

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, INOVAÇÃO E
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
STRICTO SENSU
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
DE RESINA EPÓXI/MONTMORILONITA (MMT) APLICADOS
EM TINTA EM PÓ

DIEGO PIAZZA

Caxias do Sul

2011

DIEGO PIAZZA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE RESINA
EPÓXI/MONTMORILONITA (MMT) APLICADOS EM TINTA EM PÓ**

**Dissertação apresentada ao Programa de
Mestrado em Materiais da Universidade de
Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de
Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

**Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Lisete Cristine
Scienza**

Caxias do Sul

2011

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

P584o Piazza, Diego, 1983-
Obtenção e caracterização de nanocompósitos de resina
epóxi/montmorilonita (MMT) aplicados em tinta em pó / Diego Piazza.
- 2011.
vii, 120 f. : il. ; 30 cm.

Apresenta bibliografia.
Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa
de Pós-Graduação em Materiais, 2011.
Orientação: Prof. Dr. Ademir José Zattera ; Co-orientação: Prof.^a
Dr.^a Lisete Cristine Scienza.

1. Tintas em pó. 2. Nanocompósitos (Materiais). I. Título.

CDU: 667.49

Índice para o catálogo sistemático:

- | | |
|-------------------------------|---------------|
| 1. Tintas em pó | 667.49 |
| 2. Nanocompósitos (Materiais) | 678.7-022.532 |

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Márcia Carvalho Rodrigues – CRB 10/1411

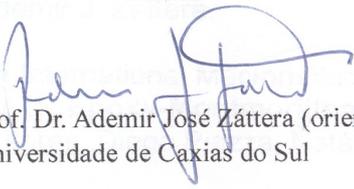
“Obtenção e caracterização de nanocompósitos de resina epóxi/montmorilonita (MMT) aplicados em tinta em pó.”

Diego Piazza

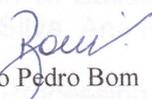
Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 18 de janeiro de 2011.

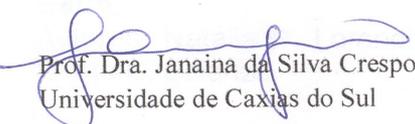
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Ademir José Záttera (orientador)
Universidade de Caxias do Sul


Profa. Dra. Lisete Cristine Scienza (co-orientadora)
Universidade de Caxias do Sul


Prof. Dr. Ricardo Pedro Bom
Universidade do Estado de Santa Catarina


Profa. Dra. Ester Schmidt Rieder
Universidade Luterana do Brasil


Prof. Dra. Janaina da Silva Crespo
Universidade de Caxias do Sul


Profa. Dra. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS

19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro/2010, Campos do Jordão – SP.

Título: Nanocompósitos de Epóxi-Montmorilonita Aplicados em Tinta em Pó.

Autores: Diego Piazza, Natália P. Lorandi, Lisete C. Scienza, Ademir J. Zattera.

19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Novembro/2010, Campos do Jordão – SP.

Título: Efeito de carga convencional e de montmorilonita nas propriedades de tintas em pó base epóxi.

Autores: Diego Piazza, Natália P. Lorandi, Charles I. Pasqual, Lisete C. Scienza, Ademir J. Zattera.

XII International Macromolecular Colloquium, Setembro/2010, Gramado – RS.

Título: Epoxy-Montmorillonite Nanocomposites Applied to Powder Coatings.

Autores: Diego Piazza, Natália P. Lorandi, Lisete C. Scienza, Ademir J. Zattera.

7th International Symposium on Natural Polymers and Composites, Setembro/2010, Gramado – RS.

Título: Study of Incorporation of Wood Waste Flour and Diisocyanate as Coupling Agent of the Matrix of Poly(L-Lacti Acid) in the Development of Biocomposites.

Autores: Ketlin C. Batista, Diego Piazza, Ademir J. Zattera, Schaiane S. Bitencourt, Denise A. K. Silva, Ana P. T. Pezzin.

The Polymer Processing Society 26th Annual Meeting, Maio/2010, Banff-Canadá.

Título: Epoxy-Montmorillonite Nanocomposites Applied to Powder Coatings.

Autores: Diego Piazza, Natália P. Lorandi, Ester S. Rieder, Lisete C. Scienza, Ademir J. Zattera.

2º Congresso Internacional de Tecnologia para o Meio Ambiente, Abril/2010, Bento Gonçalves – RS.

Título: Obtenção de Tintas em Pó: Epóxi/Montmorilonita e Epóxi/Sulfato de Bário.

Autores: Natália P. Lorandi, Diego Piazza, Charles I. Pasqual, Ademir J. Zattera, Lisete C. Scienza.

10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Outubro/2009, Foz do Iguaçu – PR.

Título: Obtenção de Nanocompósitos de Poliéster-Montmorilonita (MMT) Aplicados em Tinta em Pó. Parte 1: Caracterização dos Nanocompósitos.

Autores: Diego Piazza, Débora S. Silveira, Natália P. Lorandi, Eliena J. Birriel, Ademir J. Zattera, Lisete C. Scienza.

10º Congresso Brasileiro de Polímeros, Outubro/2009, Foz do Iguaçu – PR.
Título: Obtenção de Nanocompósitos de Poliéster-Montmorilonita (MMT) Aplicados em Tinta em Pó. Parte 2: Avaliação do Desempenho à Corrosão.
Autores: Diego Piazza, Débora S. Silveira, Natália P. Lorandi, Eliena J. Birriel, Ademir J. Zattera, Lisete C. Scienza.

TRABALHOS SUBMETIDOS A PERIÓDICOS

Periódico: Progress in Organic Coatings

Título: **Polyester-based powder coatings with montmorillonite nanoparticles applied on carbon steel.**

Autores: Diego Piazza, Débora S. Silveira, Natália P. Lorandi, Eliena J. Birriel, Lisete C. Scienza, Ademir J. Zattera.

Periódico: International Polymer Processing

Título: **Epoxy-montmorillonite nanocomposites applied to powder coating.**

Autores: Diego Piazza, Natália P. Lorandi, Ester S. Rider, Lisete C. Scienza, Ademir J. Zattera.

