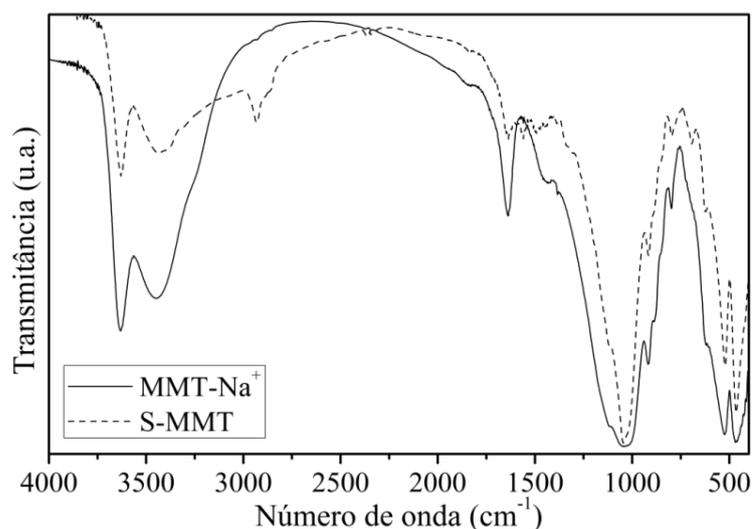
presença de umidade residual, sendo intensificada pelas absorções do  $\nu\text{NH}_2$  e da  $\delta\text{Si-O}$ . Os resultados estão de acordo com os observados por Oliveira Jr. (2006).

**Quadro 3.** Bandas de absorção observadas no espectro de FTIR do silano  $\gamma$ -APS

Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Nº de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3361	$\nu_{\text{as}}(\text{O-H})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$	1390	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
2974	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	1297	$\delta(\text{CH}_2)$
2927	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	1103	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-Si})$
2886	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	1079	$\delta_{\text{as}}(\text{Si-O-C})$
1571	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	958	$\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-C})$
1483	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	773	$\delta_{\text{s}}(\text{Si-O-C})$

Abreviações: *as*, assimétrica; *s*, simétrica;  $\nu$ , estiramento;  $\delta$ , deformação.

Na Figura 33 estão apresentados os espectros de FTIR das argilas MMT- $\text{Na}^+$  e S-MMT e no Quadro 4 encontram-se as bandas observadas no espectro de FTIR com suas respectivas atribuições.



**Figura 33.** Espectro de FTIR das argilas MMT- $\text{Na}^+$  e S-MMT.

A banda de absorção em  $3630\text{ cm}^{-1}$  corresponde a  $\nu(\text{O-H})$  das hidroxilas estruturais localizadas entre as camadas octaédricas e tetraédricas da argila. As bandas em  $3448$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$  ocorreram, respectivamente, devido ao  $\nu(\text{O-H})$  e a  $\delta(\text{O-H})$  das moléculas de água livre, adsorvidas e presentes no espaçamento interlamelar da argila. A intensa banda em  $1042\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída a  $\nu(\text{Si-OH})$  e as bandas em  $522$  e  $471\text{ cm}^{-1}$  correspondem a

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

$\delta(\text{Al-O-Si})$  e  $\delta(\text{Si-O-Si})$ , respectivamente. Bandas em 917 e 798  $\text{cm}^{-1}$  ocorreram devido à  $\delta(\text{O-H})$  das ligações  $\text{Al}_2\text{OH}$  e  $\text{AlMgOH}$ , respectivamente, as quais refletem a substituição parcial do Al octaédrico por Mg. Resultados semelhantes têm sido observados na literatura (OLIVEIRA JR, 2006; SHEN *et al.*, 2009; DE LA ORDEN *et al.*, 2010; MISHRA *et al.*, 2012; WU *et al.*, 2012, ZAWRAH *et al.*, 2014).

**Quadro 4.** Bandas de absorção observadas no espectro de FTIR das argilas MMT- $\text{Na}^+$  e S-MMT

N° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	N° de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3630	$\nu(\text{O-H})$ hidroxilas estruturais	1042	$\nu(\text{Si-OH})$
3448	$\nu(\text{O-H})$ da água	917	$\delta(\text{AlAlOH})$
1637	$\delta(\text{O-H})$ da água	798	$\delta(\text{AlMgOH})$
2931 <sup>a</sup>	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$	522	$\delta(\text{Al-O-Si})$
1560 <sup>a</sup>	$\delta_{\text{s}}(\text{NH}_2)$	471	$\delta(\text{Si-O-Si})$

Abreviações: as, assimétrica; s, simétrica;  $\nu$ , estiramento;  $\delta$ , deformação;

(a) Bandas observadas apenas na argila S-MMT.

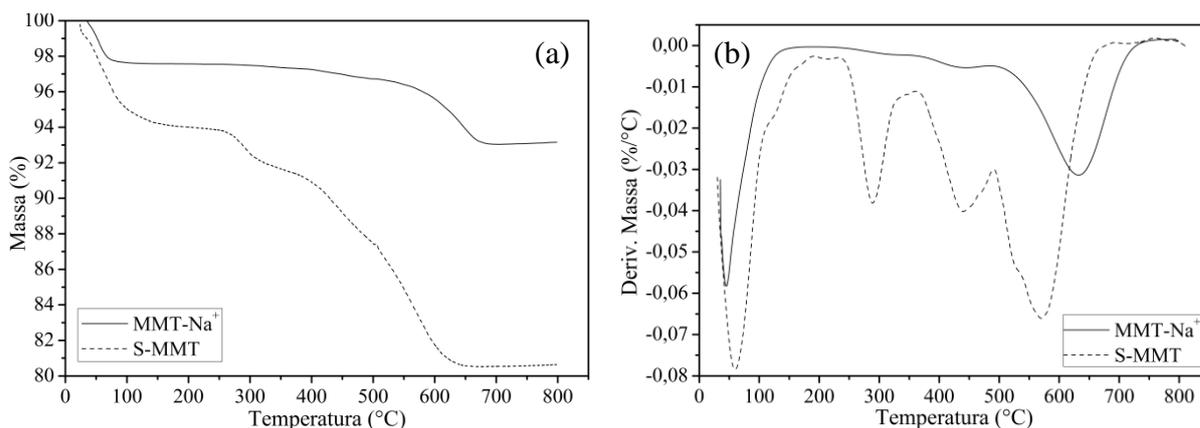
Ao comparar os espectros das argilas observou-se que a maioria das bandas de absorção se sobrepõe. Segundo Oliveira Jr (2006) a maioria das bandas de absorção referente ao silano estão sobrepostas às bandas de absorção da argila devido à semelhança dos grupamentos químicos existentes no silano e na argila.

A presença do silano na estrutura da argila S-MMT foi confirmada pelo aparecimento de duas bandas características do  $\gamma$ -APS. Novas bandas foram observadas em 2931 e 1560  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento assimétrico do grupo  $\text{CH}_2$  e à deformação do grupo  $\text{NH}_2$ , respectivamente. Muitos pesquisadores também observaram a banda de estiramento do  $\text{NH}_2$  em aproximadamente 3300  $\text{cm}^{-1}$ , mas esta não foi observada no presente trabalho provavelmente devido a sobreposição da banda da argila sobre a do silano. Os resultados obtidos a partir do FTIR corroboram com os observados na literatura (HE *et al.*, 2005; OLIVEIRA JR, 2006; SHEN *et al.*, 2007, 2009; CHOI *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2012; HUSKIC *et al.*, 2013; SU *et al.*, 2013, BERTUOLI *et al.*, 2014; BRUCE *et al.*, 2014).

### 5.1.3 Análise térmica por termogravimetria

A sobreposição dos termogramas de TGA e das derivadas termogravimétricas (DTG) das argilas MMT- $\text{Na}^+$  e S-MMT estão apresentados na Figura 34.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 34.** Sobreposição dos (a) termogramas de TGA e (b) DTG das argilas MMT-Na<sup>+</sup> e S-MMT.

A argila MMT-Na<sup>+</sup> apresentou dois eventos significativos de perda de massa. O primeiro evento, observado em temperaturas inferiores a 100 °C foi atribuído à eliminação da água fisicamente adsorvida (nas bordas, superfície externa e espaçamento interlamelar) e/ou a água de hidratação dos cátions trocáveis. O segundo evento, com temperatura de máxima degradação ( $T_{máx}$ ) em 630 °C foi atribuído à remoção da água resultante da desidroxilação dos grupos OH estruturais. Segundo He *et al.* (2003, 2006) em aproximadamente 600 °C a argila começa a perder as hidroxilas estruturais e a estrutura da camada começa a sofrer alteração em aproximadamente 900 °C.

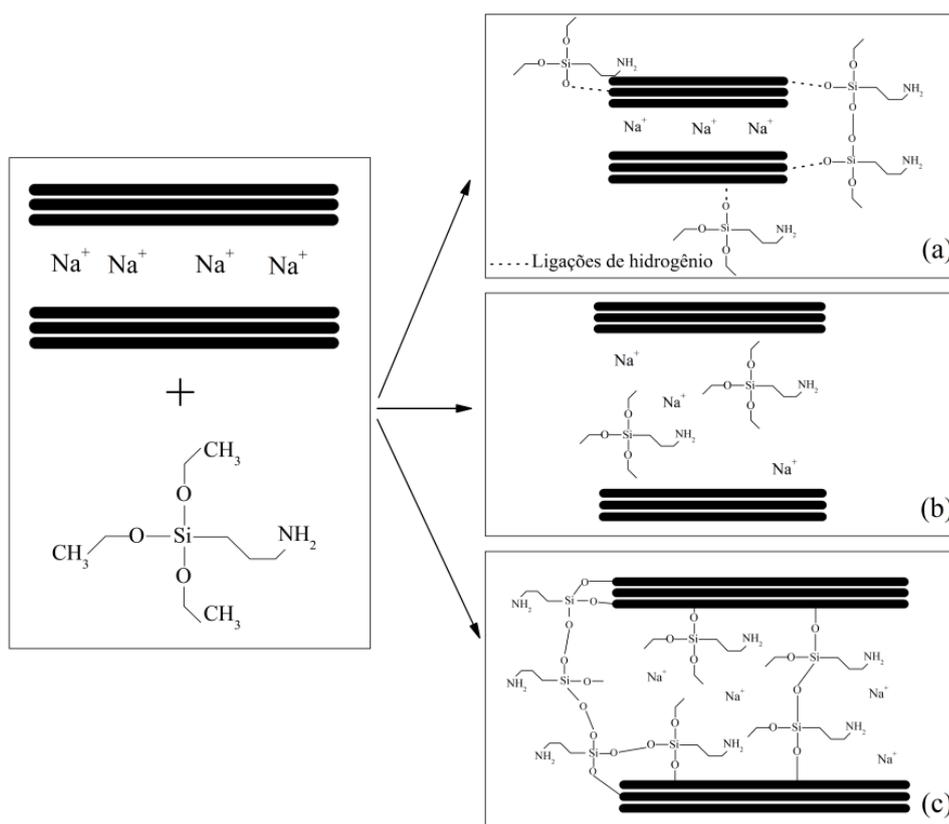
A pequena perda de massa (~ 0,8 %) observada entre 200 e 500 °C, também foi atribuída a desidroxilação dos grupos OH estruturais. Os resultados corroboram com os estudos de Oliveira Jr (2006); Shanmugaraj *et al.* (2006), Mishra *et al.* (2012), De La Orden *et al.* (2010), Paul *et al.* (2011), Silva *et al.* (2011) e Bertuoli *et al.* (2014).

Comparando as curvas da DTG das argilas MMT-Na<sup>+</sup> e S-MMT, Figura 34 (b), observou-se que a argila S-MMT apresentou eventos de perda de massa que não foram observados na DTG da MMT-Na<sup>+</sup>. Estes foram atribuídos à degradação das moléculas de silano fisicamente adsorvidas, intercaladas e/ou funcionalizadas (ligadas quimicamente) (HE *et al.*, 2005; SHANMUGHARAJ *et al.*, 2006; SHEN *et al.*, 2007, 2009; PISCITELLI *et al.*, 2010; SU *et al.*, 2012; BERTUOLI *et al.*, 2014; BRUCE *et al.*, 2014). A Figura 35 apresenta as possíveis interações do silano com a estrutura da argila.

Piscitelli *et al.* (2010) observou que a maior parte do silano incorporado na argila se encontra intercalado e funcionalizado no espaçamento basal da argila. Ainda constataram que a quantidade de silano funcionalizado aumentou em relação ao silano intercalado quando foi utilizando maior temperatura e concentração de silano.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Shanmugaraj *et al.* (2006) e Bertuoli *et al.* (2014) a presença da água no meio de dispersão proporciona uma maior difusão do silano no espaço interlamelar da MMT. Para Oliveira Jr. (2006) quando a MMT é colocada em presença de água, os cátions trocáveis se hidratam, aumentando o espaçamento basal, facilitando a intercalação do silano no espaço interlamelar. Além disso, em presença de água a reação de hidrólise e condensação do silano com as camadas da argila estaria ocorrendo com maior facilidade.



**Figura 35.** Interações possíveis entre o silano  $\gamma$ -APS e a argila MMT- $\text{Na}^+$ : (a) silano adsorvido (b) silano intercalado e (c) silano funcionalizado (adaptada de BERTUOLI *et al.*, 2014).

Na Figura 34 (b) são observados três eventos de degradação para a argila S-MMT. A perda de massa abaixo de 200 °C foi atribuída à evaporação da água fisicamente adsorvida e/ou das moléculas do solvente presente na estrutura da argila S-MMT. O segundo evento de perda de massa, observado entre 200 e 360 °C foi atribuído à remoção do silano funcionalizado nas bordas e/ou adsorvido na superfície da argila. A perda de massa entre 360 a 490 °C foi atribuída à remoção do silano intercalado no espaço interlamelar da argila e o evento de perda de massa entre 490 e 600 °C ocorreu principalmente devido à degradação do silano funcionalizado no espaço interlamelar e nas camadas da argila. A atribuição dos

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

eventos de perda de massa realizados foram baseados no que está reportado na literatura (HE *et al.*, 2005; SHANMUGHARAJ *et al.*, 2006; SHEN *et al.*, 2007, 2009; DE LA ORDEN *et al.*, 2010; PISCITELLI *et al.*, 2010; SU *et al.*, 2012; BRUCE *et al.*, 2014).

A partir das curvas de DTG foi constatado que o evento de perda de massa devido à desidroxilação da argila, observado para a argila MMT-Na<sup>+</sup> em 630 °C desapareceu após a modificação com silano. Resultado semelhante foi observado por He *et al.* (2005) que concluíram que o evento de perda de massa com T<sub>máx</sub> em 555 °C, observado para a argila modificada, ocorreu devido à decomposição do silano ligado quimicamente e da desidroxilação da argila. Outros autores atribuíram este fato, ao consumo dos grupos hidroxilas presentes na estrutura da MMT durante a reação de modificação química (PISCITELLI *et al.*, 2010; SU *et al.*, 2013).

Com os dados de TGA Piscitelli *et al.* (2010) e Su *et al.* (2013) calcularam, usando a Equação 4, o percentual de silano presente na estrutura da argila, o qual corresponde à relação entre o percentual de moléculas de silano e a massa total de inorgânicos.

$$\text{Quantidade de silano incorporado (\%)} = \frac{100 \times W_{200-600}}{100 - W_{200-600}} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo W<sub>200-600</sub> o percentual da perda de massa entre 200 e 600 °C.

A argila S-MMT apresentou perda de massa entre 200 e 600 °C de 12,2% que, conforme a Equação 4 corresponde a 13,9% de silano em sua estrutura. Resultado semelhante foi obtido por Su *et al.* (2013) que ao modificar a MMT com o  $\gamma$ -APS em etanol anidro, obteve 13,3% de silano incorporado na estrutura da argila, Silva *et al.* (2011) que incorporaram aproximadamente 10% de silano na argila MMT e Bertuoli *et al.* (2014) que ao modificarem a MMT com o  $\gamma$ -APS em solução hidroalcoólica e em água obtiveram, respectivamente, 14,3% e 12,3% de silano incorporado na argila.

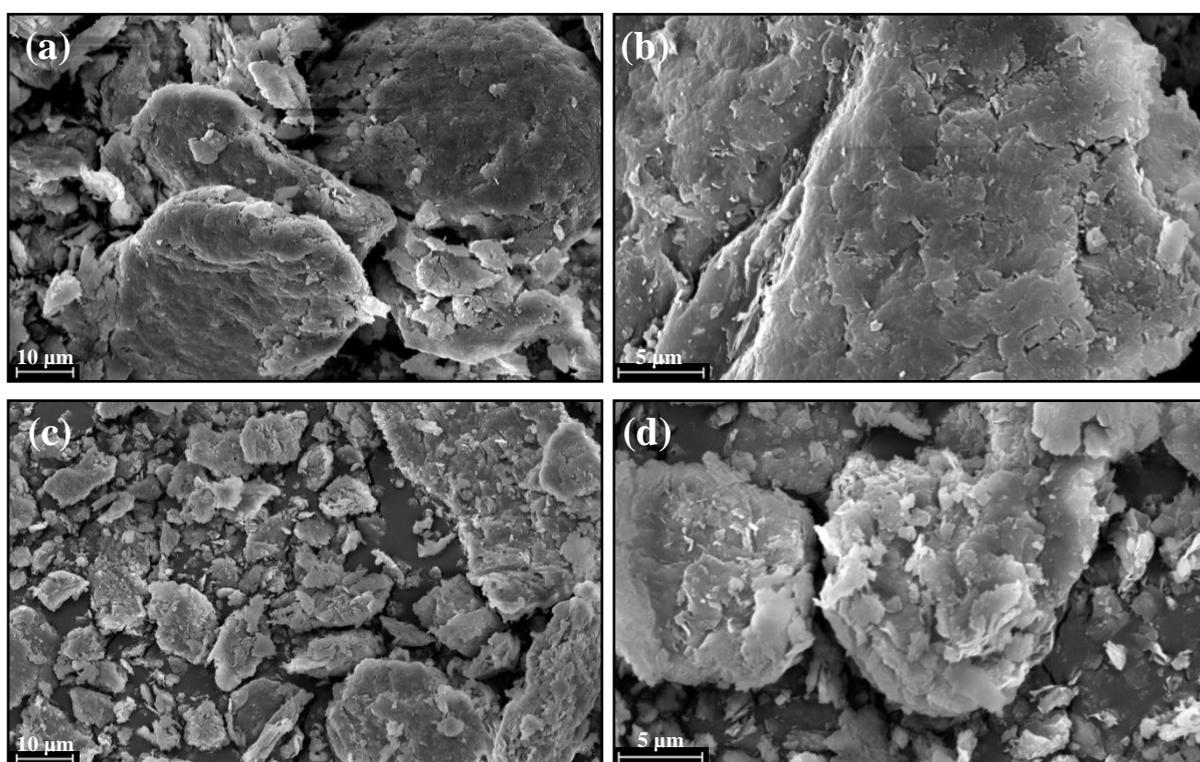
Para Piscitelli *et al.* (2010) a quantidade de silano incorporado variou com as condições de modificação e com o tipo de silano utilizado. Com o silano  $\gamma$ -APS a quantidade de silano incorporado na MMT variou entre 9,6% e 12,8%, sendo que a maior quantidade de silano incorporado ocorreu quando foi utilizada maior concentração de silano e temperatura de reação. Para os silanos com maior cadeia molecular a quantidade de silano incorporado na argila variou entre 17,1% e 23,8%.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

He *et al.* (2005) conseguiram incorporar 6% e 6,9% do silano  $\gamma$ -APS na estrutura da argila sintética hectorita e da MMT, respectivamente, e Wheeler *et al.* (2005) obtiveram 12,6% do silano  $\gamma$ -APS na estrutura da argila laponita.

### 5.1.4 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 36 apresenta as micrografias das argilas MMT- $\text{Na}^+$ , Figura 36 (a) e (b), e S-MMT, Figura 36 (c) e (d), obtida por MEV.



**Figura 36.** Micrografias obtidas por MEV das argilas (a) MMT- $\text{Na}^+$  com aumento de 1000x; (b) MMT- $\text{Na}^+$  com aumento de 3000x; (c) S-MMT com aumento de 1000x e (d) S-MMT com aumento de 3000x.

Por meio das micrografias obtidas por MEV observou-se que a argila MMT- $\text{Na}^+$  se apresentou na forma de grandes aglomerados irregulares, como também constatado por Zawrah *et al.* (2014). Após sua modificação, os aglomerados de argila ficaram aparentemente menores e mais finos. A diminuição do tamanho dos aglomerados de argila pode ter ocorrido devido à agitação mecânica contínua por 8 horas, utilizada na etapa de modificação da argila, e devido à presença do silano na estrutura da MMT, como também relatado na literatura (GUIMARÃES *et al.*, 2007; NEMATOLLAHI *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2012).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

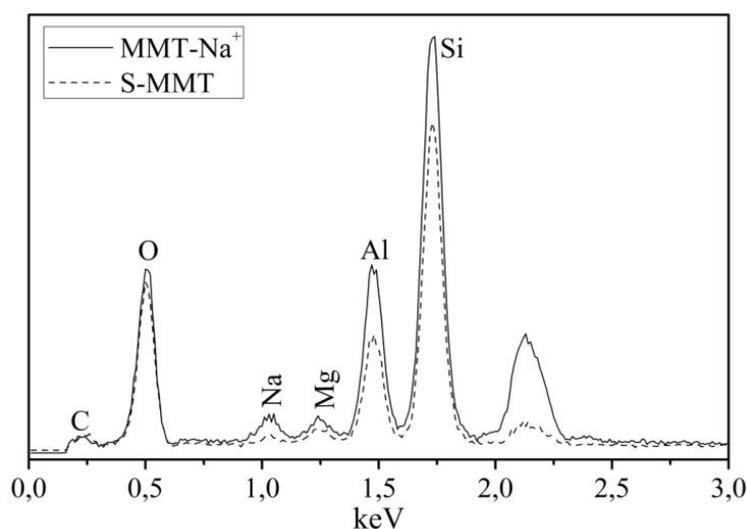
Wu *et al.* (2012) observaram que a modificação da argila provocou a formação de partículas de diferentes tamanhos e atribuíram este resultado à quebra das partículas durante o processo de modificação e aos diferentes graus de funcionalização da argila.

Guimarães *et al.* (2007) concluíram que a funcionalização da argila laponita com o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano promoveu a formação de agregados desordenados e pouco coesos devido à redução das interações entre as bordas da argila.

Para Nematollahi *et al.* (2010) a diminuição do tamanho dos aglomerados de argila pode ocorrer de duas maneiras: pela utilização de força mecânica e pela difusão de moléculas no espaço interlamelar da argila.

### 5.1.5 Análise elementar: espectroscopia de raios X por dispersão de energia

A Figura 37 apresenta o resultado da análise de EDS da argila antes e após sua modificação.



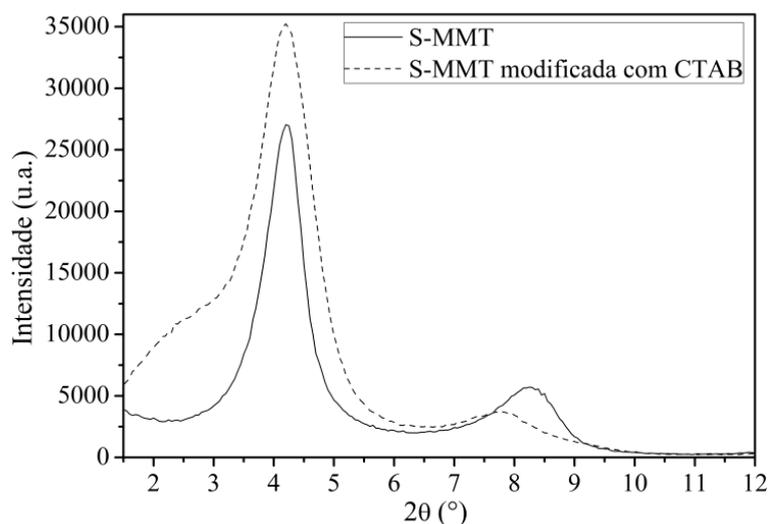
**Figura 37.** Espectro de EDS das argilas MMT-Na<sup>+</sup> e S-MMT.

Os resultados de EDS indicaram a presença de sódio na argila S-MMT, confirmando a permanência dos íons sódio no espaço interlamelar após a funcionalização. Piscitelli *et al.* (2010) ao realizar uma simulação dinâmico-molecular considerou que os íons de sódio, após a funcionalização da MMT-Na<sup>+</sup> com o aminosilano, permaneceram na estrutura da argila em uma nova posição de equilíbrio.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1.6 Influência da modificação química na propriedade de inchamento da argila

A propriedade de inchamento da argila é de grande importância para sua aplicação industrial, uma vez que controla a intercalação de macromoléculas e a esfoliação das camadas da argila (Su *et al.*, 2013). Para verificar a influência da modificação da MMT- $\text{Na}^+$  com o silano  $\gamma$ -APS sobre a propriedade de inchamento da argila realizou-se a modificação da S-MMT com o íon CTAB por meio da troca iônica. A S-MMT modificada com CTAB foi caracterizada por DRX. A Figura 38 apresenta a análise de DRX da S-MMT antes e após a troca iônica com o CTAB.



**Figura 38.** Sobreposição dos difratogramas de raios X das argilas S-MMT e da S-MMT modificada com CTAB.

Após o processo de troca iônica com o íon CTAB observou-se que não ocorreu nenhuma alteração no espaçamento basal  $d_{001}$  da argila S-MMT. Isso pode ocorrer devido ao silano estar exercendo um efeito de bloqueio, gerado pela forte ligação entre as camadas de argila, proporcionada pela funcionalização do silano na MMT.

Para Su *et al.* (2012) o efeito de bloqueio foi resultado da simultânea condensação dos silanos (ou oligômeros de silano) com as camadas de argila adjacentes. Durante a modificação, moléculas de silano entraram no espaço interlamelar da argila resultando no aumento do espaçamento basal  $d_{001}$ . Os silanos intercalados hidrolisaram devido à presença de água e sofreram condensação com outras moléculas de silano, formando oligômeros, e/ou se ligaram com as camadas adjacentes da argila. A formação dos oligômeros de silano provocou a expansão do espaçamento basal  $d_{001}$  e a funcionalização do silano com as camadas da argila

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

resultou na fixação da altura do espaço interlamelar em um determinado valor, provocando um efeito de bloqueio e perda da propriedade de inchamento da MMT.

### 5.2 Caracterização da tinta em pó

#### 5.2.1 Análise granulométrica

Segundo Misev (1991) e Plantz (2004) o tamanho médio das partículas da tinta em pó influencia na sua aplicação, recuperação e na aparência do revestimento final, exercendo uma relação direta com a espessura do revestimento após a cura.

A tinta em pó depositada na superfície do objeto a ser pintado deve possuir distribuição granulométrica adequada para que as partículas se organizem e ocupem todos os espaços vazios (interstícios) entre as próprias partículas. Partículas com dimensões superiores à espessura da camada final desejada provocarão uma irregularidade na película final (MISEV, 1991).

A análise granulométrica foi realizada com o objetivo de verificar os tamanhos médios das partículas das tintas em pó. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5.** Tamanho médio de partícula das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT obtido por análise granulométrica

<b>Amostra</b>	<b>Tamanho médio (µm)</b>
TP/0	45,2
TP/2/MMT	42,6
TP/4/MMT	42,2
TP/8/MMT	46,1
TP/2/S-MMT	51,5
TP/4/S-MMT	51,6
TP/8/S-MMT	51,4

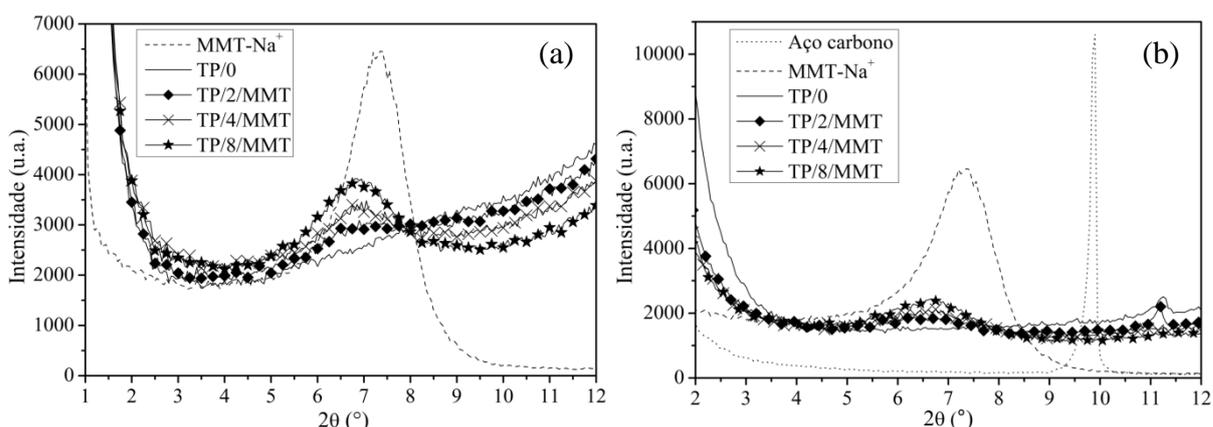
A aplicação por pulverização (pistola) eletrostática requer que as partículas da tinta em pó apresentem tamanho médio inferior a 100 µm (FAZENDA, 2009). Para todas as amostras, o tamanho médio das partículas ficou abaixo do tamanho médio necessário para a sua aplicação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

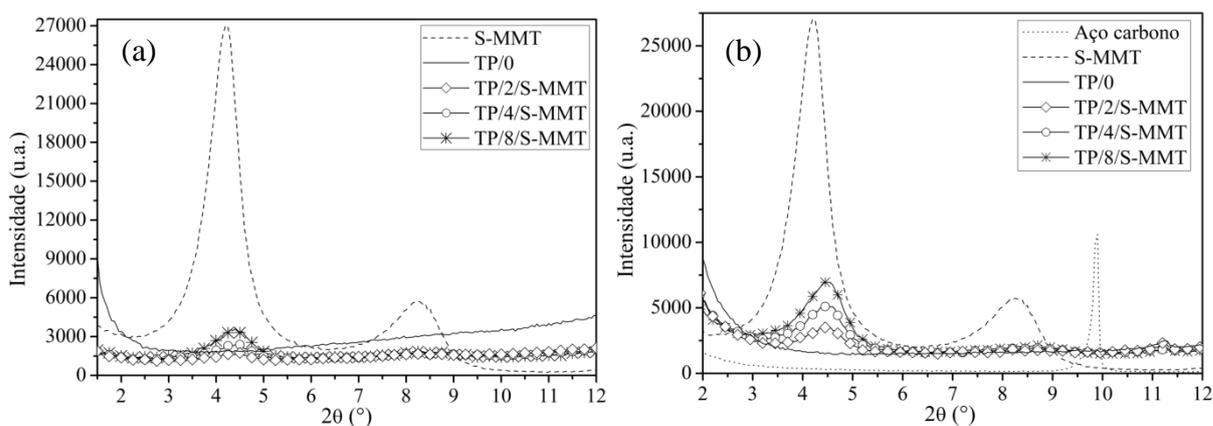
Analisando os resultados obtidos foi constatado que as tintas em pó contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  (TP/MMT) apresentaram tamanho médio das partículas próximo ao da TP/0. Comportamento diferente foi observado para as tintas em pó contendo diferentes teores da argila S-MMT (TP/S-MMT), que apresentaram tamanho médio das partículas superior ao da TP/0.

### 5.2.2 Análise estrutural por difração de raios X

A sobreposição dos difratogramas de raios X das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT, antes e após a cura, está ilustrada na Figura 39 e na Figura 40, respectivamente. A análise de DRX das tintas em pó após a cura foi realizada no revestimento aplicado sobre o aço carbono.



**Figura 39.** Sobreposição dos difratogramas de raios X da MMT- $\text{Na}^+$  e das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  (a) antes da cura e (b) após a cura.



**Figura 40.** Sobreposição dos difratogramas de raios X da S-MMT e das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila S-MMT (a) antes da cura e (b) após a cura.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O substrato metálico também foi caracterizado por DRX. Observou-se que o substrato apresentou apenas um pico de difração na faixa analisada em  $2\theta = 9,9^\circ$  que não foi observado nos difratogramas das tintas em pó.

Os valores do espaçamento basal  $d_{001}$  das tintas em pó contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT antes e após a cura foram calculados utilizando a equação de Bragg (Equação 2) e estão apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Valores do espaçamento basal  $d_{001}$  das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  e S-MMT antes e após a cura

Amostra	Antes da cura		Após a cura	
	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{001}$ (nm) <sup>a</sup>	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{001}$ (nm) <sup>a</sup>
TP/0	-	-	-	-
MMT- $\text{Na}^+$	7,35	1,20	7,35	1,20
TP/2/MMT	6,9	1,28	6,35	1,39
TP/4/MMT	7,05	1,25	6,75	1,31
TP/8/MMT	6,85	1,29	6,65	1,33
S-MMT	4,2	2,10	4,2	2,10
TP/2/S-MMT	4,5	1,96	4,55	1,94
TP/4/S-MMT	4,3	2,05	4,5	1,96
TP/8/S-MMT	4,4	2,01	4,45	1,98

(a) Calculado utilizando a Equação 2.

Analisando os resultados da Tabela 6 constatou-se que o espaçamento basal das tintas em pó antes e após o processo de cura foram semelhantes. Segundo Malucelli *et al.* (2009), a semelhança no valor do espaçamento basal, antes e após a cura do revestimento, indica que a interação entre a argila e a resina ocorreu na etapa de obtenção do nanocompósito e não na etapa de cura.

Os resultados da análise de DRX indicam que não ocorreu a intercalação da resina poliéster no espaço interlamelar da argila, uma vez que não houve uma alteração significativa no espaçamento basal em relação ao apresentado para as argilas MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT. Assim a incorporação da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT na matriz poliéster resultou na formação de um microcompósito e não em um nanocompósito, como era esperado inicialmente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Bahgerzadeh & Mousavinejad (2012) também observaram que a incorporação da MMT-Na<sup>+</sup> na resina epóxi não ocasionou alteração significativa no espaçamento basal. Segundo Piscitelli *et al.* (2012) a argila MMT-Na<sup>+</sup> apresenta altura do espaçamento basal inferior à altura de um monômero de epóxi. Essa diferença de altura estaria impedindo a intercalação do monômero no espaço interlamelar da argila.

Para as tintas em pó TP/S-MMT, a incorporação do silano na estrutura da argila pode estar promovendo fortes interações moleculares entre as camadas da argila, impedindo a sua esfoliação e/ou a intercalação do polímero no espaço interlamelar da S-MMT.

Segundo Su *et al.* (2012) a modificação da argila com silano em solução hidroalcoólica provocou um efeito de bloqueio e a perda da propriedade de inchamento (Figura 8). Esse efeito pode estar fixando a altura do espaçamento basal e, conseqüentemente, impedindo a esfoliação e/ou intercalação do polímero no espaço interlamelar da argila. O efeito de bloqueio sugerido por Su *et al.* (2012) foi confirmado pela análise de DRX realizada na S-MMT modificada com CTAB (item 5.1.6).

A literatura também reporta trabalhos que não obtiveram a esfoliação ou intercalação da argila modificada com silano na matriz polimérica (OLIVEIRA JR, 2006; ZHANG *et al.*, 2006; DEAN *et al.*, 2007; HUSKIC *et al.*, 2013; BRUCE *et al.*, 2014).

Huskic *et al.* (2014) ao incorporar a argila MMT-Na<sup>+</sup> modificada com o silano  $\gamma$ -APS na resina epóxi constataram que os valores do espaçamento basal diminuíram em relação ao apresentado pela argila modificada. Eles atribuíram este fato à maior condensação dos grupos etóxi com as camadas da argila e/ou da condensação entre as moléculas de silano durante o processo de cura.

Piscitelli *et al.* (2012) adicionaram, na resina epóxi, 3% (m/m) da argila modificada com silano e não observaram alteração significativa no espaçamento basal da argila antes e após a etapa de cura. Para os autores, durante o processo de dispersão da argila, ocorreu a reação de reticulação entre as aminas do silano presente nas bordas da argila e os monômeros de epóxi. Esta reação provocou a fixação das camadas da argila, dificultando a intercalação da resina no espaço interlamelar da MMT, resultando na formação de um microcompósitos.

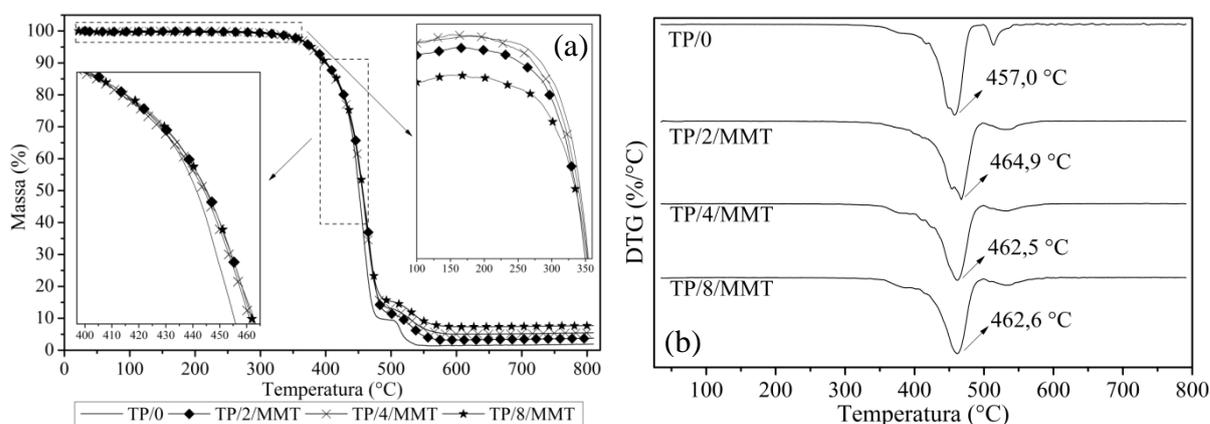
Choi *et al.* (2009) também observaram que a presença do silano na estrutura da argila restringiu a esfoliação das camadas da MMT durante o processo de cura da resina epóxi. Os autores propuseram um esquema ilustrando a interação entre o polímero e a argila modificada com silano (Figura 10).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

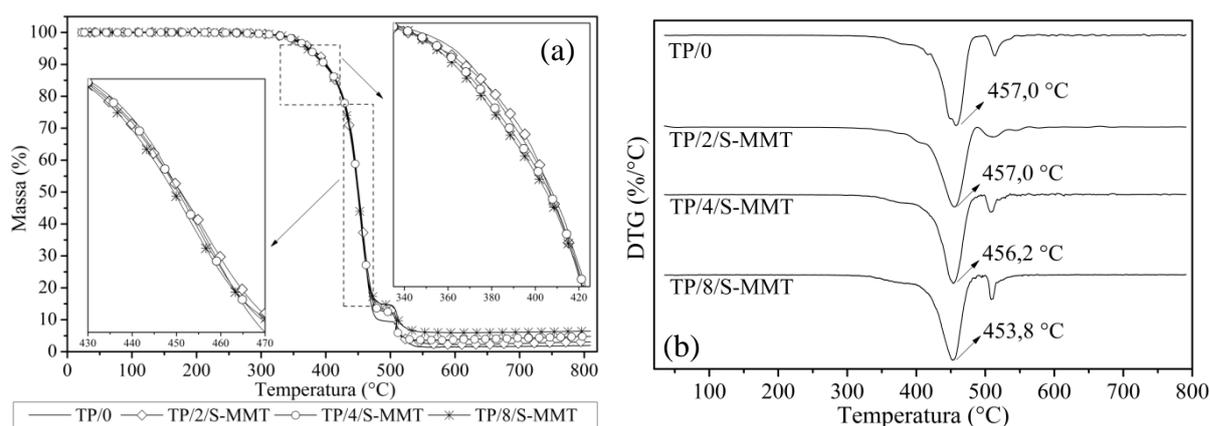
Os resultados obtidos na caracterização por DRX dos revestimentos curados estão em conformidade com o que é relatado na literatura quanto à incorporação da argila modificada com silano em uma matriz polimérica.