Periódico: Materials Science & Engineering A

Título: **Influence of a microcomposite and nanocompósito on the properties of an epoxy-based powder coating.**

Autores: Diego Piazza, Natália P. Lorandi, Charles I. Pasqual, Lisete C. Scienza, Ademir J. Zattera.

EPÍGRAFE

“Um grande prazer na vida é fazer tudo aquilo que os outros acham que você não é capaz de fazer.”

Desconhecido

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Nelson e Nilza pelo incentivo,
através do exemplo de dedicação
e fonte de inspiração para seguir em frente
superando os desafios da vida.
As minhas irmãs Daiane e Daniela pelo apoio
quando decidi ingressar neste caminho.
A minha namorada Juliane pela compreensão,
carinho e apoio
fundamentais nesta caminhada.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Ademir José Zattera pelo apoio e orientação durante a realização deste trabalho.

À professora Dr^a. Lisete Cristine Scienza pelo apoio e orientação durante o desenvolvimento do trabalho.

Ao CNPq pela concessão de Bolsa de Mestrado.

À empresa Pulverit do Brasil, em especial a Melissa e ao Cristien, pelo apoio, doação de materiais e análises realizadas.

Ao professor Ms. Rudinei Fiorio pela colaboração prestada durante a realização do trabalho e pela amizade construída.

Aos amigos e técnicos do LPOL Jorge Gomes, Damiani Büdke e Maira Finkler, e, do LCOR Diohr N. M. Zunino pelo auxílio na obtenção e caracterização dos materiais.

Aos amigos e colegas Ms. Heitor Luiz Ornaghi Junior e Ms. Matheus Poletto pela troca de experiências e incentivo a realização do trabalho.

A amiga Dr^a. Alessandra F. Baldissera da UFRGS pelo auxílio e colaboração na realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise da ULBRA pela realização dos ensaios de microscopia eletrônica de transmissão.

As amigas e bolsistas Natália P. Lorandi, Isabel Maino e Ana Carolina A. Ferrioli, por toda colaboração prestada durante a realização deste trabalho.

Aos meus colegas do LPOL pelos momentos de trabalho e descontração.

A todos que de alguma forma contribuíram na realização deste trabalho.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	1
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE TABELAS	8
SIGLAS E ABREVIATURAS	9
RESUMO	11
ABSTRACT	12
1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 OBJETIVO GERAL.....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1 NANOTECNOLOGIA.....	16
3.2 NANOCOMPÓSITOS.....	18
3.3 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS.....	19
3.3.1 MATRIZ E NANOCARGAS.....	19
3.3.1.1 RESINAS EPÓXI.....	20
3.3.1.2 MONTMORILONITA.....	21
3.3.2 MORFOLOGIA DOS NANOCOMPÓSITOS.....	24
3.3.3 OBTENÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS.....	25
3.3.4 RESINA EPÓXI - MONTMORILONITA.....	27
3.4 TINTAS.....	29
3.5 TINTAS EM PÓ.....	29
3.5.1 HISTÓRICO.....	30
3.5.2 VANTAGENS.....	31
3.5.3 DESVANTAGENS.....	32
3.5.4 CLASSIFICAÇÃO.....	32
3.5.4.1 TINTAS EM PÓ TERMOPLÁSTICAS.....	32
3.5.4.2 TINTAS EM PÓ TERMORRÍGIDAS.....	33
3.5.5 COMPOSIÇÃO BÁSICA DE TINTAS EM PÓ TERMORRÍGIDAS.....	34
3.6 TINTAS EM PÓ EPOXÍDICAS.....	35
3.6.1 PRINCIPAIS AGENTES DE CURA DAS TINTAS EM PÓ EPOXÍDICAS.....	36
3.6.1.1 AMINAS ALIFÁTICAS E AROMÁTICAS.....	36
3.6.1.2 DICIANDIAMIDAS E SEUS DERIVADOS.....	37
3.7 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE TINTAS EM PÓ.....	38

3.7.1 PRÉ-MISTURA.....	39
3.7.2 EXTRUSÃO	39
3.7.3 RESFRIAMENTO E GRANULAÇÃO.....	40
3.7.4 MOAGEM.....	40
3.7.5 CLASSIFICAÇÃO E EMBALAGEM	41
3.8 PREPARAÇÃO DE SUPERFÍCIES	41
3.9 PROCESSOS DE APLICAÇÃO DAS TINTAS EM PÓ	42
3.9.1 PULVERIZAÇÃO ELETROSTÁTICA	43
3.10 PROTEÇÃO À CORROSÃO.....	45
3.11 TINTA EM PÓ EPÓXI NANOESTRUTURADA	46
3.12 RELEVÂNCIA E INOVAÇÕES PROPOSTAS	48
4 MATERIAIS E MÉTODOS	50
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	50
4.1.1 RESINA EPÓXI	50
4.1.2 AGENTE DE CURA.....	50
4.1.3 ADITIVOS	51
4.1.4 MONTMORILONITA	51
4.1.5 SUBSTRATO METÁLICO	52
4.2 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DA TINTA EM PÓ NANOESTRUTURADA	52
4.2.1 IDENTIFICAÇÃO.....	53
4.2.2 PROCESSAMENTO	54
4.2.3 MOAGEM E PENEIRAMENTO	55
4.2.4 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS METÁLICOS.....	56
4.2.5 APLICAÇÃO E CURA DAS TINTAS EM PÓ NANOESTRUTURADAS.....	56
4.3 CARACTERIZAÇÃO	58
4.3.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	58
4.3.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA.....	58
4.3.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL - DSC	58
4.3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX	59
4.3.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA – MEV.....	61
4.3.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO - MET	61
4.3.7 ANÁLISES DE CURA	62
4.3.8 ESPESSURA MÉDIA DOS REVESTIMENTOS	62
4.3.9 BRILHO	63
4.3.10 ADERÊNCIA	63
4.3.11 FLEXIBILIDADE.....	64
4.3.12 RESISTÊNCIA AO IMPACTO	64
4.3.13 ENSAIO DE NÉVOA SALINA	65
4.3.14 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	66
4.3.15 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO).....	67