### 5.2.3 Análise térmica por termogravimetria

O comportamento térmico das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT foi avaliado pela análise de TGA e os termogramas estão apresentados na Figura 41 e na Figura 42, respectivamente.



**Figura 41.** Sobreposição dos termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$ .



**Figura 42.** Sobreposição dos termogramas de (a) TGA e (b) DTG das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila S-MMT.

As tintas em pó apresentaram dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro evento observado em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e o segundo corresponde ao efeito da alteração da

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

atmosfera do equipamento para ar sintético que acelera o processo de degradação da resina. A elevada perda de massa acima de 300 °C foi associada à degradação da matriz polimérica. Piazza *et al.* (2011) também observaram dois eventos de perda de massa nos termogramas das tintas em pó base epóxi contendo diferentes teores da argila organofílica Cloisite®15A ou de sulfato de bário (BaSO<sub>4</sub>).

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos a partir das curvas de TGA e DTG das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT.

**Tabela 7.** Temperaturas de perda de massa e teor de cinzas das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT

Amostra	T <sub>máx</sub> (°C) <sup>a</sup>	Teor cinza (%) <sup>b</sup>	Teor cinza (%) <sup>c</sup>
TP/0	457,0	1,89	-
TP/2/MMT	464,9	3,71	1,82
TP/4/MMT	462,5	5,44	3,55
TP/8/MMT	462,6	7,68	5,79
TP/2/S-MMT	457,0	3,04	1,15
TP/4/S-MMT	456,2	4,76	2,87
TP/8/S-MMT	453,8	6,41	4,52

(a) T<sub>máx</sub>: temperatura de máxima perda de massa obtida pela DTG;

(b) teor de cinzas dos microcompósitos em 800 °C;

(c) teor de cinzas microcompósitos corrigido pela subtração da perda de massa correspondente a TP/0 da perda de massa apresentada pelo microcompósito.

A T<sub>máx</sub> das tintas em pó base poliéster foi avaliada. As tintas TP/MMT apresentaram aumento na T<sub>máx</sub> com a incorporação da argila. Em relação à T<sub>máx</sub> da TP/0, a TP/2/MMT apresentou aumento de 7,9 °C e a incorporação de maiores concentrações da argila MMT-Na<sup>+</sup> (4% e 8% (m/m)) resultou no aumento de aproximadamente 5,5 °C. Segundo Bharadwaj *et al.* (2002), uma degradação mais lenta dos nanocompósitos ocorre devido à presença do aluminossilicato inorgânico.

Para as tintas em pó TP/S-MMT observou-se que a T<sub>máx</sub> diminuiu com o aumento do teor de argila incorporado. A TP/8/S-MMT apresentou redução na T<sub>máx</sub> de 3,2 °C em comparação com a TP/0. Este efeito é justificado pela incorporação de uma molécula orgânica (silano) na mistura polimérica.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

A literatura apresenta diferentes justificativas para a redução da estabilidade térmica de matrizes poliméricas contendo argila. Oliveira Jr. (2006) observou que a incorporação da argila modificada com silano no polipropileno não melhorou significativamente a estabilidade térmica do microcompósito e atribuiu este fato à baixa dispersão da argila na matriz polimérica. Segundo Bikiaris (2011) a obtenção de um microcompósito diminui o efeito de barreira das nanopartículas devido à formação de agregados.

Para Katsoulis *et al.* (2011) a fraca interação química e/ou compatibilidade entre a matriz polimérica e a nanopartícula resultam em uma fraca adesão superficial e na diminuição da estabilidade térmica do nanocompósito.

Ollier *et al.* (2013) observaram que a incorporação da argila, modificada ou não modificada, não influenciou significativamente nas temperaturas de degradação dos nanocompósitos devido ao baixo teor de argila e do modificador orgânico presente na estrutura da MMT.

Considerando que uma menor estabilidade térmica foi obtida com o microcompósitos contendo S-MMT, pode-se afirmar que a dispersão e a interação da argila com o polímero não foram determinantes no comportamento térmico, pois a incorporação de MMT-Na<sup>+</sup> proporcionou um efeito contrário, mesmo apresentando menor dispersão e interação com a matriz polimérica. Assim, atribuiu-se a queda da estabilidade térmica à degradação do modificador orgânico.

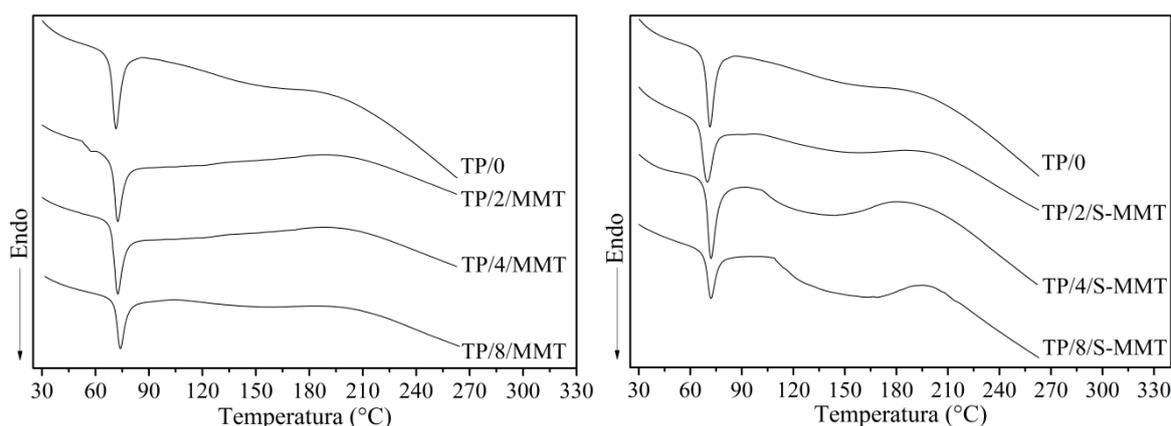
No que diz respeito ao teor de cinzas, observou-se que as tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT apresentaram maiores teores de cinzas que a tinta em pó TP/0 devido à presença da fase inorgânica (argila), corroborando com os estudos de Allahverdi *et al.* (2012), Feng *et al.* (2012) e Wang & Wang (2014).

O menor teor de cinzas observado nos microcompósitos contendo S-MMT, em relação aos contendo MMT-Na<sup>+</sup>, foi atribuído à presença do modificador orgânico (silano) na estrutura da argila. O teor de argila (fração inorgânica) incorporado na formulação da tinta em pó foi menor devido à presença de aproximadamente 12,2% (m/m) do silano na estrutura da MMT.

### 5.2.4 Análise térmica por calorimetria diferencial exploratória

Os termogramas de DSC das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT estão apresentados na Figura 43 e a Tabela 8 contém os valores do calor de reação ( $\Delta H$ ) obtidos pela da análise de DSC.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 43.** Termogramas de DSC da primeira varredura dinâmica, realizada na faixa de temperatura de 30 °C a 300 °C, das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila (a) MMT-Na<sup>+</sup> ou (b) S-MMT.

**Tabela 8.** Valores do calor de reação ( $\Delta H$ ) das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT

Amostra	$\Delta H$ (J·g <sup>-1</sup> )
TP/0	28,0
TP/2/MMT	20,0
TP/4/MMT	21,0
TP/8/MMT	17,2
TP/2/S-MMT	23,7
TP/4/S-MMT	39,7
TP/8/S-MMT	29,2

O revestimento TP/0 apresentou  $\Delta H$  de 28 J·g<sup>-1</sup>. A incorporação da argila MMT-Na<sup>+</sup> resultou na redução do calor de reação de 8, 7 e 10,8 J·g<sup>-1</sup> para a incorporação de 2, 4 e 8% (m/m) da argila em relação ao revestimento TP/0, ou seja, o aumento do teor de argila MMT-Na<sup>+</sup> resultou em uma maior redução do calor de reação. Comportamento semelhante foi verificado por Chieruzzi *et al.* (2013) que constataram a diminuição do calor de reação dos nanocompósitos em relação à resina pura e atribuíram este fato à intercalação da resina nas camadas da argila, que impediu a reticulação e diminuiu a reatividade do sistema.

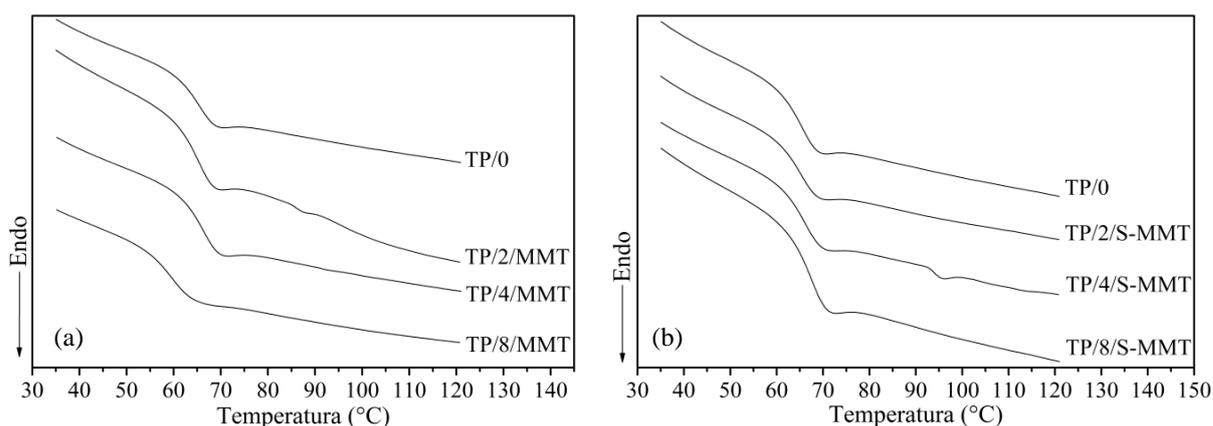
Para Piazza *et al.* (2011) a dispersão de partículas inorgânicas na matriz polimérica dificultou a transferência de calor e massa diminuindo a reatividade do sistema. Segundo Guo & Liang (2003) a menor reatividade do sistema resulta em menor densidade de reticulação da resina curada. A combinação destes fenômenos pode ser responsável pela redução observada nos  $\Delta H$  dos revestimentos contendo a argila MMT-Na<sup>+</sup>.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em relação ao  $\Delta H$  da TP/0, a adição de 2% (m/m) da argila S-MMT ocasionou a redução de  $4,3 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  e o aumento do teor de argila resultou na liberação de um maior calor de reação. O  $\Delta H$  da tinta em pó TP/4/S-MMT e TP/8/S-MMT foi  $11,7$  e  $1,2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  superior ao TP/0, respectivamente. Isso sugere que a presença do silano na estrutura da argila pode facilitar a reação e a cinética de cura da tinta em pó. Este resultado corrobora com os estudos de Shanmugharaj e Ryu (2012) e Montserrat *et al.* (2008), que concluíram que a adição de argilas MMT (com um grupamento orgânico associado) auxiliou na reação de cura de uma matriz epóxi.

Camargo (2002) ao caracterizar uma tinta em pó base poliéster constatou que o pico endotérmico observado na primeira varredura dinâmica do DSC ocorre concomitantemente à  $T_g$ , sendo este pico atribuído à relaxação de segmentos da cadeia. Para determinar a  $T_g$  das tintas em pó, Camargo (2002), utilizou a segunda varredura dinâmica, na qual o pico de relaxação foi eliminado.

Para determinar a  $T_g$  das tintas em pó utilizou-se a segunda varredura dinâmica da análise de DSC na faixa de temperatura de 25 até  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 44 apresenta os termogramas de DSC da segunda varredura dinâmica utilizada para determinar a  $T_g$  das tintas em pó e na Tabela 9 estão os valores da  $T_g$  determinada pelo ponto de inflexão da curva de DSC.



**Figura 44.** Sobreposição dos termogramas de DSC da segunda varredura dinâmica, realizada na faixa de temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , utilizada para determinar a  $T_g$  das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila (a) MMT- $\text{Na}^+$  ou (b) S-MMT.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 9, quanto a  $T_g$  das tintas na forma de pó, observou-se que apenas o revestimento TP/8/S-MMT apresentou redução de  $5,9 \text{ }^\circ\text{C}$  em

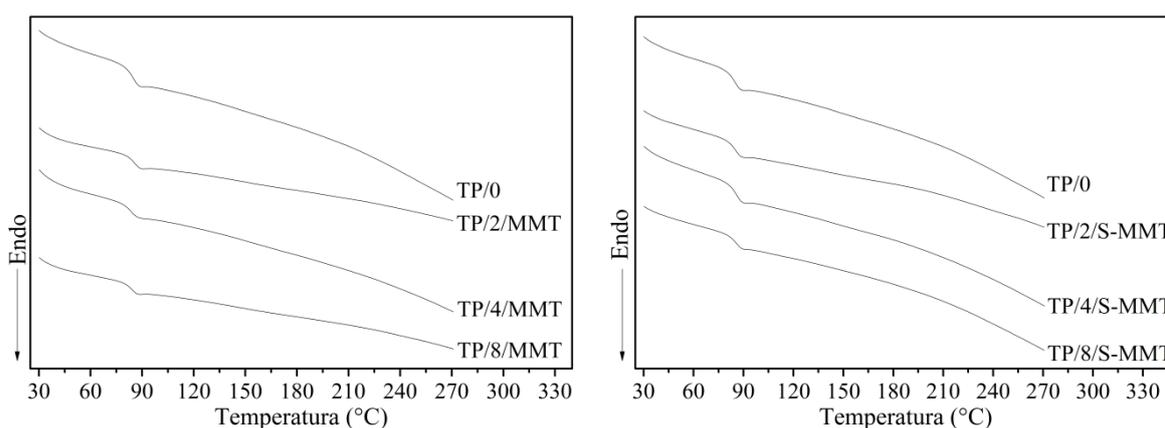
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

relação à  $T_g$  da tinta em pó TP/0. Os demais revestimentos não apresentaram alteração significativa na  $T_g$  em relação ao revestimento isento de argila.

**Tabela 9.** Valores da temperatura de transição vítrea das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT

Amostra	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) após a cura
TP/0	65,2	84,5
TP/2/MMT	64,7	85,2
TP/4/MMT	65,3	83,7
TP/8/MMT	66,9	83,6
TP/2/S-MMT	64,6	84,7
TP/4/S-MMT	65,2	85,7
TP/8/S-MMT	59,3	85,4

A  $T_g$  das tintas em pó após a cura também foi analisada a partir da segunda varredura dinâmica realizada na faixa de temperatura de 30 a 300  $^{\circ}\text{C}$ . A Figura 45 apresenta os termogramas de DSC da segunda varredura dinâmica realizada para determinar a  $T_g$  dos microcompósitos após a cura.



**Figura 45.** Sobreposição dos termogramas de DSC da segunda varredura dinâmica, realizada na faixa de temperatura de 30  $^{\circ}\text{C}$  a 300  $^{\circ}\text{C}$  das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores das argilas (a) MMT- $\text{Na}^+$  ou (b) S-MMT.

Após a cura a  $T_g$  das tintas em pó contendo a argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT não sofreu uma alteração significativa em relação à da tinta TP/0. A literatura também reporta trabalhos

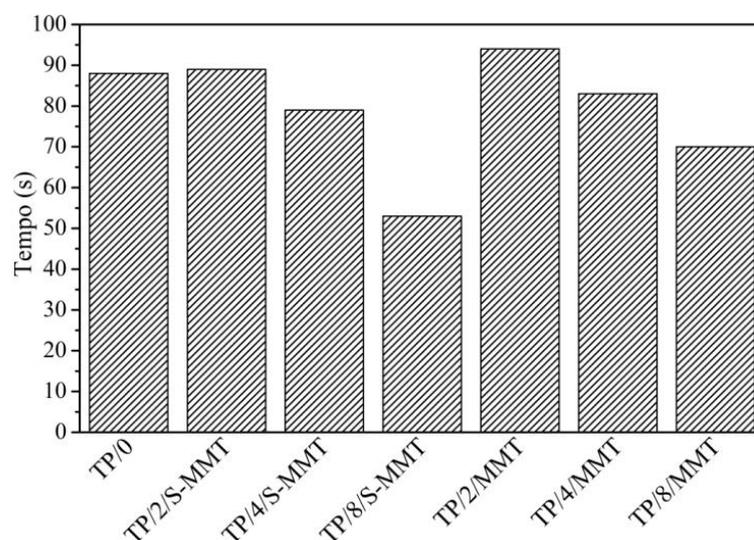
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

que não observaram alteração significativa na  $T_g$ , de alguns polímeros contendo argila, após a cura (WANG *et al.*, 2005; OLIVEIRA JR, 2006; LV *et al.*, 2008; OLLIER *et al.*, 2013).

A ausência de picos exotérmicos nos termogramas de DSC das tintas em pó após a cura indica que o processo de cura foi completo.

### 5.2.5 Análise de cura por tempo de gel

A Figura 46 apresenta o tempo de gel das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT.



**Figura 46.** Tempo de gel das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT.

O efeito da incorporação da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT no processo de cura das tintas em pó base poliéster também foi avaliado pelo tempo de gel. As tintas em pó contendo teores de argila superior a 2% (m/m) apresentaram menor tempo de gel que a tinta em pó TP/0, revelando que a incorporação da argila em maiores concentrações acelera o processo de cura, como também foi observado por outros pesquisadores (SILVA *et al.*, 2011; SHANMUGHARAJ & RYU, 2012).

O aumento da quantidade de argila S-MMT incorporada na tinta em pó provocou uma maior redução do tempo de gel em comparação com as tintas contendo a argila MMT- $\text{Na}^+$ . Para Piscitelli *et al.* (2012) a redução do tempo de gel e o aumento da viscosidade da resina epóxi contendo argila modificada com silano ocorre devido à reação de reticulação acontecer principalmente nas bordas da argila.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3 Caracterização do revestimento aplicado sobre o aço carbono

#### 5.3.1 Espessura média dos revestimentos

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados da medida da espessura média dos revestimentos.

**Tabela 10.** Espessura média do revestimento das tintas em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono

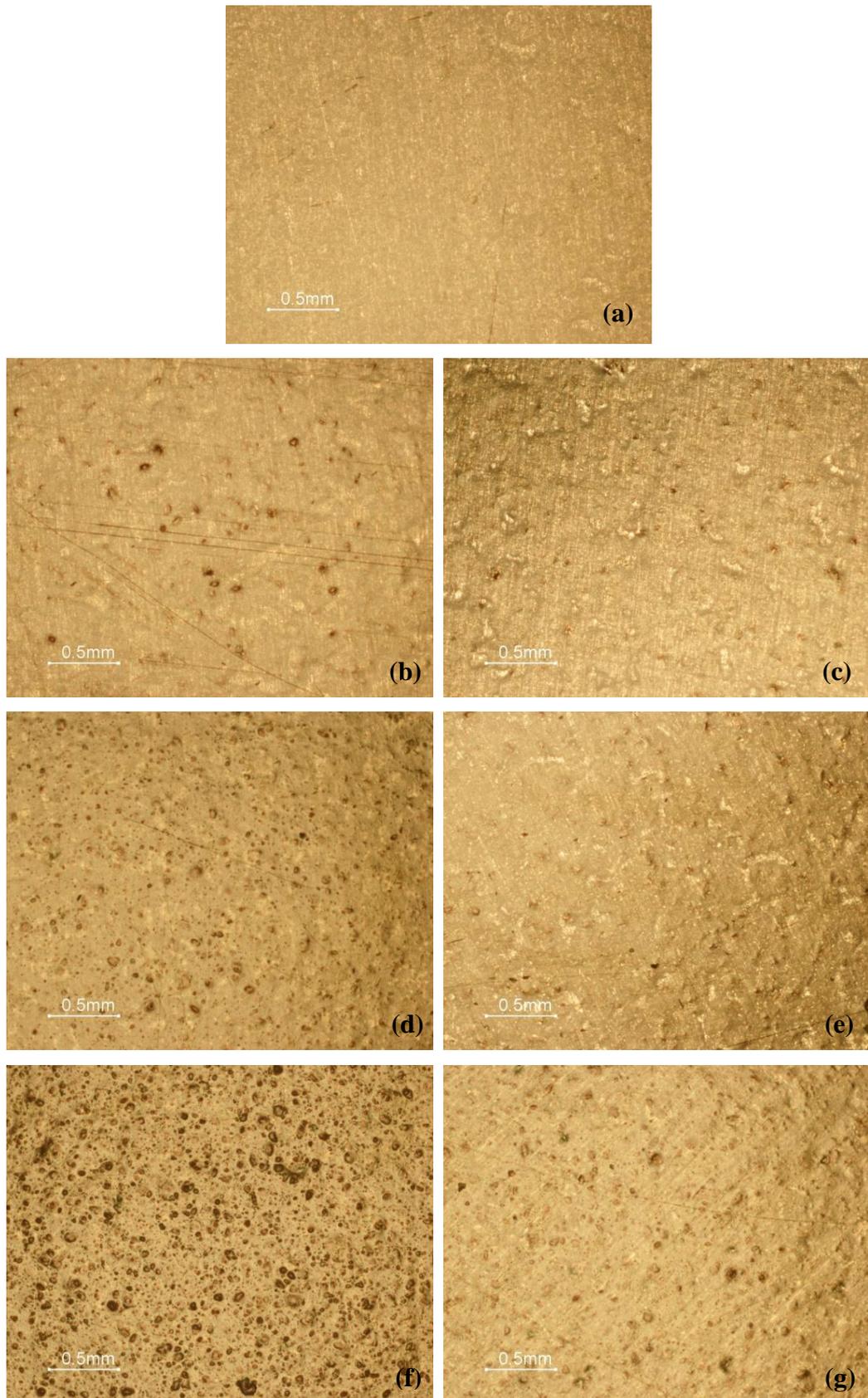
Amostra	Espessura média ( $\mu\text{m}$ )	Desvio padrão ( $\mu\text{m}$ )
TP/0	66,3	7,3
TP/2/MMT	64,5	6,6
TP/4/MMT	64,0	7,7
TP/8/MMT	63,5	6,2
TP/2/S-MMT	65,4	6,8
TP/4/S-MMT	63,6	7,0
TP/8/S-MMT	65,2	7,5

Observou-se que os revestimentos apresentaram pouca diferença no valor da espessura média de cada amostra, o que é interessante para estudos comparativos de resistência mecânica e de proteção à corrosão.

#### 5.3.2 Análise morfológica por microscopia óptica

A superfície dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT aplicado sobre o aço carbono foi analisada por meio da microscopia óptica. As imagens obtidas por MO, na magnitude de 50x, são mostradas na Figura 47.

Observou-se que o aumento no teor de argila incorporado influenciou no tamanho e quantidade de aglomerados de argila. Comparando os revestimentos TP/MMT e TP/S-MMT contendo o mesmo teor de argila observou-se que a incorporação da argila MMT-Na<sup>+</sup> resultou em aglomerados maiores e em maior quantidade.



**Figura 47.** Micrografias obtidas pela microscopia óptica dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono: (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/2/S-MMT, (d) TP/4/MMT, (e) TP/4/S-MMT, (f) TP/8/MMT, (g) TP/8/S-MMT.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

A formação de aglomerados maiores pode ter ocorrido devido à força de coesão entre as camadas da argila que dificultam a sua dispersão no polímero, efeito que aumenta com o incremento do teor de argila. Piazza (2011) observou que o aumento da concentração da OMMT influenciou no tamanho médio dos aglomerados de argila.

Ha *et al.* (2007, 2010) também observaram aglomerados de argila de diferentes tamanhos no nanocompósito base epóxi contendo a MMT-Na<sup>+</sup>. Contudo, eles constataram que a modificação da argila resultou em uma distribuição mais uniforme da MMT na matriz polimérica devido a maior interação interfacial entre a MMT modificada e a resina epóxi.

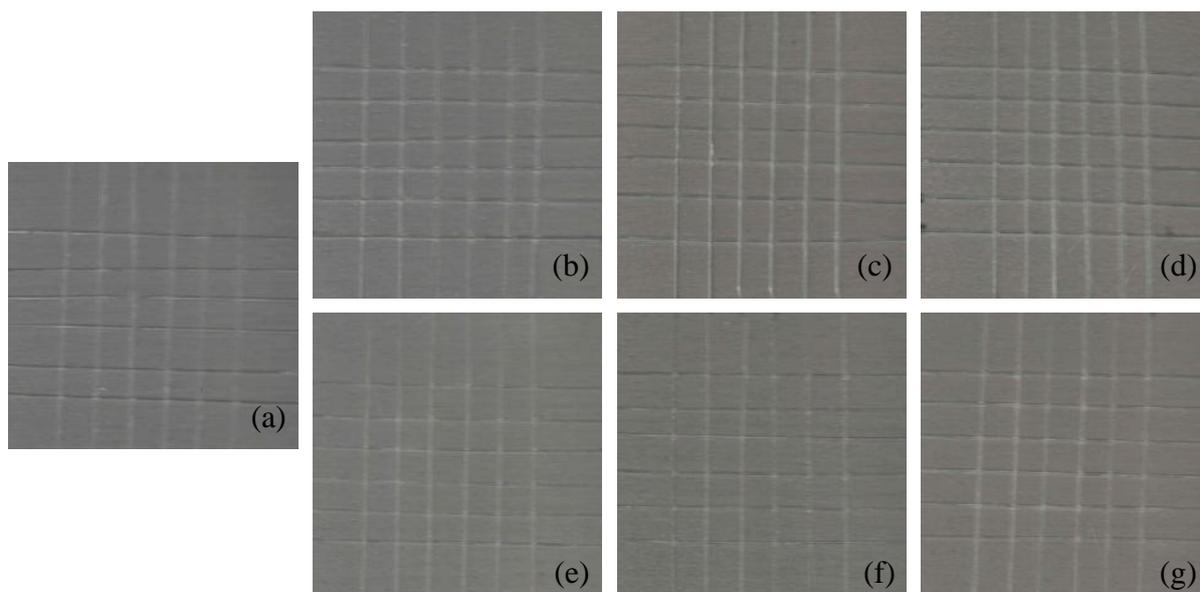
Para Wang & Wang (2014) e Saarivirta *et al.* (2013) a incorporação de teores de argila superior a 1% (m/m) provoca a formação de agregados devido à elevada energia de superfície das argilas, que impedem a dispersão da MMT na matriz polimérica.

Wang *et al.* (2005) observaram que para o nanocompósito epóxi contendo a argila modificada com silano, as partículas de argila foram uniformemente dispersas na matriz e o tamanho dos agregados foi visivelmente menor que os observados com a incorporação de uma argila OMMT. Fato semelhante foi constatado no presente estudo, onde a incorporação da S-MMT proporcionou a obtenção de um filme com agregados menos evidentes do que o observado com a incorporação da MMT-Na<sup>+</sup>.

### 5.3.3 Aderência

O aspecto dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono após o ensaio de aderência está apresentado na Figura 48.

Todos os revestimentos apresentaram boa aderência ao substrato e foram classificados de acordo com a ASTM D3359-09 como 5B (0% de deslocamento). Os resultados apresentados no teste de adesão confirmam que a presença da argila (S-MMT ou MMT-Na<sup>+</sup>) não alterou as características de aderência do revestimento ao substrato. Resultados similares foram constatados por Piazza *et al.* (2011) e Bagherzadeh & Mousavinejad (2012) ao avaliar a incorporação da MMT-Na<sup>+</sup> e Cloisite®30B em um revestimento base epóxi. Bagherzadeh & Mahdavi (2007) e Navarchian *et al.* (2014) também constataram que a presença da argila não alterou a aderência do revestimento ao substrato.



**Figura 48.** Imagens do resultado da aderência realizada nos painéis de aço carbono revestido com a tinta em pó base poliéster (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/4/MMT, (d) TP/8/MMT, (e) TP/2/S-MMT, (f) TP/4/S-MMT ou (g) TP/8/S-MMT.

#### 5.3.4 Resistência ao impacto

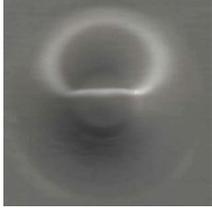
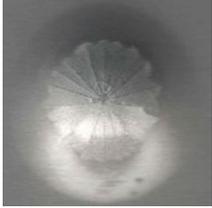
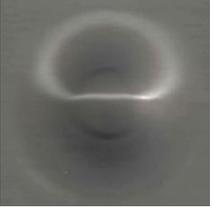
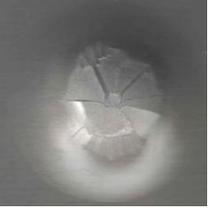
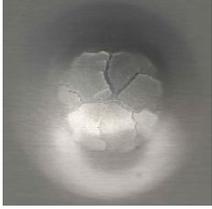
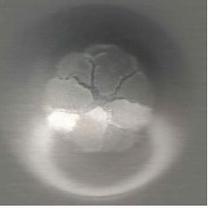
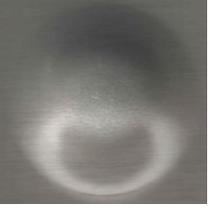
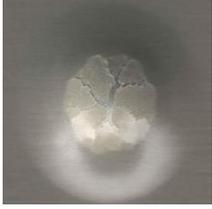
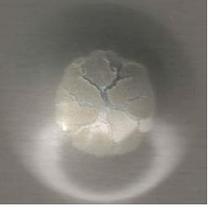
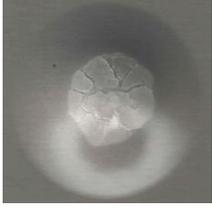
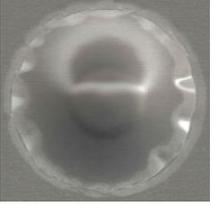
O aspecto dos painéis de aço carbono revestidos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT submetidos ao ensaio de resistência ao impacto está apresentado no Quadro 5.

Com base na análise visual das amostras submetidas ao teste de impacto foi observado que a TP/4/S-MMT apresentou resistência ao impacto superior a TP/0, sendo que os demais revestimentos apresentaram fissuras e deslocamento no impacto reverso. O melhor desempenho do revestimento TP/4/S-MMT pode estar associado ao aumento nas forças coesivas no revestimento ocasionado pela presença do silano na estrutura da argila. O incremento da concentração de S-MMT para 8% (m/m) estaria favorecendo a formação de aglomerados de argila, resultando em regiões de maior fragilidade no material, onde as fissuras teriam origem.

No impacto direto apenas os revestimentos TP/4/MMT e TP/8/MMT apresentaram fissura e deslocamento do filme nas bordas da região submetida ao impacto, provavelmente devido à baixa dispersão e formação de aglomerados de argila.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Quadro 5.** Resultado do teste de resistência ao impacto realizado nos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT

Amostras	Força de impacto 50 kg·cm		Força de impacto 60 kg·cm	
	Direto	Reverso	Direto	Reverso
TP/0				
TP/2/S-MMT				
TP/4/S-MMT				
TP/8/S-MMT				
TP/2/MMT				
TP/4/MMT				
TP/8/MMT				

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Piazza (2011) atribuiu a baixa resistência à deformação por impacto dos revestimentos base epóxi contendo diferentes concentrações da Cloisite®30B a três fatores: formação de aglomerados de argila que resultam em pontos propícios à fratura; aumento da rigidez do material; redução da reatividade e densidade de ligações cruzadas.

Para Mirabedini & Kiamanesh (2013) a presença de partículas inorgânicas no revestimento reduz a dissipação da energia, após a aplicação de uma força externa, provocando a fratura do revestimento. Segundo Dong *et al.* (2011) grandes aglomerados de argila podem concentrar tensões em torno das suas bordas e iniciar a formação de trincas. A presença de aglomerados menores aumenta a transferência de tensões para a matriz resultando em uma maior quantidade de energia absorvida.

Oliveira Jr (2006) constatou que a presença de partículas na matriz polimérica resulta em sistemas heterogêneos que, sob o efeito de uma tensão, formam regiões de concentração de tensão de provocam microfissuras locais, com subsequente propagação de trincas. Contudo, o autor observou que a presença da argila modificada com silano resultou em interações fortes na interface favorecendo o efeito de reforço da carga devido à maior eficiência na transferência de tensões entre a matriz polimérica e o agente de reforço.

Ha *et al.* (2010) constataram que os nanocompósitos base epóxi contendo S-MMT, quando submetidos a uma deformação instantânea, absorveram mais energia do que os contendo a MMT- $\text{Na}^+$ , necessitando de uma maior energia para iniciar a fratura. Isso ocorreu devido à melhor dispersão e interação interfacial entre a S-MMT e a resina epóxi.

### 5.3.5 Flexibilidade

O Quadro 6 apresenta o resultado do ensaio de flexibilidade por mandril cônico realizado sobre os painéis de aço carbono revestidos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT.

A análise qualitativa das amostras submetidas ao teste de flexibilidade por mandril cônico indicou a inexistência de trincas, fissuras ou deslocamento, corroborando com os resultados de aderência. A incorporação da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT não influenciou na flexibilidade do revestimento base poliéster.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

**Quadro 6.** Resultado da análise de flexibilidade por mandril cônico realizado nos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT

Amostra	
TP/0	 A photograph of a conical mandril sample labeled TP/0. It is a dark, tapered cylindrical object with a circular hole at the wider end.
TP/2/MMT	 A photograph of a conical mandril sample labeled TP/2/MMT. It is a dark, tapered cylindrical object with a circular hole at the wider end.
TP/4/MMT	 A photograph of a conical mandril sample labeled TP/4/MMT. It is a dark, tapered cylindrical object with a circular hole at the wider end.
TP/8/MMT	 A photograph of a conical mandril sample labeled TP/8/MMT. It is a dark, tapered cylindrical object with a circular hole at the wider end.
TP/2/S-MMT	 A photograph of a conical mandril sample labeled TP/2/S-MMT. It is a dark, tapered cylindrical object with a circular hole at the wider end.
TP/4/S-MMT	 A photograph of a conical mandril sample labeled TP/4/S-MMT. It is a dark, tapered cylindrical object with a circular hole at the wider end.
TP/8/S-MMT	 A photograph of a conical mandril sample labeled TP/8/S-MMT. It is a dark, tapered cylindrical object with a circular hole at the wider end.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Analisando os resultados da caracterização mecânica dos microcompósitos observou-se que quando o revestimento foi submetido a uma deformação lenta (aderência e flexibilidade) a incorporação da argila não interferiu no desempenho dos revestimentos, não sendo constatado nenhum defeito do filme após os ensaios. Isso ocorreu devido à boa aderência entre o revestimento e o substrato metálico e à boa coesão entre as moléculas do revestimento. Contudo, ao ser aplicada uma força instantânea, os revestimentos contendo argila (com exceção da TP/4/S-MMT) apresentaram deslocamento do filme. Assim pode-se considerar que há a necessidade de um tempo para o polímero e a argila se ajustarem à deformação mecânica de modo que o filme não sofra ruptura, o que não acontece no momento do impacto.

### 5.3.6 Dureza a lápis

A Tabela 11 apresenta os valores de dureza a lápis dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono.

**Tabela 11.** Resultado do teste de dureza a lápis dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono

Amostra	Dureza à lapis
TP/0	B
TP/2/MMT	F
TP/4/MMT	F
TP/8/MMT	HB
TP/2/S-MMT	HB
TP/4/S-MMT	F
TP/8/S-MMT	F

(a) Escala de dureza a lápis =  $\overbrace{6B - 5B - 4B - 3B - 2B - B - HB - F - 2H - 3H - 4H - 5H - 6H}^{\text{Mais macio} \rightarrow \text{mais duro}}$

A incorporação da argila resultou no aumento na dureza a lápis dos revestimentos. A tinta em pó TP/0 apresentou menor dureza a lápis sendo classificada como B, as tintas TP/2/S-MMT e TP/8/MMT apresentaram dureza a lápis HB e os demais revestimentos apresentaram dureza F. Não foi constatada uma relação entre a dureza do revestimento e o aumento de teor de argila incorporado.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Outros trabalhos também observaram que a presença da argila na matriz polimérica ocasionou o aumento da dureza do nanocompósito (KOWALCZYK; SPYCHAJ, 2008; FOGELSTRON *et al.*, 2010; KALAEI *et al.*, 2011; MIRABEDINI; & KIAMANESH, 2013; VERMA *et al.*, 2013; LAI *et al.*, 2014). Segundo Mirabedini & Kiamanesh (2013) o aumento da dureza do nanocompósito ocorre devido à presença das partículas na superfície do revestimento.

Lv *et al.* (2008) constataram que a dureza a lápis dos nanocompósitos aumentou com o aumento do teor de argila incorporado e atribuíram este resultado à boa compatibilidade e à elevada densidade de reticulação entre a argila e a matriz polimérica.

Para Verma *et al.* (2013) o movimento das cadeias da resina poliéster foi restringido pela presença da argila, ocasionando uma maior resistência à deformação e, conseqüentemente, uma maior dureza. Kathalewar *et al.* (2005) observaram que a incorporação de um teor de carga superior a 3% (m/m) aumenta a dureza do revestimento devido ao aumento da rigidez da película.

No presente estudo não foi constatado aumento na restrição da mobilidade das cadeias poliméricas uma vez que a  $T_g$  dos microcompósitos não sofreu alteração em relação à TP/0. Com isso, o aumento da dureza pode estar associado à presença das partículas na superfície do revestimento.