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	68
5.2 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	69
5.2.1 TGA DAS TINTAS EM PÓ BASE EPÓXI ANTES DA CURA	69
5.2.2 TGA DAS TINTAS EM PÓ BASE EPÓXI APÓS A CURA	73
5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	76
5.3.1 DSC DAS TINTAS EM PÓ BASE EPÓXI ANTES DA CURA	76
5.3.2 DSC DAS TINTAS EM PÓ BASE EPÓXI APÓS A CURA	79
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	81
5.4.1 DRX DAS TINTAS EM PÓ BASE EPÓXI ANTES DA CURA	81
5.4.2 DRX DAS TINTAS EM PÓ BASE EPÓXI APÓS A CURA	84
5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM)	88
5.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	90
5.7 ANÁLISES DE CURA	92
5.7.1 TEMPO DE GEL.....	92
5.7.2 ÉTIL METIL CETONA (MEK)	93
5.8 ESPESSURA MÉDIA DOS REVESTIMENTOS	93
5.9 BRILHO	93
5.10 FLEXIBILIDADE.....	95
5.11 IMPACTO	97
5.12 ADERÊNCIA	98
5.13 NÉVOA SALINA	101
5.14 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE).....	105
5.15 MICROSCOPIA ÓPTICA (MO)	109
6 CONCLUSÕES	111
7 REFERÊNCIAS	113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de nanocargas: (a) nanopartículas esféricas; (b) nanotubos ou fibras; e (c) silicatos lamelares [31].	18
Figura 2 – Grupo Epóxi ou Anel Oxirano [2].	20
Figura 3 – Reação de síntese de éter diglicidil de bisfenol-A (DGEBA) [2].	20
Figura 4 – Reações de síntese da resina epóxi [2].	21
Figura 5 – Estrutura da Montmorilonita mostrando duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, e cátions de sódio nas galerias [8].	22
Figura 6 – Estrutura da montmorilonita modificada organicamente [42].	24
Figura 7 – Estruturas morfológicas dos nanocompósitos [8].	25
Figura 8 – Representação esquemática da estrutura de nanocompósitos com morfologia flocular [19].	25
Figura 9 – Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos por polimerização in situ [19].	26
Figura 10 – Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos por intercalação em solução [19].	26
Figura 11 – Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos por intercalação no estado fundido [19].	27
Figura 12 – Estrutura química típica das dicianidamidas não modificadas [39].	37
Figura 13 – Esquema do processo de fabricação das tintas em pó: 1) Resinas; 2) Pigmentos;	38
Figura 14 – Esquema de funcionamento do processo de pulverização eletrostática [53].	43
Figura 15 – Estrutura química do agente de cura 1-o-tolilbiguanida [68].	50
Figura 16 – Estrutura química do modificador orgânico: sal de amônio quaternário [71].	51
Figura 17 – Fluxograma das etapas de obtenção dos nanocompósitos de epóxi/OMMT aplicados a tintas em pó.	52
Figura 18 – Pré-mistura manual dos componentes da tinta.	54
Figura 19 – Extrusora dupla rosca utilizada para obter a tinta nanoestruturada.	55
Figura 20 – Processo de moagem das tintas.	55
Figura 21 – Processo de fosfatização em banho de fosfato de zinco.	56
Figura 22 – Painéis de aço carbono fixados na cabine de pintura antes da aplicação da tinta.	57
Figura 23 – Processo de aplicação da tinta por pulverização eletrostática.	57
Figura 24 – Aparência física dos painéis após a aplicação da tinta.	57
Figura 25 – Representação da difração de raios X de um cristal. Os pontos pretos representam a rede cristalina. A linha tracejada 1 representa um feixe incidente e as linhas 2 e 3 difrações a diferentes ângulos em função do comprimento de onda do feixe incidente (1). As linhas cheias representam os detalhes da difração em função do ângulo de incidência (θ), de difração (2θ) e da diferença de caminho ($n\lambda$) óptico em função do plano de difração (d) [72].	60

Figura 26 – Ilustração do gabarito utilizado para as medidas de espessura dos filmes.....	63
Figura 27 – Padrões de classificação dos resultados do teste de adesão, adaptado da norma ASTM D3359 [50].....	64
Figura 28 – Sistema de fixação na câmara de névoa salina das chapas metálicas revestidas com as tintas em pó base epóxi contendo teores de 0, 2 e 4 % de MMT (p/p).	66
Figura 29 – Célula para medida impedância com os três eletrodos: (a) eletrodo de trabalho (chapa de aço pintada); (b) eletrodo de referência (SCE); e (c) contra eletrodo (platina).....	67
Figura 30 – Curva de distribuição granulométrica das tintas em pó base resina epóxi com incorporação de 2 e 4 % (p/p) de OMMT.....	68
Figura 31 – Termogramas das tintas em pó base epóxi não curadas e com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 200 rpm. Análise realizada em atmosfera de N ₂ até 500 °C e acima de 500 °C, em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ . Detalhe da temperatura de máxima degradação.	70
Figura 32 – Termogramas das tintas em pó base epóxi não curadas e com adição de diferentes teores de OMMT, processadas a 400 rpm. Análise realizada em atmosfera de N ₂ até 500 °C e em atmosfera de ar sintético acima de 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ . Detalhe da temperatura de máxima degradação.	70
Figura 33 – Valores de perda máxima de massa obtidos pelas curvas derivadas (DTG) da análise termogravimétrica (TGA) das tintas em pó base epóxi não curadas e com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 200 rpm. Análise realizada em atmosfera de N ₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂	72
Figura 34 – Valores de perda máxima de massa obtidos pelas DTG dos TGA das tintas em pó base epóxi não curadas e com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 400 rpm. Análise realizada em atmosfera de N ₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹	72
Figura 35 – Termograma das tintas em pó base epóxi na forma de filme com adição de diferentes teores de OMMT, processadas a 200 rpm. Análise realizada em atmosfera de N ₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ . Detalhe da temperatura de máxima degradação.	73
Figura 36 – Termograma das tintas em pó base epóxi na forma de filme com adição de diferentes teores de OMMT, processadas a 400 rpm. Análise realizada em atmosfera de N ₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ . Detalhe da temperatura de máxima degradação.	74
Figura 37 – Valores de perda máxima de massa obtidos pelas DTG dos TGA das tintas em pó base epóxi na forma de filme com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 200 rpm. Análise realizada em atmosfera de N ₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂	75
Figura 38 – Valores de perda máxima de massa obtidos pelas DTG dos TGA das tintas em pó base epóxi na forma de filme com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 400 rpm. Análise	

realizada em atmosfera de N ₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ .	76
Figura 39 – Termogramas de DSC das tintas em pó base epóxi antes da cura e processadas a 200 rpm com a adição de diferentes teores de OMMT. Análise realizada com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ .	77
Figura 40 – Termogramas de DSC das tintas em pó base epóxi antes da cura e processadas a 400 rpm com a adição de diferentes teores de OMMT. Análise realizada com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ .	78
Figura 41 – Termogramas de DSC das tintas em pó base epóxi na forma de filme processadas a 200 rpm com a adição de diferentes teores de OMMT. Análise realizada com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ .	79
Figura 42 – Termogramas de DSC das tintas em pó base epóxi na forma de filme processadas a 400 rpm com a adição de diferentes teores de OMMT. Análise realizada com taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹ e vazão de 50 mL.min ⁻¹ de N ₂ .	80
Figura 43 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da OMMT das tintas em pó base epóxi, antes da cura, com diferentes teores de MMT, processadas a 200 rpm.	82
Figura 44 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da OMMT das tintas em pó base epóxi, antes da cura, com diferentes teores de MMT, processadas a 400 rpm.	83
Figura 45 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da OMMT das tintas em pó base epóxi após a cura com diferentes teores de OMMT, processadas a 200 rpm.	86
Figura 46 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da OMMT das tintas em pó base epóxi após a cura com diferentes teores de OMMT, processadas a 400 rpm.	86
Figura 47 – Micrografias obtidas por TEM (10.0K) das tintas em pó base epóxi após a cura: (a) isenta de OMMT – 200 rpm; (b) 2 % OMMT - 200 rpm; (c) 4 % OMMT – 200 rpm; (d) isenta de OMMT – 400 rpm; (e) 2 % OMMT – 400 rpm; e (f) 4 % OMMT – 400 rpm.	88
Figura 48 – Micrografias obtidas por TEM (50.0K) das tintas em pó base epóxi após a cura, e indicação das estruturas ordenadas da OMMT: (a) isenta de OMMT – 200 rpm; (b) 2 % OMMT - 200 rpm; (c) 4 % OMMT – 200 rpm; (d) isenta de OMMT – 400 rpm; (e) 2 % OMMT – 400 rpm; e (f) 4 % OMMT – 400 rpm.	89
Figura 49 – Micrografias obtidas por MEV (5.0K) da superfície fraturada das tintas em pó base epóxi curadas, com diferentes velocidades de processamento e teor de OMMT: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.	91
Figura 50 – Tempo de gel das amostras de tinta em pó base resina epóxi na forma de pó.	92
Figura 51 – Análise de brilho em unidades de brilho das tintas em pó base resina epóxi aplicadas em substrato aço-carbono.	94
Figura 52 – Fotos do resultado da análise de flexibilidade por mandril cônico das tintas em pó base epóxi aplicadas em aço-carbono após a cura: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.	96

Figura 53 – Fotos do resultado da análise de resistência quanto à deformação rápida (impacto) das tintas em pó base epóxi após a cura e aplicadas em aço-carbono: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.....	98
Figura 54 – Aspecto das amostras submetidas ao teste de aderência das tintas em pó base epóxi aplicadas em aço-carbono: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.	99
Figura 55 – Aspectos das regiões submetidas ao teste de aderência dos substratos revestidos tintas em pó nanoestruturadas base resina epóxi após 504 horas de exposição à névoa salina: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.	100
Figura 56 – Aspecto das amostras dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi após 504 horas de exposição ao ensaio de névoa salina: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400 e (f) TE/4-30B/400.	102
Figura 57 – Aspecto da incisão nos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi depois do deslocamento – visualização da migração subcutânea: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400 e (f) TE/4-30B/400.	104
Figura 58 – Diagramas de Nyquist das amostras de tinta em pó base resina epóxi (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200 e (c) TE/4-30B/200, aplicadas em substratos de aço-carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.	107
Figura 59 – Diagramas de Nyquist das amostras de tinta em pó base resina epóxi (a) TE/0/400, (b) TE/2-30B/400 e (c) TE/4-30B/400, aplicadas em substratos de aço-carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.	108
Figura 60 – Micrografias obtidas por MO das regiões submetidas ao ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400 e (f) TE/4-30B/400.	110

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Evolução cronológica da nanotecnologia [29].	17
Tabela 2 – Propriedades da tinta em pó em função do tipo de resina [1].	34
Tabela 3 – Formulação padrão de tinta em pó base resina epóxi com adição de MMT.	53
Tabela 4 – Identificação das tintas em pó base resina epóxi contendo diferentes teores de OMMT Cloisite® 30B, e processadas em diferentes velocidades de extrusão.	53
Tabela 5 – Tamanho médio de partículas obtidos por granulometria a laser.	69
Tabela 6 – Temperaturas de transição vítrea e de reticulação e ΔH de reação, das tintas em pó base epóxi antes da cura, com adição de diferentes teores de OMMT e com diferentes velocidades de processamento.	78
Tabela 7 – Valores do espaçamento basal “ d_{001} ” calculados pela lei de Bragg para as tintas em pó base epóxi antes da cura com adição de diferentes teores de OMMT e com variação na velocidade de processamento (200 e 400 rpm.).	83
Tabela 8 – Valores aproximados de intercalação das tintas em pó base epóxi antes da cura no interior das galerias da argila, conforme área dos picos característicos do espaçamento basal “ d_{001} ”.	84
Tabela 9 – Valores do espaçamento basal “ d_{001} ” calculados pela lei de Bragg das tintas em pó base epóxi após a cura com adição de diferentes teores de OMMT e com variação na velocidade de processamento (200 e 400 rpm.).	87
Tabela 10 – Valores aproximados de intercalação das tintas em pó base epóxi após a cura no interior das galerias da argila, conforme área dos picos característicos do espaçamento basal “ d_{001} ”.	87
Tabela 11 – Espessura da camada dos revestimentos das tintas em pó base resina epóxi aplicadas em substratos aço-carbono.	93
Tabela 12 – Resultado do teste de aderência das tintas em pó base epóxi aplicadas em aço-carbono e curadas.	99
Tabela 13 – Resultado do teste de aderência das tintas em pó nanoestruturadas base epóxi aplicadas em aço-carbono após 504 horas de exposição ao ensaio de névoa salina.	101
Tabela 14 – Medidas de deslocamento mínimo e máximo dos revestimentos de tinta em pó base epóxi após 504 horas de exposição à névoa salina.	105