### 5.3.7 Medida de brilho

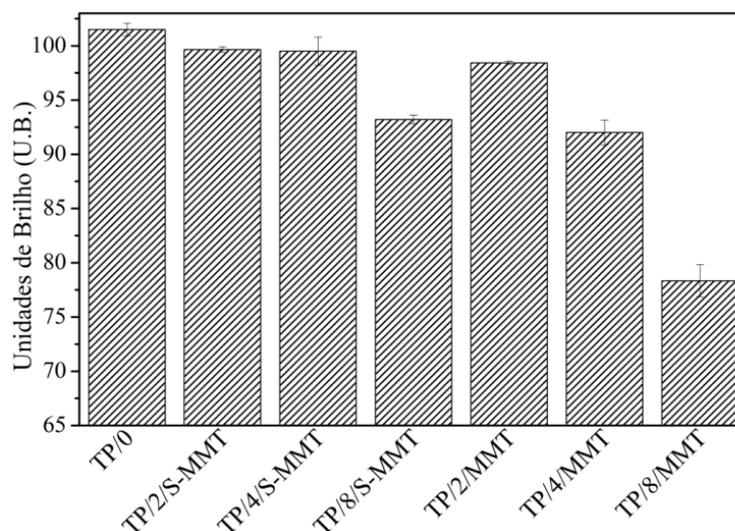
Os resultados da análise de brilho realizado nos painéis de aço carbono revestidos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT estão apresentados na Figura 49.

A incorporação da argila na formulação da tinta em pó ocasionou a redução do brilho dos revestimentos, sendo este efeito mais pronunciado na presença da argila MMT- $\text{Na}^+$ . A concentração de 8% (m/m) de argila foi considerada crítica na redução de brilho, contudo no caso da S-MMT a redução de brilho constatada não comprometeu a classificação da tinta como sendo de alto brilho (U.B. > 80 U.B.).

A redução de brilho pode estar associada à formação de aglomerados de argila que interceptam a superfície do revestimento e aumentam a sua rugosidade superficial resultando na reflexão difusa da luz incidente e na redução de brilho. Rissa *et al.* (2006), Jarnstron *et al.* (2008) e Piazza (2011) também observaram que a rugosidade da superfície influenciou na

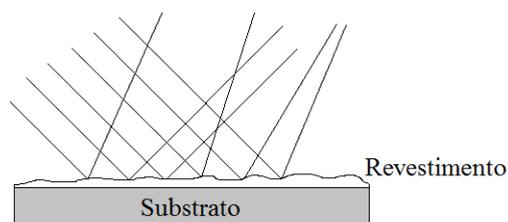
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

redução do brilho do revestimento. Para Gârea & Iovi (2006) a propriedade de brilho depende fortemente da dispersão e estabilidade das cargas utilizadas.



**Figura 49.** Análise de brilho em unidades de brilho dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono.

A rugosidade superficial do revestimento afetou a reflexão da luz incidente causando um aumento na reflexão difusa, como mostrado na Figura 50 (JARNSTRON *et al.*, 2008).



**Figura 50.** Efeito da rugosidade superficial sobre a reflexão da luz.

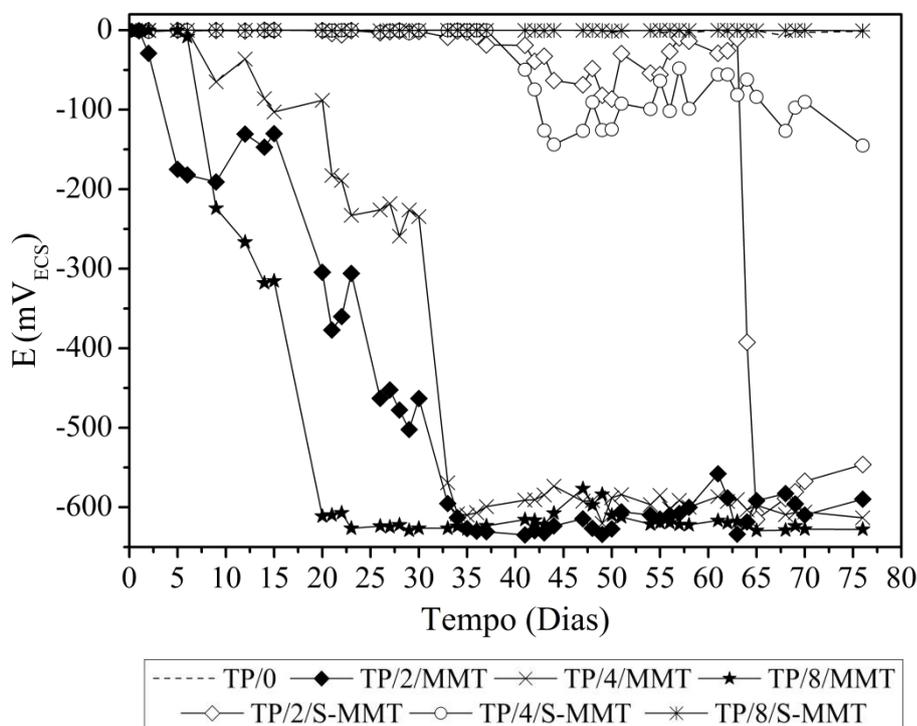
Conforme observado na microscopia óptica, os revestimentos contendo a argila MMT- $\text{Na}^+$  apresentaram a formação de aglomerados maiores e em maior quantidade, resultando em uma superfície com maiores irregularidades e rugosidade, que provocou uma maior redução de brilho quando comparado aos demais revestimentos.

### 5.3.8 Medida do potencial de circuito aberto

O OCP dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono foi avaliado expondo o substrato

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

revestido em uma solução 3,5 % (m/v) de NaCl. As variações do OCP com o tempo estão ilustradas na Figura 51.



**Figura 51.** Variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono.

Para as tintas em pó TP/0 e TP/8/S-MMT não foi possível realizar a medida do OCP, uma vez que esses revestimentos apresentaram elevada resistência. A resistência à corrosão de um revestimento orgânico, sem defeitos, depende principalmente das suas propriedades de barreira, ou seja, como o revestimento impede a difusão da umidade e dos íons corrosivos através do filme. A densidade de reticulação é um parâmetro que influencia na propriedade de barreira. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas, menor será a difusão de íons e melhor será a propriedade de barreira do revestimento (FORSGREN, 2006; RADHAKRISHNAN *et al.*, 2009).

Os revestimentos TP/MMT apresentaram uma queda nos valores de OCP nos primeiros 10 dias de imersão, sendo que o revestimento TP/4/MMT apresentou potenciais maiores que os revestimentos TP/2/MMT e TP/8/MMT até 35 dias de imersão. O revestimento TP/8/MMT apresentou potencial próximo ao potencial do aço carbono ( $-648 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ) após 20 dias de imersão e os revestimentos TP/2/MMT e TP/4/MMT após

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

35 dias. Neste período observou-se o aparecimento de pontos de corrosão na região de análise.

Os revestimentos TP/S-MMT apresentaram potenciais superiores aos observados para os revestimentos TP/MMT. Após 37 dias de imersão observou-se o início da redução do OCP dos revestimentos TP/2/S-MMT e TP/4/S-MMT. O revestimento TP/2/S-MMT apresentou potencial de  $-86,7 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  após 50 dias de imersão e após 65 dias de imersão o potencial ficou próximo a  $-590 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ . O revestimento TP/4/S-MMT apresentou potenciais mais negativos que os observados para o TP/2/S-MMT, contudo, o menor potencial observado foi de  $-145,2 \text{ mV}_{\text{ECS}}$  após 76 dias de imersão. A incorporação de 8% (m/m) da argila S-MMT não alterou o valor do OCP em relação ao TP/0.

Conforme observado na Figura 51 a incorporação da argila S-MMT resultou em revestimentos com melhores propriedades de barreira que os revestimentos contendo a argila sem modificação, porém ainda inferiores ao da TP/0.

Para Malucelli *et al.* (2009) quando não ocorre uma boa interação entre a nanopartícula e a matriz polimérica a interface pode atuar como uma via preferencial de difusão dos íons, reduzindo as propriedades de barreira dos nanocompósitos quando comparado com as do revestimento isento de argila. Para eles a melhor interação química entre a nanopartícula e a matriz polimérica, devido à funcionalização da argila, evitou a descontinuidade na interface argila/polímero, resultando no aumento da proteção à corrosão do revestimento.

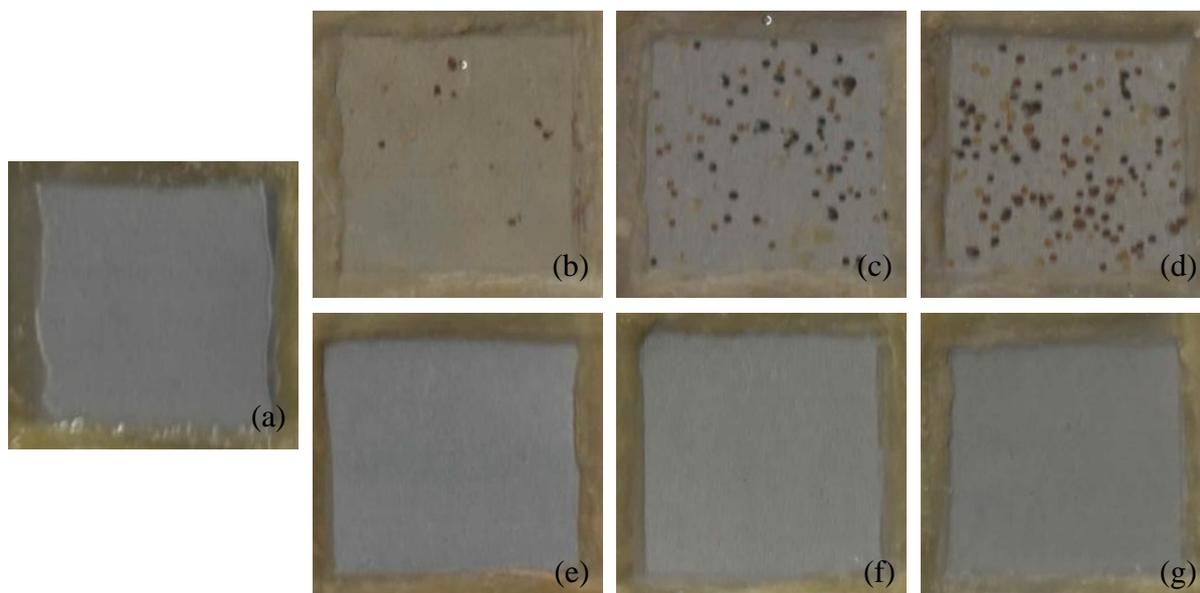
Ha *et al.* (2007) observaram, pelas micrografias obtidas por MEV, vazios em torno dos aglomerados de argila MMT- $\text{Na}^+$  que não foram constatados com a incorporação da argila S-MMT. Os vazios ocorreram devido à baixa interação interfacial entre a argila e o polímero e facilitaram a penetração e difusão do eletrólito na interface do revestimento com o substrato.

Para Nikravesht *et al.* (2011) a redução do valor do OCP pode ser atribuída à degradação hidrolítica do revestimento. Quando submetido a um elevado tempo de imersão, os poros do revestimento aumentam, resultando em uma maior difusão do eletrólito na interface revestimento/metálico.

A avaliação visual dos revestimentos submetidos à medida do OCP foi realizada após 2400 horas de imersão (100 dias de imersão). Na Figura 52 são mostrados os aspectos dos painéis de aço carbono revestidos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores da MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT após o ensaio de imersão em solução 3,5% (m/v) de NaCl.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela análise visual dos revestimentos após o ensaio de imersão observou-se que os revestimentos TP/0 e TP/S-MMT não apresentaram pontos de corrosão. Contudo, constatou-se que os revestimentos TP/MMT apresentaram a formação de pontos de corrosão que aumentaram, em quantidade, com o aumento do teor de argila incorporada.

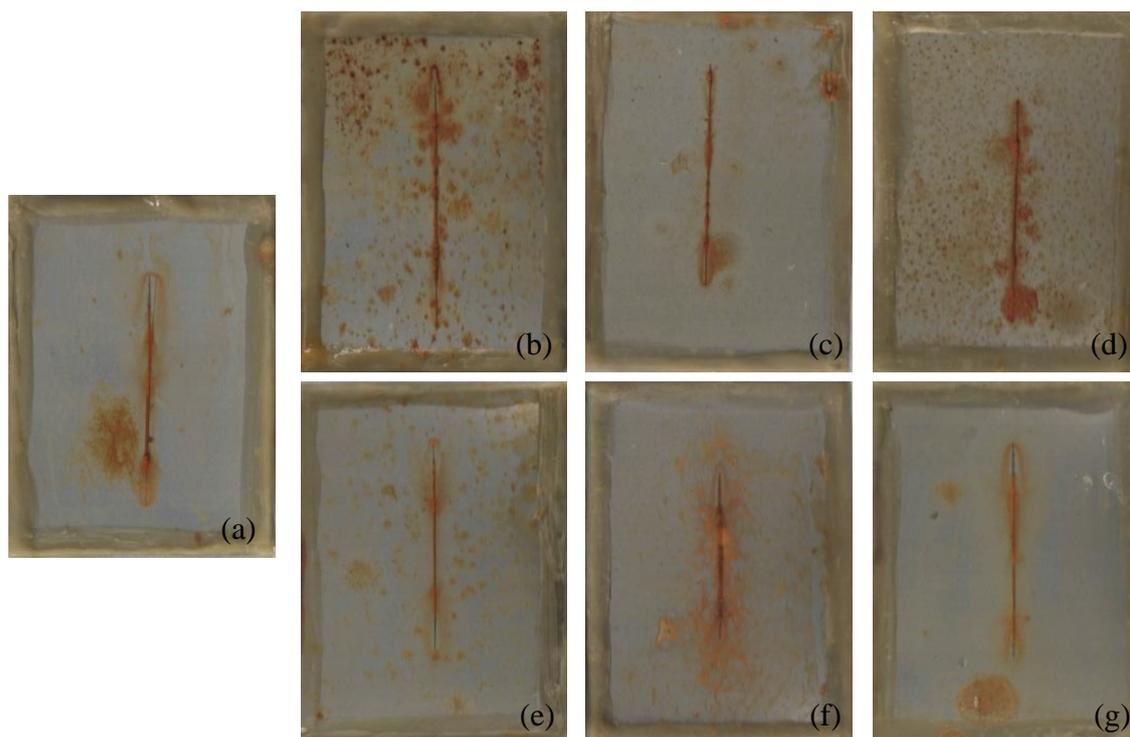


**Figura 52.** Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/4/MMT, (d) TP/8/MMT, (e) TP/2/S-MMT, (f) TP/4/S-MMT ou (g) TP/8/S-MMT submetidos ao ensaio de potencial de circuito aberto após 2400 horas de imersão em solução 3,5% (m/v) de NaCl.

Como observado na microscopia óptica, nos revestimentos TP/MMT a argila MMT- $\text{Na}^+$  se encontra na forma de grandes aglomerados que podem estar absorvendo e facilitando a penetração do eletrólito no filme, comprometendo a proteção à corrosão do revestimento. Esta observação concorda com o trabalho de Saarivirta *et al.* (2013), que afirmaram que o desempenho dos revestimentos contendo nanopartículas têm como fator crítico a formação de aglomerados que podem comprometer o revestimento.

### 5.3.9 Ensaio de imersão

Os revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono foram submetidos ao ensaio de imersão em solução 3,5 % (m/v) de NaCl durante 1008 horas. Para avaliar a migração subcutânea realizou-se um corte vertical na região central das amostras. O aspecto dos revestimentos após o ensaio de imersão está apresentado no Figura 53.



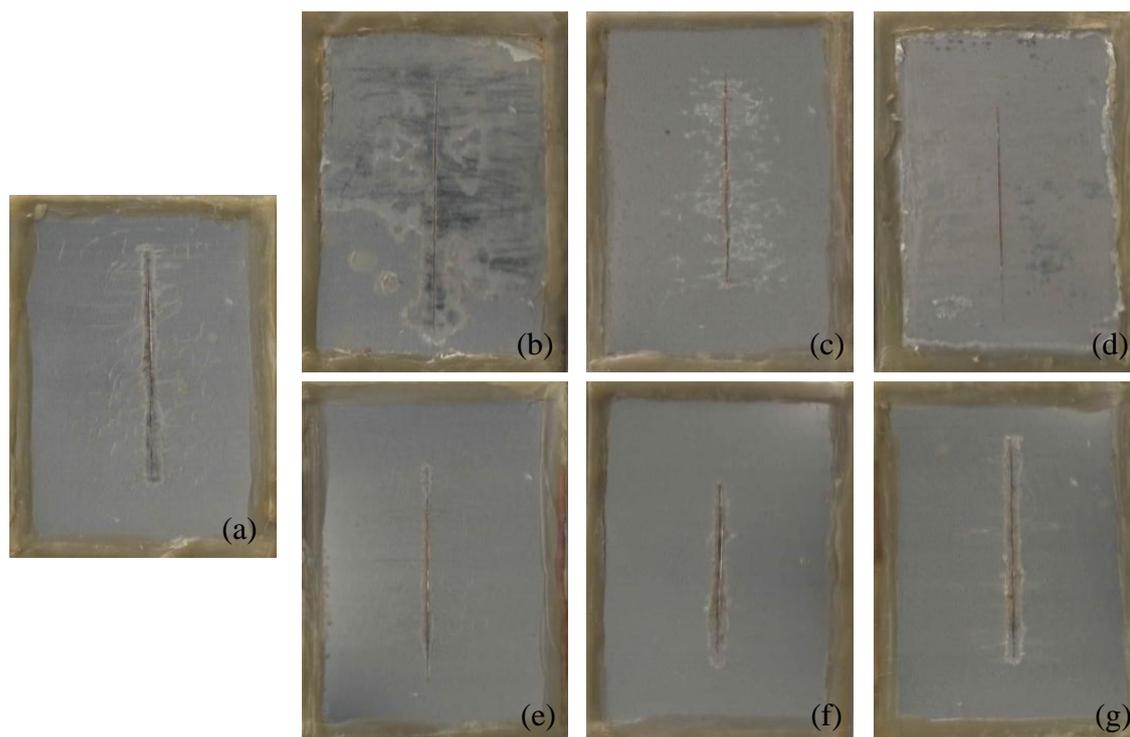
**Figura 53.** Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/4/MMT, (d) TP/8/MMT, (e) TP/2/S-MMT, (f) TP/4/S-MMT ou (g) TP/8/S-MMT após 1008 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Todos os revestimentos apresentaram produto de corrosão na incisão. O aspecto dos revestimentos submetidos ao teste de imersão foi semelhante ao observado na medida do OCP, sendo que apenas os revestimentos TP/MMT apresentaram a formação de pontos de corrosão que foram mais evidentes com o aumento do teor de MMT- $\text{Na}^+$  incorporado.

A migração subcutânea foi realizada nas amostras após 1008 horas de imersão a fim de avaliar a aderência do revestimento após a imersão. Na Figura 54 e na Tabela 12 estão apresentados, respectivamente, o aspecto dos revestimentos e os valores do deslocamento dos revestimentos após a migração subcutânea.