SIGLAS E ABREVIATURAS

ABRAFATI	- Associação Brasileira de Fabricantes de Tinta
AISI	- American Iron and Steel Institute
ASTM	- American Society for Testing and Materials
CMM	- Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise da ULBRA
DRX	- Difração de raios-X
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
DTG	- Curva derivada da análise termogravimétrica
EIE	- Espectroscopia de impedância eletroquímica
H ₂ O	- Água
LAMEC	- Laboratório de Ensaio Mecânicos da UCS
LAPOL	- Laboratório de Polímeros da UFRGS
LCMat I	- Laboratório de Caracterização de Materiais I da UCS
LCOR	- Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial da UCS
LPOL	- Laboratório de Polímeros da UCS
MEK	- Etil Metil Cetona
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MO	- Microscopia óptica
N ₂	- Gás Nitrogênio
NaCl	- Cloreto de sódio
O ₂	- Gás Oxigênio
OMMT	- Argila organofílica do tipo montmorilonita
p/p	- Peso/peso
TE/0/200	- Tinta base resina epóxi, isenta de OMMT Cloisite® 30B, processada a 200 rpm.
TE/0/400	- Tinta base resina epóxi, isenta de OMMT Cloisite® 30B, processada a 400 rpm.
TE/2-30B/200	- Tinta base resina epóxi, com 2 % (p/p) de OMMT Cloisite® 30B, processada a 200 rpm.
TE/2-30B/400	- Tinta base resina epóxi, com 2 % (p/p) de OMMT Cloisite® 30B,

	processada a 400 rpm.
TE/4-30B/200	- Tinta base resina epóxi, com 4 % (p/p) de OMMT Cloisite® 30B, processada a 200 rpm.
TE/4-30B/400	- Tinta base resina epóxi, com 4 % (p/p) de OMMT Cloisite® 30B, processada a 400 rpm.
Tg	- Temperatura de transição vítrea
TGA	- Análise Termogravimétrica
T _{reticulação}	- Temperatura de reticulação
U.B.	- Unidades de Brilho
UCS	- Universidade de Caxias do Sul
UFRGS	- Universidade Federal do Rio Grande do Sul
ULBRA	- Universidade Luterana do Brasil
VOC	- Compostos orgânicos voláteis

RESUMO

A presente dissertação tem por objetivo apresentar um estudo quanto à influência da adição de nanocargas nas propriedades térmicas, morfológicas, físicas e anticorrosivas de tintas em pó base resina epóxi. Nanocompósitos poliméricos aplicados a tinta em pó com teores de 2 e 4 % de montmorilonita organofílica (OMMT) (p/p) foram obtidos no estado fundido em extrusora dupla-rosca co-rotante, em diferentes velocidades de processamento. As tintas em pó foram aplicadas em substratos de aço-carbono por pulverização eletrostática. Os resultados obtidos demonstram que os parâmetros utilizados para a cura em estufa (200 °C por 10 minutos) das tintas foram satisfatórios, não sendo observados picos exotérmicos nos termogramas de calorimetria exploratória diferencial (DSC). As análises térmicas demonstraram que a incorporação de OMMT resultou no aumento da temperatura de máxima degradação para as amostras antes da cura, e apresentou pouca influência nos revestimentos após a cura, apresentando ainda redução da reatividade ($\Delta H_{\text{reação}}$) das tintas em pó base epóxi com o aumento da velocidade de processamento, de 200 para 400 rpm. As análises morfológicas de difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) indicaram a presença de estruturas com predominância esfoliada para os nanocompósitos, com boa dispersão da OMMT na matriz epóxi. A incorporação dos teores de 2 % (p/p) de OMMT, para ambas as velocidades de processamento, resultou em revestimentos com melhores propriedades de resistência ao impacto, resistência a flexibilidade e de brilho. Os revestimentos obtidos com teores de 4 % de OMMT (p/p) apresentaram melhor desempenho quanto às propriedades térmicas e resistência a corrosão, conforme análises de TGA e de exposição à névoa salina, respectivamente. As medidas de migração subcutânea realizadas após o ensaio de exposição à névoa salina indicaram revestimentos com melhores propriedades de barreira para as amostras com OMMT, corroborado pelos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

ABSTRACT

The objective of this dissertation is to present a study of the influence of the addition of nanoclays on thermal, morphological, physical and anticorrosive properties of powder coatings epoxy resin based. Polymeric nanocomposites applied of powder coatings with levels of 2 and 4 % of organophilic montmorillonite (OMMT) (w/w) were obtained in the melt state in extruder twin-screw co-rotation at different processing speeds. The powder coatings were applied to carbon steel substrates by electrostatic spraying. The results show that the parameters used for curing (200 °C for 10 minutes) the coatings were satisfactory, exothermic peaks were not observed in thermograms of differential scanning calorimetry (DSC). Thermal analysis showed that the incorporation of OMMT resulted in increasing the temperature of degradation maximum for the samples before curing, and little influence in coatings after curing, also reduces the reactivity ($\Delta H_{\text{reaction}}$) of powder coatings based epoxy with increasing processing speed (400 rpm). The morphological analysis of X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) indicated the presence of predominantly exfoliated structures for the nanocomposites, with good dispersion of OMMT in the epoxy matrix. The incorporation of the levels of 2 % of OMMT (w/w), for both processing speed, resulted in coatings with improved impact strength, endurance, flexibility and gloss. The coatings obtained with levels of 4 % of OMMT (w/w) having better performance on the thermal properties and corrosion resistance, as thermal analysis and exposure to salt spray, respectively. Measures of subcutaneous migration made after salt spray testing indicated coatings with better barrier properties for samples with OMMT, with was corroborated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) results.

1 INTRODUÇÃO

Revestimentos orgânicos são utilizados, principalmente, para fins estéticos e de proteção à superfície onde são aplicados [1-2], sendo amplamente usados para prevenir a corrosão em estruturas metálicas devido a sua facilidade de aplicação e custos razoáveis. A eficiência da tinta depende de algumas propriedades intrínsecas do filme orgânico (efeito de barreira), e da interface metal/revestimento em termos de aderência [3-4].

No mercado de tintas industriais, por muito tempo a proteção e/ou decoração das superfícies era feita exclusivamente por revestimentos na forma líquida. Atualmente, revestimentos orgânicos, isentos de solventes, produzidos e aplicados na forma sólida, as tintas em pó, vem ganhando popularidade e aceitação, pois é considerado um sistema de revestimento avançado, que visa atender as exigências do mercado. As características do filme obtido são influenciadas pelo tipo de agente de cura e tipo de resina: epoxídicas, poliésteres, poliuretânicas e acrílicas, sendo estas as mais utilizadas no mercado mundial [1].

Novos materiais de engenharia, os nanocompósitos poliméricos, surgem para suprir a necessidade de melhorias das propriedades em que polímeros puros e compósitos convencionais tornam-se limitados. Estes são definidos como uma classe de materiais poliméricos reforçados com cargas orgânicas e/ou inorgânicas, nos quais a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das dimensões em escala nanométrica [3, 5-17].

A montmorilonita é a fase inorgânica mais utilizada na obtenção de nanocompósitos poliméricos [6-11, 18-21]. A adição de níveis mínimos ($\leq 10\%$) [3, 6-7, 9-12] proporciona melhorias significativas nas propriedades ópticas, térmicas, inflamabilidade, resistência a solventes, de barreira, entre outras dos nanocompósitos [3, 7-12, 14-16, 20].

A proteção à corrosão está diretamente relacionada com o aumento das propriedades de barreira do revestimento, as quais são influenciadas pela dispersão da carga na matriz polimérica. Embora a literatura relate vários trabalhos relacionados à preparação e caracterização de nanocompósitos polímero/argila,

poucos são os estudos que demonstram melhorias nas propriedades anticorrosivas dos revestimentos poliméricos [3-4, 11-12, 14-15, 22-26].

Estudos apresentam a grande eficiência da incorporação de montmorilonita à fabricação de tintas líquidas [3-4, 11, 23-24], evidenciando o grande potencial na fabricação de nanocompósitos aplicados a tintas em pó. Porém, não há conhecimento de trabalhos de nanocompósitos com matriz epóxi na área de tintas em pó. Portanto, o desenvolvimento destes novos materiais é relevante, tanto em caráter científico como tecnológico.

Neste trabalho, com o intuito de aumentar o campo de aplicações das tintas em pó, seguindo uma formulação comercial padrão de um verniz em pó, nanocompósitos poliméricos epóxi/montmorilonita foram obtidos no estado fundido. Tendo como variáveis duas quantidades de argila (2 e 4 % (p/p)) e duas velocidades de processamento (200 e 400 rpm). A aplicação das tintas nanoestruturadas obtidas foi realizada por pulverização eletrostática, e suas propriedades térmicas caracterizadas por: análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC), e análises de cura. As propriedades morfológicas das tintas serão estudadas por: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), e microscopia óptica (MO). As análises de granulometria, espessura média dos revestimentos, brilho, aderência, flexibilidade e resistência ao impacto fizeram parte da caracterização física dos revestimentos. Já o desempenho à corrosão foi avaliado por ensaio de névoa salina e por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a influência da adição de argila organofílica do tipo montmorilonita (OMMT) nas propriedades da tinta em pó base epóxi.

2.2 Objetivos Específicos

Determinar a influência de duas concentrações de OMMT na formulação da tinta em pó base resina epóxi.

Verificar a influência das velocidades de processamento nas propriedades da tinta em pó e do revestimento aplicado em substratos de aço carbono, quando relacionado a fatores industriais.

Analisar o efeito da OMMT nas propriedades térmicas, morfológicas e de proteção à corrosão do aço carbono, quando incorporadas as tintas em pó base epóxi.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Nanotecnologia

A nanotecnologia é uma ciência multidisciplinar [13, 27] que tem por objetivo criar, desenvolver, controlar e caracterizar novos materiais, estruturas, dispositivos e ou sistemas, por meio da crescente capacidade de controle e manipulação de átomos e moléculas em escala nanométrica, que compreende a escala de 0,1 e 100 nm [27], pertencente à zona de transição entre o nível macro e o nível molecular [13].

O interesse explícito pelo estudo e desenvolvimento de materiais em escala nanométrica é relativamente recente, tendo seu marco inicial associado à palestra proferida em 29 de dezembro de 1959 durante o encontro da *American Physical Society* no Instituto de Tecnologia da Califórnia (EUA), pelo cientista Richard Feynman, intitulada “*There’s a plenty of room at the bottom*”, no qual defendeu que não existiam barreiras que impedissem a manipulação de átomos, e que esta resultaria em produtos mais eficientes e úteis nas mais diversas áreas de aplicação [27-29]. A Tabela 1 apresenta de forma sucinta a evolução cronológica da nanotecnologia.

O processo de fotossíntese, que ocorre em células as quais possuem em seu interior verdadeiras nanomáquinas-verdes, exemplifica a afirmação de que a nanotecnologia está presente na natureza há bilhões de anos. Mesmo que o interesse seja recente, o homem pratica a nanotecnologia há milênios, seja pela produção da tinta nanquim pelos chineses, constituídos de nanopartículas de carvão suspensas em uma solução aquosa, ou nas brilhantes cores dos vitrais das igrejas medievais, resultado da diferenciada forma de absorção da luz por partículas coloidais de ouro de tamanhos distintos [28-29].

Tabela 1 – Evolução cronológica da nanotecnologia [29].