Em comparação com os demais revestimentos (TP/S-MMT e TP/0) os revestimentos TP/MMT submetidos ao teste de imersão apresentaram menor aderência do revestimento ao substrato sendo observado, em alguns casos, regiões com deslocamento total do filme. Para Bagherzadeh & Mousavinejad (2012) a natureza hidrofílica da argila MMT- $\text{Na}^+$  leva a um aumento na absorção e difusão da água na interface do substrato com o revestimento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 54.** Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/4/MMT, (d) TP/8/MMT, (e) TP/2/S-MMT, (f) TP/4/S-MMT ou (g) TP/8/S-MMT submetidos ao ensaio de imersão após a avaliação de migração subcutânea.

**Tabela 12.** Medidas da migração subcutânea realizadas nos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono após 1008 horas de imersão em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Amostra	Média <sup>a</sup> (mm)	Desvio Padrão (mm)	Deslocamento (mm)	
			Mínimo	Máximo
TP/0	1,33	0,38	0,83	1,96
TP/2/MMT	-	-	1,04	T <sup>b</sup>
TP/4/MMT	2,88	1,58	1,02	4,53
TP/8/MMT	-	-	1,77	T <sup>b</sup>
TP/2/S-MMT	0,87	0,26	0,4	1,14
TP/4/S-MMT	1,69	0,69	0,69	2,52
TP/8/S-MMT	1,16	0,16	0,86	1,34

(a) Média das medidas realizadas nas três amostras. Nas amostras que apresentaram deslocamento total a média não foi considerada;

(b) Deslocamento total do revestimento.

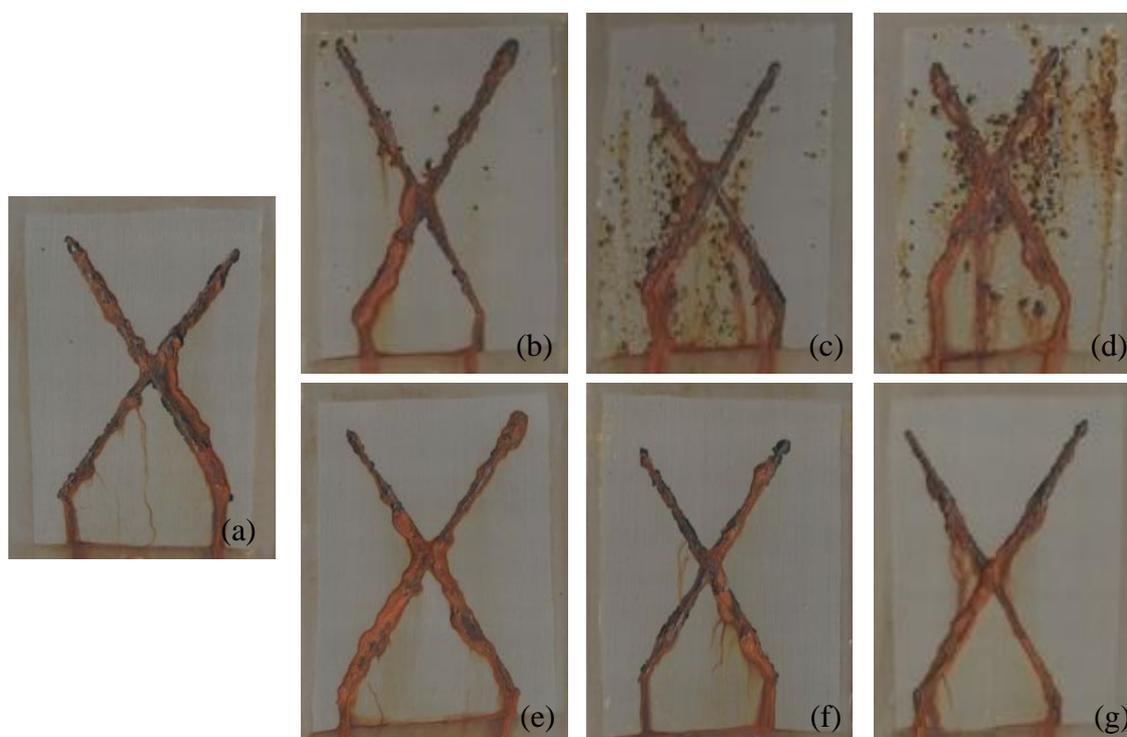
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme valores do deslocamento apresentados na Tabela 12, verificou-se que a incorporação da argila S-MMT na matriz poliéster resultou em melhores propriedades de aderência e proteção à corrosão em relação aos revestimentos contendo a argila MMT-Na<sup>+</sup>. Isso pode ter ocorrido devido à melhor dispersão e interação da argila S-MMT com a matriz polimérica em comparação com a MMT-Na<sup>+</sup>.

Os revestimentos TP/2/S-MMT e TP/8/S-MMT apresentaram menor deslocamento que o revestimento TP/0. Estes resultados estão em concordância com os estudos de Behzadnasab *et al.* (2011), que concluíram que os revestimentos base epóxi contendo nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> tratadas com o silano  $\gamma$ -APS apresentaram melhor desempenho de proteção à corrosão que os revestimentos contendo a nanopartícula sem tratamento.

### 5.3.10 Ensaio de exposição à névoa salina

O desempenho de proteção à corrosão dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono foi avaliado pela exposição à névoa salina. A Figura 55 apresenta o aspecto dos revestimentos após 1008 horas de exposição à névoa salina.



**Figura 55.** Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT submetidos a 1008 horas de exposição em névoa salina.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todas as amostras apresentaram produto de corrosão na região da incisão após 24 horas de exposição. Até 216 horas de exposição, não foi possível detectar diferenças no comportamento dos revestimentos. A Tabela 13 apresenta o grau e a intensidade de empolamento dos revestimentos no decorrer do ensaio de desempenho à corrosão.

**Tabela 13.** Avaliação do grau de empolamento dos painéis de aço carbono revestidos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT submetidos à exposição à névoa salina

Amostra	Tempo de exposição (horas)						
	216	288	384	456	792	960	1008
TP/0	-	-	-	-	8F <sup>a</sup>	8F <sup>a</sup>	8F <sup>a</sup>
TP/2/MMT	8F <sup>b</sup>	6F <sup>b</sup>	6F <sup>b</sup>	6F <sup>b</sup>	4F <sup>b</sup>	2F <sup>b</sup>	2F <sup>b</sup>
TP/4/MMT	8F <sup>b</sup>	8M <sup>b</sup>	8M <sup>b</sup>	8MD <sup>b</sup>	6MD <sup>b</sup>	4MD <sup>b</sup>	4MD <sup>b</sup>
TP/8/MMT	8MD <sup>a</sup>	6MD <sup>b</sup>	6MD <sup>b</sup>	6MD <sup>b</sup>	4M <sup>b</sup>	4MD <sup>b</sup>	4MD <sup>b</sup>
TP/2/S-MMT	-	-	-	-	8F <sup>a</sup>	8F <sup>a</sup>	8F <sup>a</sup>
TP/4/S-MMT	-	-	-	6F <sup>b</sup>	6F <sup>b</sup>	6F <sup>b</sup>	6F <sup>b</sup>
TP/8/S-MMT	-	-	-	-	8F <sup>b</sup>	8M <sup>b</sup>	8M <sup>b</sup>

(a) Empolamento na incisão;

(b) Empolamento na incisão e na superfície do revestimento.

Após 216 horas de exposição, os revestimentos TP/MMT apresentaram a formação de bolhas na incisão e na superfície dos revestimentos que foram mais evidentes com o aumento do teor da argila MMT-Na<sup>+</sup> incorporado. O maior grau e intensidade de empolamento apresentado pelos revestimentos TP/4/MMT e TP/8/MMT resultou na formação de pontos de corrosão na superfície do revestimento após 384 horas e 288 horas de exposição, respectivamente. Com o tempo de exposição observou-se o aumento dos pontos de corrosão na superfície dos revestimentos. Após 552 horas de exposição constatou-se, no revestimento TP/8/MMT, a presença de vários pontos de deslocamento na superfície de todo o revestimento. O revestimento TP/2/MMT apresentou pontos de corrosão após 792 horas de exposição.

Conforme já comentado, a formação de aglomerados de argila na superfície do revestimento TP/MMT pode estar gerando imperfeições que estão favorecendo a penetração do eletrólito e comprometendo as propriedades de proteção à corrosão dos filmes orgânicos contendo a MMT-Na<sup>+</sup>. Para Suegama *et al.* (2003) e Shi *et al.* (2009) os defeitos podem

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

facilitar a penetração da água, oxigênio e íons através do revestimento, resultando em uma corrosão localizada.

Bagherzadeh & Mousavinejad (2012) estudaram o efeito da incorporação da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou Cloisite®30B na matriz epóxi. Eles observaram que após 500 horas de exposição à névoa salina, todos os revestimentos apresentaram formação de bolhas e pontos de corrosão na região próxima à incisão, que ocorreram devido à difusão da água sob a película do revestimento. Além disso, devido à propriedade hidrofílica da MMT, os revestimentos contendo a argila MMT- $\text{Na}^+$  apresentaram maior difusão do eletrólito na interface revestimento/substrato.

Os revestimentos TP/0 e TP/2/S-MMT apresentaram a formação de bolhas na incisão após 792 horas de exposição e os revestimentos TP/4/S-MMT e TP/8/S-MMT apresentaram bolhas na incisão e também na superfície após 456 horas e 792 horas de exposição, respectivamente. Em nenhum dos revestimentos TP/0 e TP/S-MMT foi observada a presença de pontos de corrosão.

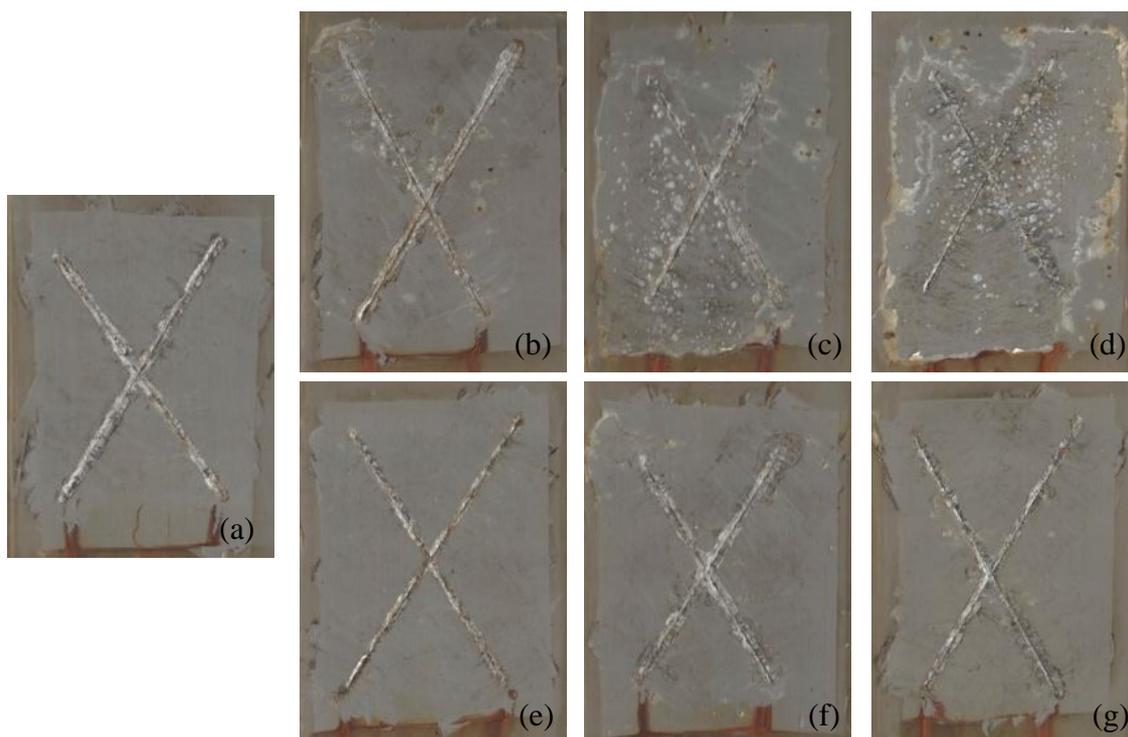
Nematollahi *et al.* (2010) observaram que os revestimentos contendo OMMT, após 500 horas de exposição à névoa salina, apresentaram deslocamento na região próxima a incisão devido à penetração de água, não sendo constatada a formação de bolhas no filme.

Para Verma *et al.* (2012) as melhores propriedades de proteção à corrosão de um revestimento estão associadas à formação de uma rede mais complexa devido ao aumento da densidade de reticulação. Assim, é possível considerar que as nanopartículas incorporadas no revestimento estão dificultando o processo de reticulação, conforme constatado na análise de DSC, interferindo negativamente nas propriedades de barreira dos revestimentos estudados.

A migração subcutânea foi realizada após 1008 horas de exposição em névoa salina. A Figura 56 e a Tabela 14 apresentam o aspecto e os valores do deslocamento, respectivamente, de cada revestimento estudado.

Verificou-se, por meio da avaliação da migração subcutânea, um maior deslocamento dos revestimentos TP/4/MMT e TP/8/MMT, sendo que estes apresentaram regiões com deslocamento total do revestimento (Tabela 14). Constatou-se, pela avaliação visual dos revestimentos, que o aço carbono revestido com TP/4/MMT e TP/8/MMT apresentou maior perda de massa nos pontos de corrosão, conforme visualizado na Figura 56. Isso ocorreu devido à penetração do eletrólito que acelerou o processo de corrosão e o deslocamento do revestimento.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 56.** Aspecto dos painéis de aço carbono revestimentos com a tinta em pó base poliéster contendo diferentes teores de MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT submetidos ao ensaio de névoa salina após a migração subcutânea.

**Tabela 14.** Medidas da migração subcutânea realizadas nos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre o aço carbono após 1008 horas de exposição à névoa salina

Amostra	Média <sup>a</sup> (mm)	Desvio Padrão (mm)	Deslocamento (mm)	
			Mínimo	Máximo
TP/0	1,86	0,94	0,83	4,22
TP/2/MMT	3,27	1,68	0,79	6,99
TP/4/MMT	-	-	0,73	T <sup>b</sup>
TP/8/MMT	-	-	-	T <sup>b</sup>
TP/2/S-MMT	1,97	1,24	0,66	4,69
TP/4/S-MMT	2,25	1,17	0,9	5,19
TP/8/S-MMT	1,79	0,91	0,77	4,48

(a) Média das medidas realizadas nas três amostras. Nas amostras que apresentaram deslocamento total a média não foi considerada;

(b) Deslocamento total do revestimento.

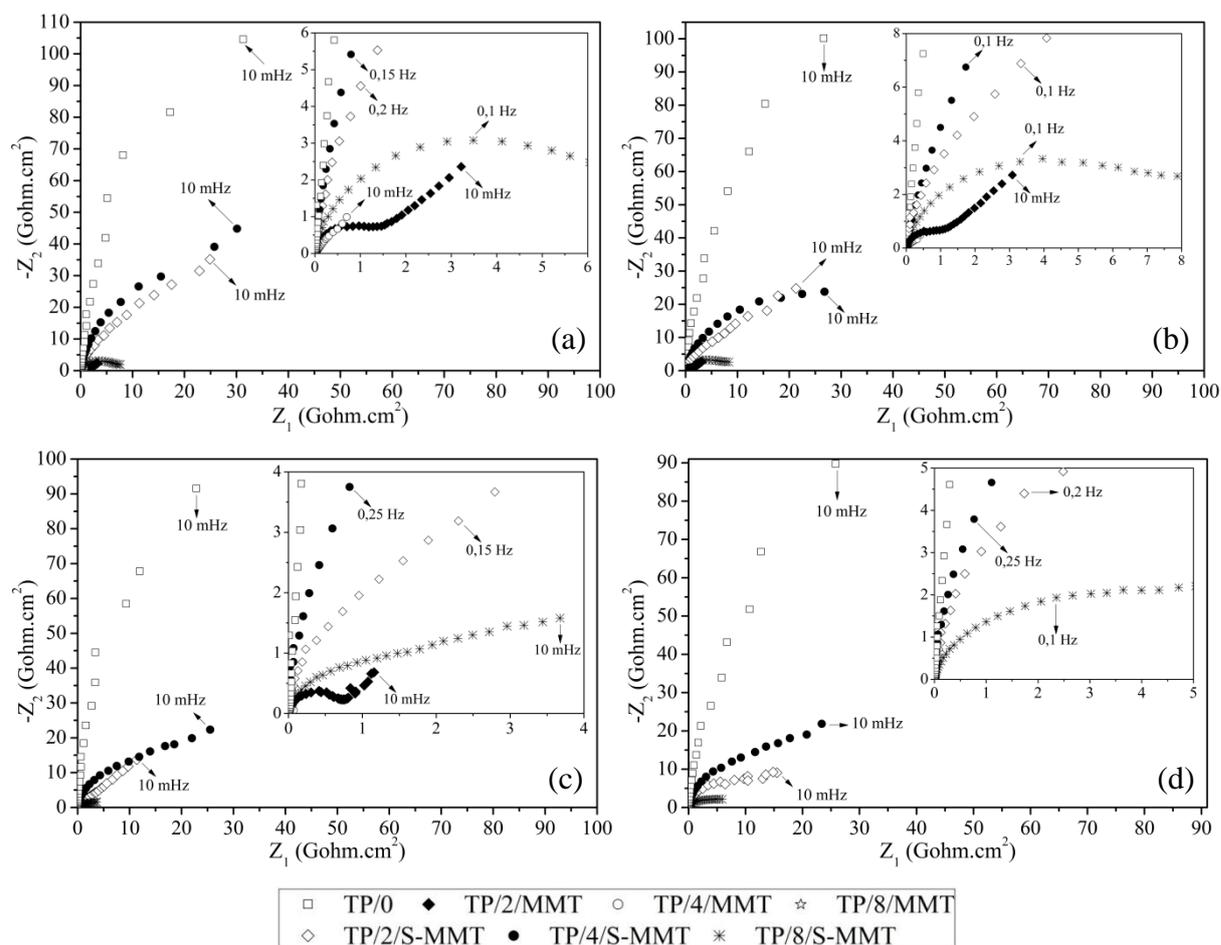
Como também observado no ensaio de imersão, a presença da argila S-MMT resultou na melhoria das propriedades anticorrosivas dos revestimentos em relação aos revestimentos

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

contendo a MMT- $\text{Na}^+$ . O revestimento TP/4/S-MMT apresentou deslocamento superior ao da TP/0 e os revestimentos contendo 2 e 8% (m/m) da argila S-MMT apresentaram valor de deslocamento semelhante ao do TP/0. Assim, constatou-se que, a adição da argila modificada não resultou no aumento nas propriedades anticorrosivas da tinta poliéster.

## 5.3.11 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 57 apresenta os diagramas de Nyquist dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre aço carbono após diferentes tempos de imersão.



**Figura 57.** Diagramas de Nyquist dos revestimentos base poliéster contendo diferentes teores da argila MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT aplicados sobre aço carbono após (a) 312 horas de imersão, (b) 480 horas imersão, (c) 720 horas imersão e (d) 1440 horas imersão.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Pelos diagramas de Nyquist observou-se que, para todos os tempos de imersão analisados, o revestimento TP/0 apresentou melhor propriedade de proteção à corrosão que os revestimentos TP/MMT e TP/S-MMT. O revestimento TP/0 apresentou comportamento próximo a de um capacitor ideal, pois apresentou a formação de uma curva quase retilínea próxima ao eixo  $Z_{\text{imaginário}} (Z'')$ . Este fato pode estar relacionado a uma maior densidade de ligações cruzadas no revestimento TP/0.