Ano	Evento
1959	Conferência de Richard Feynman, na Reunião da Sociedade Americana de Física.
1966	Viagem Fantástica (<i>Fantastic Voyage</i>), filme baseado no livro de Isaac Asimov.
1974	Norio Taniguchi cunha o termo nanotecnologia.
1981	Trabalho de Gerd Binnig e Heinrich Rohrer, criadores do microscópio eletrônico de tunelamento (<i>scanning tunneling microscope</i>).
1985	Descoberta dos fulerenos, por Robert Curl, Harold Kroto e Richard Smalley.
1986	Publicação do livro de Eric Drexler, " <i>Engines of Creation</i> ".
1989	Donald Eigler escreve o nome IBM com átomos de xenônio individuais. Descoberta dos nanotubos de carbono, por Sumio Iijima, no Japão.
2000	Administração Clinton lança no California Institute of Technology, a <i>National Nanotechnology Initiative</i> .
2001	Cees Dekker, biofísico holandês, demonstrou que os nanotubos poderiam ser usados como transistores ou outros dispositivos eletrônicos. Equipe da IBM (EUA) constrói rede de transistores usando nanotubos, mostrando mais tarde o primeiro circuito lógico à base de nanotubos.
2002	Chad Mirkin, químico da Northwestern University (EUA), desenvolve plataforma, baseada em nanopartículas, para detecção de doenças contagiosas.

A ciência e tecnologia de polímeros são englobadas pela nanotecnologia, gerando uma ampla gama de temas (desde a microeletrônica até biomateriais). Fazem parte destes temas os nanocompósitos, que por sua vez geram tópicos

próprios para estudo, incluindo compostos de reforço, propriedades de barreira, aplicações cosméticas, propriedades ópticas, entre outras. [13, 18].

Os recentes estudos voltados ao desenvolvimento de nanocompósitos de matriz polimérica surgiram com base em observações envolvendo argila esfoliada, e mais recentemente, nanotubos de carbono, entre outras nanocargas [13].

3.2 Nanocompósitos

O termo nanocompósito foi introduzido por Roy e colaboradores, da Pennsylvania State University, USA, entre 1982-1983 [16, 30], para designar materiais híbridos, nos quais a fase dispersa apresenta, pelo menos, uma das dimensões em escala nanométrica (1 a 100 nm) [3, 5-17, 30]. Os componentes de um nanocompósito podem ser de origem inorgânico-inorgânica, inorgânico-orgânica, ou orgânico-orgânica [5].

Os nanocompósitos em função das dimensões da fase dispersa podem ser divididos em três tipos: nanopartículas esféricas, nanotubos e fibras, ou silicatos lamelares [16, 31], conforme ilustrado na Figura 1. Estes podem apresentar propriedades diferentes dos compósitos convencionais de mesma composição, devido às interações químicas e físicas regidas pelas superfícies e propriedades superficiais [12].

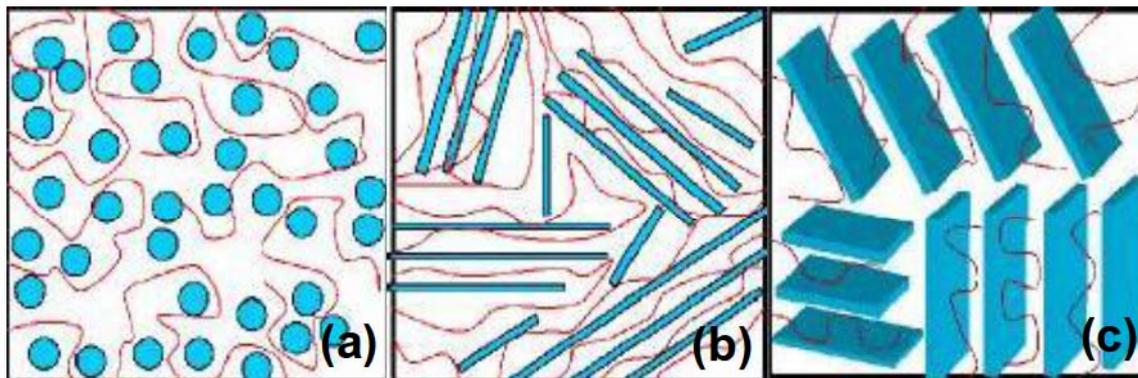


Figura 1 – Tipos de nanocargas: (a) nanopartículas esféricas; (b) nanotubos ou fibras; e (c) silicatos lamelares [31].

Segundo José e Prado [16], a combinação em um único material de componentes orgânicos e inorgânicos em escala nanométrica, levou ao

desenvolvimento de uma nova área da ciência dos materiais: os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos. Embora o uso deste termo seja recente, estes materiais têm sua origem na indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas. Estes materiais, por apresentarem um caráter multidisciplinar associado à variabilidade de aplicações, desperta um campo de estudos atrativo e promissor, devido às infinitas possibilidades de combinações dos componentes.

3.3 Nanocompósitos Poliméricos

Os nanocompósitos poliméricos surgiram para suprir a necessidade de melhorias das propriedades em que polímeros puros e compósitos convencionais tornam-se limitados [3, 5-16]. Estes começaram a ser estudados na década de 80 pelo Laboratório de Pesquisas da Toyota, com o desenvolvimento de nanocompósitos de poliamida com argila [8, 14, 32].

Nanocompósitos poliméricos são definidos como uma classe de materiais formados por substâncias inorgânicas com dimensões nanométricas, tais como argila e outros minerais, dispersos em uma matriz polimérica [7, 9, 19, 24].

3.3.1 Matriz e Nanocargas

Atualmente, diversas matrizes poliméricas, como polietileno [6-7, 9, 33], polipropileno [8], poliamida [10, 33], resina epóxi [3-4, 11-12, 14-15, 17, 21-25, 32, 34-35], poli(cloreto de vinila) [18], poli(metacrilato de metila) [20, 36], entre outras, são empregadas na preparação de nanocompósitos para aplicações nas áreas automobilísticas, de embalagens, da medicina, de filmes anti-corrosivos, de materiais têxteis, liberação controlada de drogas, entre outras. As matrizes determinam a temperatura de serviço, visto que a mesma normalmente amolece, funde e degrada a temperaturas inferiores as da carga [37].