Como também constatado nas outras análises de desempenho à corrosão, os revestimentos contendo a argila MMT- $\text{Na}^+$  apresentaram propriedades de proteção à corrosão inferiores aos revestimentos TP/S-MMT. Isso ocorreu devido à fraca interação entre a argila e a resina e devido à formação de aglomerados de argila que facilitaram a penetração do eletrólito na interface revestimento/substrato.

A incorporação da argila S-MMT resultou em revestimentos com melhores propriedades de proteção à corrosão que os contendo a argila MMT- $\text{Na}^+$ . O revestimento TP/4/S-MMT apresentou melhores propriedades que os demais revestimentos contendo argila por apresentar valor de resistência superior a estes durante todo o ensaio. Contudo, em nenhum momento foram obtidos valores de resistência superiores ao revestimento isento de argila.

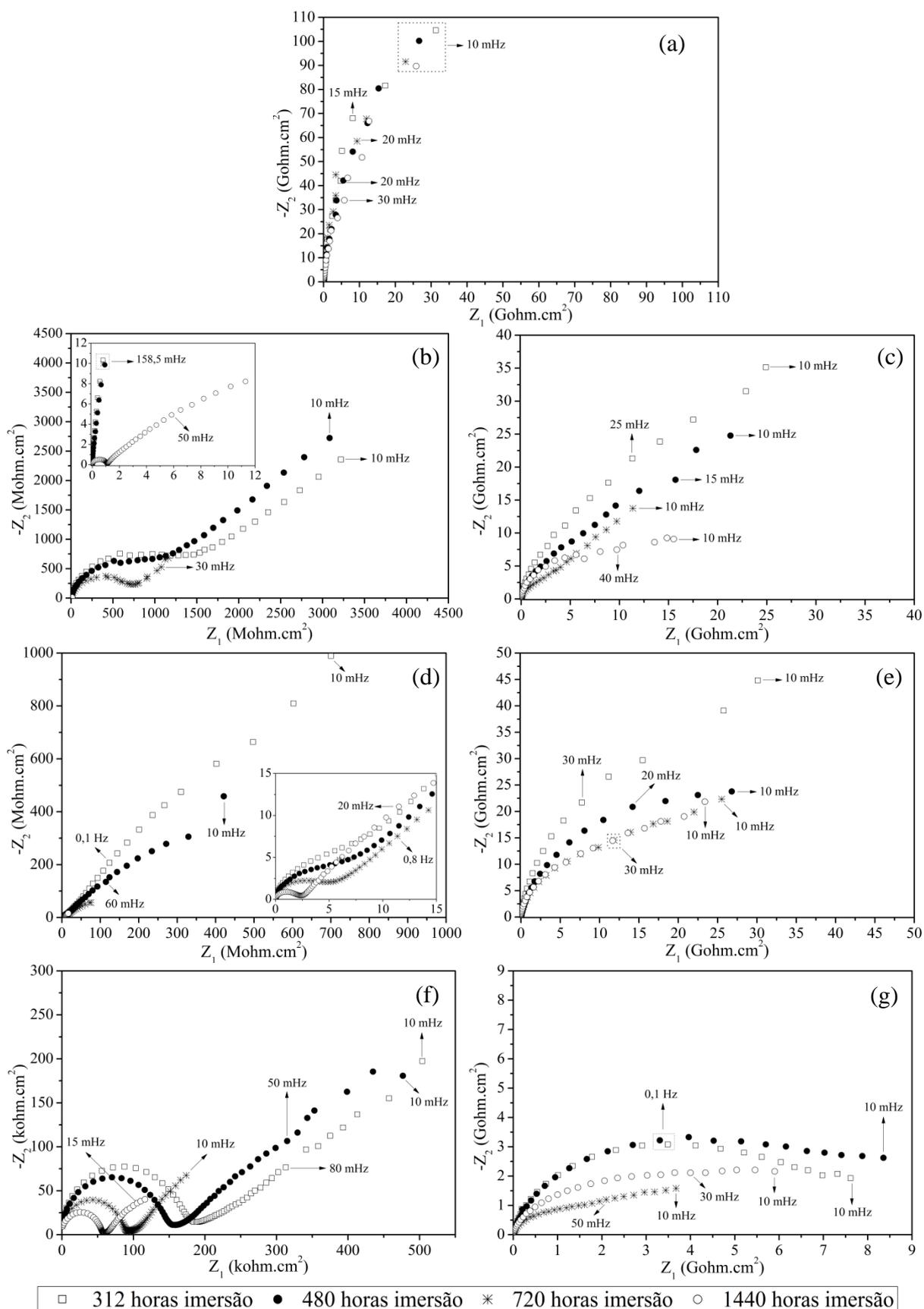
Para todos os revestimentos a evolução da degradação foi acompanhada pela diminuição dos valores de resistência apresentados nos diagramas de Nyquist devido ao início do processo corrosivo ocasionado pela absorção de água e penetração dos íons cloro ( $\text{Cl}^-$ ) (SILVA, 2006).

Para melhor visualizar o efeito do tempo de imersão nos resultados da impedância eletroquímica dos microcompósitos plotou-se os diagramas de Nyquist de cada revestimento (Figura 58) nos diferentes tempos de imersão.

Para revestimentos orgânicos, o espectro de impedância pode ser dividido em duas partes distintas. A parte em altas frequências está relacionada com as propriedades do revestimento e em baixas frequências às reações ocorridas na interface metal/revestimento (SILVA, 2006; HANG *et al.*, 2007).

Pode-se visualizar, pelos diagramas de Nyquist da Figura 58, que o revestimento TP/0 apresentou o mesmo comportamento durante todo o tempo de imersão e que a adição da argila alterou as propriedades de proteção à corrosão dos revestimentos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO



**Figura 58.** Diagramas de Nyquist dos revestimentos base poliéster (a) TP/0, (b) TP/2/MMT, (c) TP/2/S-MMT, (d) TP/4/MMT, (e) TP/4/S-MMT, (f) TP/8/MMT, (g) TP/8/S-MMT aplicados sobre o aço carbono.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

Os revestimentos TP/MMT apresentaram menores valores de resistência que os revestimentos contendo a argila S-MMT. Além disso, o revestimento TP/8/MMT apresentou a formação de um arco capacitivo em baixas frequências após 320 horas de imersão e os revestimentos TP/2/MMT e TP/4/MMT após 720 horas de imersão indicando a difusão do eletrólito e o início do processo corrosivo. No tempo de imersão de 1440 horas observou-se uma diminuição ainda mais pronunciada na resistência dos revestimentos TP/MMT. Segundo Behzadnasab *et al.* (2011) essa redução ocorre devido ao aumento da taxa de corrosão pela presença de novos poros ou do aumento do tamanho dos poros e outras falhas existentes no revestimento.

Os revestimentos TP/S-MMT apresentaram diagramas de Nyquist com apenas um semicírculo incompleto. Segundo Behzadnasab *et al.* (2011) os revestimentos que apresentam apenas um arco capacitivo possuem resistência elétrica elevada, indicando a presença de um filme que impede a penetração de espécies corrosivas como a água, oxigênio e outros íons, na interface do revestimento/substrato. Quando ocorre a difusão do eletrólito no interior do revestimento, e este entra em contato com o substrato, ocorre o início das reações eletroquímicas e um segundo semicírculo é visualizado no diagrama de Nyquist.

Para Nematollahi *et al.* (2010) a presença de dois semicírculos no diagrama de Nyquist indica a difusão da água no revestimento e o início da corrosão no metal. A presença de apenas um semicírculo indica que o processo de corrosão do substrato ainda não teve início.

Os revestimentos TP/2-S-MMT e TP/4-S-MMT apresentaram valores de impedância na mesma ordem de grandeza da TP/0. Com o aumento do teor de argila incorporado observou-se a diminuição da resistência do revestimento e com o aumento do tempo de imersão a resistência dos revestimentos contendo argila diminuiu de forma contínua devido à difusão do eletrólito e movimento das espécies iônicas através do revestimento.

## 6 CONCLUSÃO

### ▪ *Modificação química da argila*

O método selecionado para realizar a modificação da argila MMT-Na<sup>+</sup> com o silano  $\gamma$ -APS foi satisfatório uma vez que foi confirmada a modificação da argila usando as técnicas de DRX, TGA, FTIR;

A partir da análise de DRX foi verificado o aumento do espaçamento basal da MMT indicando a incorporação do silano no espaço interlamelar da argila. Ainda foi possível constatar a presença de uma bicamada de moléculas de aminopropil no espaçamento basal da S-MMT;

As ligações entre as moléculas de silano e as camadas adjacentes da argila provocaram um efeito de bloqueio, que resultou na fixação da altura do espaçamento basal  $d_{001}$  da argila em 2,1 nm e impediu a esfoliação da argila durante o processamento da tinta em pó.

Com a análise de TGA foi constatado que a argila S-MMT apresentou uma perda de massa na faixa de 200 e 600 °C, que não foi observada para a argila MMT-Na<sup>+</sup>, e que foi atribuída à presença de silanos fisicamente adsorvidos, intercalados e ligados quimicamente entre as camadas e/ou nas bordas da argila;

Novas bandas foram observadas no espectro de FTIR da argila S-MMT confirmando a presença do silano em sua estrutura;

A partir do MEV e EDS constatou-se a alteração no tamanho e na forma dos aglomerados de argila S-MMT em relação à MMT-Na<sup>+</sup> e a permanência dos íons sódio (Na<sup>+</sup>) na estrutura da argila modificada.

### ▪ *Tinta em pó*

A incorporação de 2, 4 ou 8% (m/m) das argilas MMT-Na<sup>+</sup> ou S-MMT na formulação da tinta em pó base poliéster resultou na formação de um microcompósito, uma vez que não ocorreu alteração no espaçamento basal da tinta em pó em relação ao da argila adicionada;

Os microcompósitos contendo a argila S-MMT apresentaram menor estabilidade térmica que a TP/0 e os revestimentos TP/MMT devido à degradação do modificador orgânico ( $\gamma$ -APS) presente na estrutura da argila. Para as tintas em pó TP/S-MMT observou-se que a estabilidade térmica diminuiu com o aumento do teor de argila incorporado. A menor

## 6 CONCLUSÃO

---

estabilidade dos microcompósitos contendo a argila S-MMT ocorreu devido a presença do modificador orgânico.

A presença da argila S-MMT facilitou a reação e a cinética de cura da tinta em pó em relação à tinta TP/MMT. Contudo apenas a incorporação de 4% (m/m) da argila S-MMT apresentou  $\Delta H$  superior ao da argila TP/0. Os revestimentos contendo argila (MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT) não apresentaram alteração significativa na  $T_g$  em relação ao revestimento isento de argila.

### ▪ *Revestimento aplicado sobre o aço carbono*

O aumento no teor de argila incorporado influenciou no tamanho e quantidade de aglomerados de argila. Comparando os revestimentos TP/MMT e TP/S-MMT contendo o mesmo teor de argila observou-se que a incorporação da argila MMT- $\text{Na}^+$  resultou em aglomerados maiores e em maior quantidade.

A presença da argila (MMT- $\text{Na}^+$  ou S-MMT) em diferentes concentrações não alterou as propriedades de aderência e flexibilidade do revestimento. Contudo observou-se que a incorporação de 4% (m/m) da argila S-MMT resultou em melhor resistência ao impacto que os demais revestimentos.

Devido à presença das micropartículas interceptando a superfície do revestimento, os revestimentos contendo argila apresentaram maior dureza a lápis que o TP/0. Não foi constatada uma relação entre o teor de argila e a dureza do revestimento.

A incorporação da argila na formulação da tinta em pó ocasionou a redução do brilho dos revestimentos TP/MMT e TP/S-MMT, sendo este efeito mais pronunciado na presença da argila MMT- $\text{Na}^+$ .

Pela EIS foi constatada que a incorporação da argila S-MMT resultou em revestimentos com melhores propriedades de proteção à corrosão que os contendo a argila MMT- $\text{Na}^+$ . O revestimento TP/4/S-MMT apresentou valor de resistência elétrica superior aos demais revestimentos contendo argila durante todo o ensaio. Contudo, em nenhum momento foram obtidos valores de resistência superiores ao revestimento sem MMT. A resistência dos revestimentos contendo argila diminuiu de forma contínua com o aumento do tempo de imersão, o que não foi constatado para a tinta TP/0.

## 6 CONCLUSÃO

---

Em todos os ensaios de desempenho à corrosão observou-se que a incorporação da argila S-MMT resultou em revestimentos com melhores propriedades de corrosão que os revestimentos contendo a argila MMT-Na<sup>+</sup>.

No ensaio de imersão observou-se que os revestimentos TP/2/S-MMT e TP/8/S-MMT apresentaram menor deslocamento que o revestimento TP/0. Os revestimentos contendo 2 e 8% (m/m) da argila S-MMT, no ensaio de névoa salina, apresentaram propriedades de corrosão semelhantes ao do TP/0.

## **TRABALHOS FUTUROS**

- Realizar a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para verificar a dispersão da argila no compósito (tinta em pó);
- Realizar o teste de chama no revestimento aplicado sobre o aço carbono para avaliar a sua inflamabilidade;
- Realizar estudo reológico com os materiais obtidos;
- Realizar a análise dinâmico-mecânica (DMA) no filme de tinta em pó curado para avaliar o efeito da carga sobre a viscosidade da tinta.

## REFERÊNCIAS

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, 2000.

ALLAHVERDI, A.; EHSANI, M.; JANPOUR, H.; AHMADI, S. The effect of nanosilica on mechanical, thermal and morphological properties of epoxy coating. **Progress in Organic Coating**, v. 75, p. 543-548, 2012.

ALVES, A. P. M. **Vermiculitas tratadas quimicamente na obtenção de sólidos microporosos como precursores para híbridos inorgânico-orgânicos com aplicações adsorptivas**. 2009. 122 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM B117**: Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, EUA, 2011.

\_\_\_\_\_. **ASTM D1654-08**: Evaluation of painted or coated specimens subjected to corrosive environments, EUA, 2008.

\_\_\_\_\_. **ASTM D2794-93 (Reapproved 2010)**: Standard test methods for resistance of organic coatings to the effects of rapid deformation (impact), EUA, 1993.

\_\_\_\_\_. **ASTM D3359-09**: Standard test methods for measuring adhesion by tape test, EUA, 2009.

\_\_\_\_\_. **ASTM D3363-05 (Reapproved 2011)**: Standard test method for film hardness by pencil test, EUA, 2005.

\_\_\_\_\_. **ASTM D4217-07**: Standard test methods for gel time of thermosetting coating powder, EUA, 2007.

\_\_\_\_\_. **ASTM D522-93a (Reapproved 2008)**: Standard test methods for mandrel bend test of attached organic coatings, EUA, 1993.

\_\_\_\_\_. **ASTM D523-08**: Standard test method for specular gloss, EUA, 2008.

\_\_\_\_\_. **ASTM D7378-10**: Standard practice for measurement of thicknen of applied coating powders to predict cured thickness, EUA, 2010.

\_\_\_\_\_. **ASTM D714-02 (Reapproved 2009)**: Standard test method for evaluating degree of blistering of paints, EUA, 2002.

## REFERÊNCIAS

ANDERSON, R. L.; RATCLIFFE, I.; GREENWELL, H. C.; WILLIAMS, P. A.; CLIFFE, S.; COVENEY, P. V. Clay swelling - A challenge in the oilfield. **Earth-Science Reviews**, v. 98, p. 201-216, 2010.

ARIANPOUYA, N.; SHISHESAZ, M.; ARIANPOUYA, M.; NEMATOLLAHI, M. Evaluation of synergistic effect of nanozinc/nanoclay additives on the corrosion performance of zinc-rich polyurethane nanocomposite coatings using electrochemical properties and salt spray testing. **Surface & Coatings Technology**, v. 216, p. 199-206, 2013.

ARKLES, B. Silane coupling agents: Connecting across boundaries. Gelest, Inc., 2006. Disponível em: <http://www.gelest.com/goods/pdf/couplingagents.pdf>. Acesso em: 30 de maio de 2012.

AZEEZ, A. A.; RHEE, K. Y.; PARK, S. J.; HUI, D. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. **Composites: Part B**, v. 45, p. 308-320, 2013.

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

BAGHERZADEH, M. R.; MOUSAVINEJAD, T. Preparation and investigation of anticorrosion properties of water-based epoxy-clay nanocoating modified by Na<sup>+</sup>-MMT and Cloisite 30B. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 589-595, 2012.

BALOMENOU, G.; STATHI, P.; ENOTIADIS, A.; GOURNIS, D.; DELIGIANNAKIS, Y. Physicochemical study of amino-functionalized organosilicon cubes intercalated in montmorillonite clay: H-binding and metal uptake. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 325, p. 74-83, 2008.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; ESFANDEH, M. Corrosion protection of steel by epoxy nanocomposite coatings containing various combinations of clay and nanoparticulate zircônia. **Corrosion Science**, v. 75, p. 134-141, 2013.

BEHZADNASAB, M.; MIRABEDINI, S. M.; KABIRI, K.; JAMALI, S. Corrosion performance of epoxy coatings containing silane treated ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on mild steel in 3,5% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, p. 89-98, 2011.

BERGAYA, F.; LAGALY, G. Surface modification of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 19, p. 1-3, 2001.

BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 87, p. 46-51, 2014.

## REFERÊNCIAS

BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers. **Thermochimica Acta**, v. 523, p. 25-45, 2011.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. **Structure and Mineralogy of Clay Minerals**, Chapter 2, Handbook of Clay Science, In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Developments in Clay Science. Elsevier, p. 20-81, 2006.

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, 2014.

BYK Additives & Instruments. Data Sheet: Cloisite Na<sup>+</sup>, 2013. Disponível em: <http://www.byk.com/en/additives/product-groups/rheology/former-rockwood-additives.html>. Acesso em 12 de Fevereiro de 2014.

CANEVAROLO JR, S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. 448 p.

CAMARGO, M. **Resinas poliésteres carboxifuncionais para tinta em pó: caracterização e estudo cinético da reação de cura**. 2002. 70 f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

CHEN, G. X.; CHOI, J. B.; YOON, J. S. The role of functional group on the exfoliation of clay in poly(L-lactide). **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 183-187, 2005a.

CHEN, G. X.; KIM, H. S.; SHIM, J. H.; YOON, J. S. Role of epoxy groups on clay surface in the improvement of morphology of Poly(L-lactide)/clay composites. **Macromolecules**, v. 38, p. 3738-3744, 2005b.

CHEN, G. X.; YOON, J. S. Clay functionalization and organization for delamination of the silicate tactoids in Poly(L-lactide) matrix. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, p. 899-904, 2005.

CHIERUZZI, M.; MILIOZZI, A.; KENNY, J. M. Effects of the nanoparticles on the thermal expansion and mechanical properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites. **Composites: Part A**, v. 45, p. 44-48, 2013.

CHOI, Y. Y.; LEE, E. H.; RYU, S. H. Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/montmorillonite nanocomposite. **Polymer Bulletin**, v. 63, p. 47-55, 2009.

CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v. 45, p. 967-984, 2009.

## REFERÊNCIAS

- CHRISAFIS, K.; BIKIARIS, D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymer? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymer. **Thermochimica Acta**, v. 523, p. 1-24, 2011.
- DANIEL, L. M.; FROST, R. L.; ZHU, H. Y. Edge-modification of laponite with dimethyl-octylmethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, p. 302-309, 2008.
- DEAN, K. M.; BATEMAN, S. A.; SIMONS, R. A comparative study of UV active silane-grafted and ion-exchanged organo-clay for application in photocurable urethane acrylate nano- and micro-composites. **Polymer**, v. 48, p. 2231-2240, 2007.
- DE LA ORDEN, M. U.; ARRANZ, J.; LORENZO, V.; PÉREZ, E.; MARTÍNEZ URREAGA, J. Study of the effects of the reaction conditions on the modification of clays with polyelectrolytes and silane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 342, p. 185-191, 2010.
- DEMIRBAS, O.; ALKAN, M.; DOGAN, M.; TURHAN, Y.; NAMLI, H.; TURAN, T. Electrokinetic and adsorption properties of sepiolite modified by 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 149, p. 650-656, 2007.
- DE RICCARDIS, M. F.; MARTINA, V.; CARBONE, D.; RE, M.; PESCE, E.; TERZI, R.; BOZZINI, B. Incorporation of montmorillonite in epoxy to obtain a protective layer prepared by electrophoretic deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, p. 271-276, 2011.
- DI GIANNI, A.; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R. Preparation of polymer/clay nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 116-124, 2008.
- DONG, Y.; CHAUDHARY, D.; PLOUMIS, C.; LAU, K. T. Correlation of mechanical performance and morphological structures of epoxy micro/nanoparticulate composites. **Composites: Part A**, v. 42, p. 1483-1492, 2011.
- 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.
- FAN, F. Q.; XIA, Z. B.; LI, Q. Q.; LI, Z. Effects of inorganic fillers on the shear viscosity and fire retardant performance of waterborne intumescent coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 840-851, 2013.
- FAZENDA, J.M.R. **Tintas: Ciência e Tecnologia**, 4. ed., São Paulo: Blucher, 2009.
- FENG, J.; HAO, J.; DU, J.; YANG, R. Effects of organoclay modifiers on the flammability, thermal and mechanical properties of polycarbonate nanocomposites filled with a phosphate and organoclays. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, p. 108-117, 2012.

## REFERÊNCIAS

FOGELSTRON, L.; MALMSTROM, E.; JOHANSSON, M.; HULT, A. Hard and flexible nanocomposite coatings using nanoclay-filled hyperbranched polymers. **Applied Materials & Interfaces**, v. 2, p. 1679-1689, 2010.

FORSGREN, A. **Corrosion Control Through Organic Coatings**, Editora CRC Press LLC, 2006.

GÂREA, S. A.; IOVU, H. New epoxy coating systems which contain multipurpose additives based on organophilic montmorillonite. **Progress in Organic Coatings**, v. 56, p. 319-326, 2006.

GUIMARÃES, A. M. F. **Materiais híbridos nanoestruturados sintetizados a partir da funcionalização de esmectitas para imobilização de espécies inorgânicas e orgânicas**. 2007. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Smectit organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**, v. 42, p. 410-414, 2009.

GUIMARÃES, A. M. F.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Surface modification of synthetic clay aimed at biomolecule adsorption: synthesis and characterization. **Materials Research**, v. 10, p. 37-41, 2007.

HA, S. R.; RHEE, K. Y. Effect of surface-modification of clay using 3-aminopropyltriethoxysilane on the wear behavior of clay/epoxy nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 322, p. 1-5, 2008.

HA, S. R.; RYU, S. H.; PARK, S. J.; RHEE, K. Y. Effect of clay surface modification and concentration on the tensile performance of clay/epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering A**, v. 448, p. 264-268, 2007.

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

HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; OLIVIER, M. G.; VANDERMIERS, C.; GUÉRIT, N.; PÉBÈRE, N. Corrosion protection mechanisms of carbon steel by na epoxy resin containing indole-3 butyric acid modified clay. **Progress in organic coatings**, v. 69, p. 410-416, 2010.

HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GÉRARD, J. F. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 171-176, 2005.

## REFERÊNCIAS

HE, H.; DUCHET, J.; GALY, J.; GÉRARD, J. F. Influence of cationic surfactant removal on the thermal stability of organoclays. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 295, p. 202-208, 2006.

HE, H.; GUO, J. G.; ZHU, J. X.; HU, C.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study of the thermal transformations of kaolinite from North China. **Clay Minerals**, v. 38, p. 551-559, 2003.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, v. 71, p. 15-20, 2013.

HE, H.; MA, L.; ZHU, J.; FROST, R. L.; BENNY, K. G.; BERGAYA, F. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues, **Applied Clay Science**, <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2014.02.008>, 2014.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; LAMI, E. B. Aqueous dispersion of silane-functionalized Laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, p. 1564-1571, 2004.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; REYMOND, J. P.; LAMI, E. B. Silylation of laponite clay particles with monofunctional and trifunctional vinyl alkoxysilanes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 863-871, 2005.

HERRERA, N. N.; PUTAUX, J. L.; LAMI, E. B. Synthesis of polymer/Laponite nanocomposite latex particles via emulsion polymerization using silylated and cation-exchanged Laponite clay platelets. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 34, p. 121-137, 2006.

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, 2008.

HUANG, G-B.; GE, C-H.; HE, B-J. Preparation, characterization and properties of amino-functionalized montmorillonite and composite layer-by-layer assembly with inorganic nanosheets. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 7123-7128, 2011.

HUNTSMAN. Data Sheet: Produto: **Araldite PT 810 PELLETS**. Everberg, 2008.

HUSKIC, M.; ZIGON, M.; IVANKOVIC, M. Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts. **Applied Clay Science**, v. 85, p. 109-115, 2013.

IANCHIS, R.; CINTEZA, L. O.; DONESCU, D.; PETCU, C.; COROBEA, M. C.; SOMOGLI, R.; GHIUREA, M.; SPATARU, C. Implications of silylated montmorillonite on montmorillonite-polyacrylate nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 52, p. 96-103, 2011.

## REFERÊNCIAS

JARNSTRON, J.; IHALAINEN, P.; BACKFOLK, K.; PELTONEN, J. Roughness of pigment coatings and its influence on gloss. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 5741-5749, 2008.

JÈGDIC, B. V.; BAJAT, J. B.; POPIC, J. P.; MISKOVIC-STANKOVIC, V. B. Corrosion stability of polyester coatings on steel pretreated with different iron-phosphate coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, p. 127-133, 2011.

KALAEI, M.; AKHLAGHI, S.; NOURI, A.; MAZINANI, S.; MORTEZAEI, M.; AFSHARI, M.; MOSTAFANEZHAD, D.; ALLAHBAKHS, A.; DEHAGHI, H. A.; AMIRSADRI, A. GOHARI, D. P. Effect of nano-sized calcium carbonate on cure kinetics and properties of polyester/epoxy blend powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 71, p. 173-780, 2011.

KATSOULIS, C.; KANDARE, E.; KANDOLA, B. K. The effect of nanoparticles on structural morphology, thermal and flammability properties of two epoxy resins with different functionalities. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 529-540, 2011.

KORNMAN, X. **Synthesis and characterization of thermoset-clay nanocomposites**. 2001. Dissertação de PhD – Divisão de Engenharia de Polímeros, Lulea University of Technology, Lulea, 2001.

KOWALCZYK, K.; SPYCHAJ, T. Epoxy coatings with modified montmorillonite. **Progress in Organic Coatings**, v. 62, p. 425-429, 2008.

LEE, Y. H.; KIM, H. J.; PARK, J. H. Synthesis and characterization of polyester-based nanocomposites coatings for automotive pre-coated metal. **Progress in Organic Coating**, v. 76, p. 1329-1336, 2013.

LIBERTO, N. **User's guide to powder coating**. 4. ed. [S.I.]: SME, 2003. 185 p. Disponível em: <[http://books.google.com.br/books?id=9nian0R4ieQC&source=gbs\\_navlinks](http://books.google.com.br/books?id=9nian0R4ieQC&source=gbs_navlinks)>. Acesso em: 24 jun. 2011.

LV, S.; ZHOU, W. Z.; LI, S.; SHI, W. A novel method for preparation of exfoliated UV-curable polymer/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, p. 1613-1619, 2008.

MAFI, R.; MIRABEDINI, S. M.; NADERI, R.; ATTAR, M. M. Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings. **Corrosion Science**, v. 50, p. 3280-3286, 2008.

MALUCELLI, G.; DI GIANNI, A.; DEFLORIAN, F.; FEDEL, M.; BONGIOVANNI, R. Preparation of ultraviolet-cured nanocomposite coatings for protecting against corrosion of metal substrates. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1762-1771, 2009.

## REFERÊNCIAS

MANSOORI, Y.; ATGHIA, S. V.; ZAMANLOO, M. R.; IMANZADEH, G.; SIROUSAZAR, M. Polymer-clay nanocomposites: Free-radical grafting of polycrylamine onto organophilic montmorillonite. **European Polymer Journal**, v. 46, p. 1844-1853, 2010.

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.

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, 2013.

MISEV, T. A. **Powder Coatings: Chemistry and Technology**, Editora John Wiley & Sons Ltda, 1991, 379 p.

MISHRA, A. K.; ALLAUDDIN, S.; NARAYAN, R.; AMINABHAVI, T. M.; RAJU, K. V. S. N. Characterization of surface-modified montmorillonite nanocomposites. **Ceramics International**, v. 28, p. 929-934, 2012.

NAVARCHIAN, A. H.; JOULAZADEH, M.; KARIMI, F. Investigation of corrosion protection performance of epoxy coatings modified by polyaniline/clay nanocomposites on steel surfaces. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 347-353, 2014.

NEMATOLLAHI, M.; HEIDARIAN, M.; PEIKARI, M.; KASSIRIHA, S. M.; ARIANPOUYA, N.; ESMAEILPOUR, M. Comparison between the effect of nanoglass flake and montmorillonite organoclay on corrosion performance of epoxy coating. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1809-1817, 2010.

NIKRAVESH, B.; RAMEZANZADEH, B.; SARABI, A. A.; KASIRIHA, S. M. Evaluation of the corrosion resistance of an epoxy-polyamide coating containing different ratios of micaceous iron oxide/Al pigments. **Corrosion Science**, v. 53, p. 1592-1603, 2011.

OLIVEIRA JR., A. R. **Obtenção de nanocompósitos polipropileno-argila compatibilizados com organossilanos**. 2006. 155 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

OLLIER, R.; RODRIGUEZ, E.; ALVAREZ, V. Unsaturated polyester/bentonite nanocomposites: Influence of clay modification on final performance. **Composites: Part A**, v. 48, p. 137-143, 2013.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008a.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*, v. 42, p. 8-24, 2008b.

## REFERÊNCIAS

- PAQUET JR, D. A. (2013). Hydroxy alkyl isocyanurates. **Patente de inovação**. US8361555 B2, USA. Disponível em: <http://www.google.com/patents/US8361555>. Acesso em 14 de Fevereiro de 2014.
- PARK, M.; SHIM, I. K.; JUNG, E. Y.; CHOY, J. H. Modification of external surface of laponite by silane grafting. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 65, p. 499-501, 2004.
- PARK, S. J.; KIM, B. J.; SEO, D.; RHEE, K. Y.; LYU, Y. Y. Effects of silane treatment on the mechanical interfacial properties of montmorillonite/epoxy nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 526, p. 74-78, 2009.
- PAUL, B.; MARTENS, W. N.; FROST, R. L. Organosilane grafted acid-activated beidellite Clay for the removal of non-ionicalachlor and anionic imazaquin. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 5552-5558, 2011.
- PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer Nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v. 49, p. 3187-3204, 2008.
- PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 1119-1198, 2008.
- PIAZZA, D. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita (MMT) aplicados a tinta em pó**. 2011. 120 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Materiais), Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2011.
- 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-bases powder coating. **Materials Science and Engineering A**, v. 528, p. 6769-6775, 2011.
- PIAZZA, D.; SILVEIRA, D. S.; LORANDI, N. P., BIRRIEL, E. J., SCIENZA, L. C., ZATTERA, A. J. Polyester based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 42-46, 2012.
- PISCITELLI, F.; POSOCCO, P.; TOTH, R.; FERMEGLIA, M.; PRICL, S.; MENSITIERI, G.; LAVORGNA, M. Sodium montmorillonite silylation: Unexpected effect of the aminosilane chain length. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, p. 108-115, 2010.
- 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, 2012.

## REFERÊNCIAS

- PLANTZ, P. E. Powder coatings and particle size measurement. Microtrac, Inc. 2004. Disponível em: <http://www.microtrac.net/MTWP/wp-content/uploads/2012/10/Microtrac-Application-Notes-Powder-Coatings-and-Particle-Size-Measurement.pdf>. Acesso em: 15 de Fevereiro de 2014.
- RADHAKRISHNAN, S.; SONAWANE, N.; SIJU, C. R. Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, p. 383-386, 2009.
- RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, 1953 – 1641, 2003.
- REICHHOLD. Boletim Técnico, Produto: Coatings Fine-Clad®M-8930. São Paulo, 2008. (Publicado em pdf).
- RISSA, K.; LEPISTO, T.; YRJOLA, K. Effect of kaolin content on structure and functional properties of water-based coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 55, p. 137-141, 2006.
- SAAD, G. R.; ELHAMID, E. E. A.; ELMENYAWY, S. A. Dynamic cure kinetics and thermal degradation of brominated epoxy resin-organoclay based nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 524, p. 186-193, 2011.
- SAARIVIRTA, E. H.; VAGANOV, 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, 2013.
- SANTOS, P. S. **Ciência e Tecnologia das Argilas**, Edgard Blucher Ltda, 2ª Ed., São Paulo, 1989.
- SAYILKAN, H.; ENDEMOGLU, S.; SENER, S.; SAYILKAN, F.; AKARSU, M.; ENDEMOGLU, M. Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 275, p. 530-538, 2004.
- SHAH, R. K.; PAUL, D. R. Organoclay degradation in melt processed polyethylene nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 4075-4084, 2006.
- SHANMUGHARAJ, A. M.; RHEE, K. Y.; RYU, S. H. Influence of dispersing medium on grafting of aminopropyltriethoxysilane in swelling clay materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 854-859, 2006.
- SHANMUGHARAJ, A. M.; RYU, S. H. Study on the effect of aminosilane functionalized nanoclay on the curing kinetics of epoxy nanocomposites. **Thermochimica Acta**, v. 546, p. 16-23, 2012.

## REFERÊNCIAS

SHEN, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; FROST, R. L. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 268-273, 2007.

SHEN, W.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; MA, Y.; LIANG, X. Preparation and characterization of 3-aminopropyltriethoxysilane grafted montmorillonite and acid-activated montmorillonite. **Chinese Science Bulletin**, v. 54, n. 2, p. 265-271, 2009.

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, 2009.

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.

SILVA, M. C. S. **Correlação entre impedância eletroquímica e propriedades de revestimentos orgânicos**. 2006. 65 f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalurgia e de Materiais), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SIGMA-ALDRICH. Product Information: 3-aminopropyltriethoxysilane (A3648). Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440140?lang=pt&region=BR>. Acesso em: 15 de Maio de 2012.

SPENCER, M. W.; HUNTER, D. L.; KNESEK, B. W.; PAUL, D. R. Morphology and properties of polypropylene nanocomposites based on a silanized organoclay. **Polymer**, v. 52, p. 5369-5377, 2011.

SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P. Locking effect: A novel insight in the silylation of montmorillonite surfaces. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, p. 292-295, 2012.

SU, L.; TAO, Q.; HE, H.; ZHU, J.; YUAN, P.; ZHU, R. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 391, p. 16-20, 2013.

SUBRAMANI, S.; CHOI, S. W.; LEE, J. Y.; KIM, J. H. Aqueous dispersion of novel silylated (polyurethane-acrylic hybrid/Clay) nanocomposite. **Polymer**, v. 47, p. 4691-4703, 2007.

SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; DELGADO, J.; GUILLEMANI, J. M. Electrochemical characterisation study of coatings obtained by high velocity oxy-fuel sprayin (HVOF). **Portugaliae Electrochemical Acta**, v. 21, p. 141-154, 2003.

## REFERÊNCIAS

VERMA, G.; KAUSHIK, A.; GHOSH, A. K. Comparative assessment of nano-morphology and properties of spray coated clear polyurethane coatings reinforced with different organoclays. **Progress in Organic Coatings**, v. 76, p. 1046-1056, 2013.

WANG, J.; WANG, G. Influences of montmorillonite on fire protection, water and corrosion resistance of waterborne intumescent fire retardant coating for steel structure. **Surface & Coatings Technology**, v. 239, p. 177-184, 2014.

WANG, J.; ZHENG, X.; HAO, W.; XU, N.; PAN, X. Synthesis of hyper-branched quaternary ammonium salt and its application into montmorillonite. **Powder Technology**, v. 221, p. 80-89, 2012.

WANG, K.; WANG, L.; WU, J.; CHEN, L. HE, C. Preparation of highly exfoliated epoxy/clay nanocomposites by “slurry compounding”: process and mechanisms. **Langmuir**, v. 21, p. 3613-3618, 2005.

WANG, W. S.; CHEN, H. S.; WU, Y. W.; TSAI, T. Y.; CHEN-YANG, Y. W. Properties of novel epoxy/clay nanocomposites prepared with a reactive phosphorus-containing organoclay. **Polymer**, v. 49, p. 4826-4836, 2008.

WHEELER, P. A.; WANG, J.; BAKER, J.; MATHIAS, L. J. Synthesis and characterization of covalently functionalized Laponite clay. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 3012-3018, 2005.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2003.

WU, P.; DAI, Y.; LONG, H.; ZHU, N.; LI, P.; WU, J.; DANG, Z. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 191, p. 288-296, 2012.

WYPICH, F., 2004. **Chemical modification of clay surfaces**. In: Wypych, F., Satyanarayana, K.G. (Eds.), *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*. Elsevier, Amsterdam, p. 1-56.

XIE, W.; XIE, R.; PAN, W-P; HUNTER, D.; Koene, B.; TAN, L-S.; VAIA, R. Thermal stability of quaternary phosphonium modified montmorillonite. **Chemical Materials**, v. 14, p. 4837-7845, 2002.

XIE, Y.; HILL, C. A. S.; XIAO, Z.; MILITZ, H.; MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. **Composites: Part A**, v. 41, p. 806-819, 2010.

XU, X.; DING, Y.; QIAN, Z.; WANG, F.; WEN, B.; ZHOU, H. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 113-123, 2009.

REFERÊNCIAS

---

XU, X.; DING, Y.; WANG, F.; WEN, B.; ZHANG, J.; ZHANG, S.; YANG, M. Effects of silane grafting on the morphology and thermal stability of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites. **Polymer Composites**, p. 825-834, 2010.

XU, Y.; PENG, H.; WANG, X.; SU, S. Comparative study of different polymerically-modified clays on curing reaction and thermal properties of epoxy resin. **Thermochemica Acta**, v. 516, p. 13-18, 2011.

ZAWRAH, M. F.; KHATTAB, R. M.; SAAD, E. M.; GADO, R. A. Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 122, p. 616-623, 2014.

ZHANG, J.; GUPTA, R. K.; WILKIE, C. A. Controlled silylation of montmorillonite and its polyethylene nanocomposites. **Polymer**, v. 47, p. 4537-4543, 2006.

ZHU, J.; HE, H.; GUO, J.; YANG, D.; XIE, X. Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA<sup>+</sup> pillared montmorillonites. **Chinese Science Bulletin**, v. 48, p. 368-372, 2003.

ZULFIQAR, S.; KAUSAR, A.; RIZWAN, M.; SARWAR, M. I. Probing the role of surface treated montmorillonite on the properties of semi-aromatic polyamide/clay nanocomposites. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2080-2086, 2008.