As cargas, por possuírem dimensões nanométricas, apresentam uma elevada superfície de contato, o que auxilia a dispersão na matriz polimérica, ao passo que a melhoria das propriedades físicas dos compósitos depende da homogeneidade do

material. Além das propriedades individuais dos componentes, a morfologia e as características interfaciais afetam as propriedades dos nanocompósitos [5].

3.3.1.1 Resinas Epóxi

As resinas epóxi caracterizam-se pela presença do grupo epóxi (anel oxirano), também chamado grupo glicídila [2, 38-39], ilustrado na Figura 2. A palavra epóxi significa literalmente oxigênio entre carbonos, do grego “ep” (entre) e do inglês “oxi ou oxide” (oxigênio) [2].

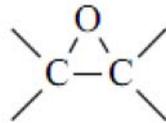


Figura 2 – Grupo Epóxi ou Anel Oxirano [2].

A síntese de obtenção de resinas epóxi padrão ocorre a partir da reação química do bisfenol A e da epícloridrina, conforme apresentada nas Figuras 3 e 4 [2].

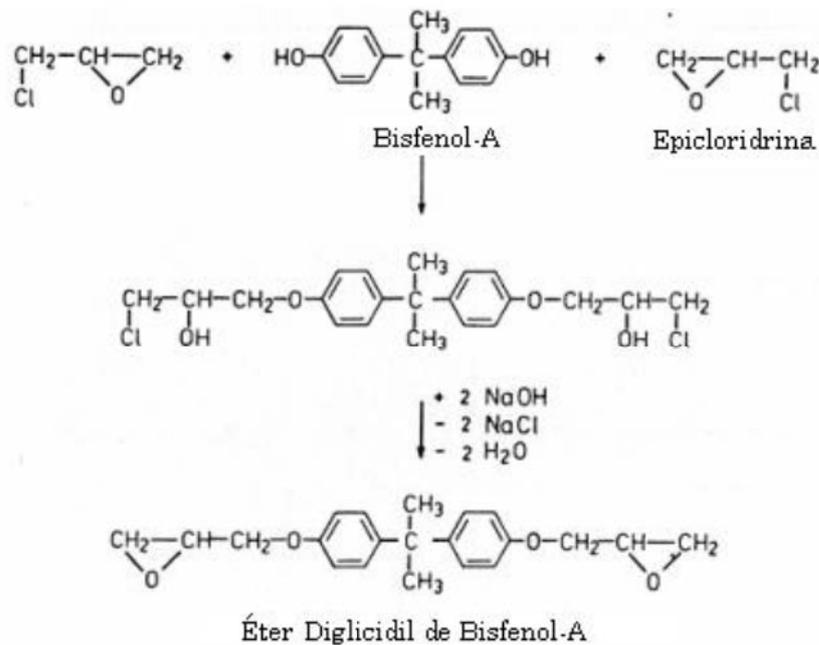


Figura 3 – Reação de síntese de éter diglicidil de bisfenol-A (DGEBA) [2].

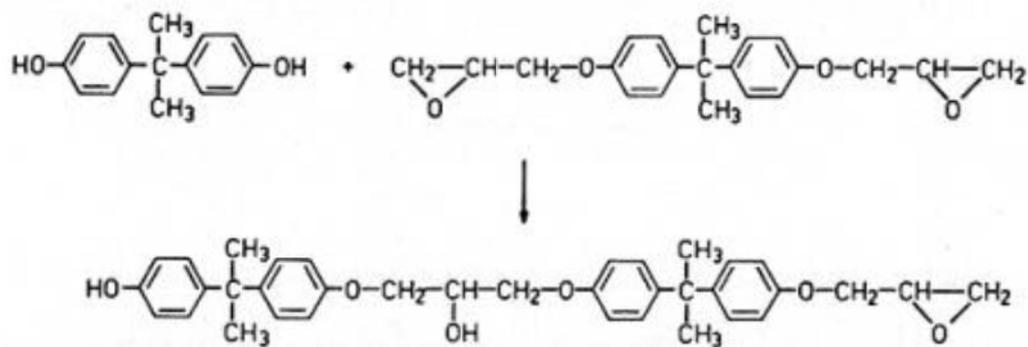


Figura 4 – Reações de síntese da resina epóxi [2].

As resinas epóxi destacam-se dos demais polímeros termorrígidos usados para aplicações estruturais ou como adesivos, pois apresenta elevada resistência à tração e módulo, resistência química, excelente estabilidade dimensional [21, 34], fácil processamento, resistência térmica [34], boas propriedades adesivas, resistência à corrosão e baixo encolhimento na cura [21].

A polaridade dos grupos éteres e hidroxilas alifáticas que constituem a cadeia da resina inicial e a rede do sistema curado servem para criar forças de interação entre a molécula epóxi e a superfície adjacente a ela, otimizando o seu uso como adesivo e revestimento, devido à alta adesão apresentada. Como matriz em compósitos, a existência desses grupos polares minimiza problemas relativos à interface resina/reforço [34].

3.3.1.2 Montmorilonita

Mineral é definido como um elemento ou composto químico inorgânico de composição química e propriedades cristalográficas bem definidas. A agregação de cristais de um ou mais minerais origina as rochas. As argilas são rochas constituídas por um grupo de minerais identificados como argilominerais [40].

Os argilominerais são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, popularmente conhecidas como silicatos lamelares ou filossilicatos. Estes são constituídos por folhas tetraédricas de SiO₄, ordenados de forma hexagonal, condensados com folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e

divalentes. Alguns argilominerais contem frações nanométricas, na ordem de 1 a 100 nm [30, 40].

Montmorilonita, ou esmectita, é o nome dado a argila identificada por Knight em 1896 em Montmorillon, uma cidade na região de Poitou na França. Possui partículas de tamanhos que variam de 0,1 a 2 μm , com tamanho médio de 0,5 μm , e formato de placas ou lâminas [41]. Sua fórmula química “teórica” é $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}^{+1}_{0,67}$ [29], sendo sua fórmula química geral $\text{M}_x(\text{Al}_{4-x}\text{Mg}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, onde “M” é o cátion (Ca^+ ou Na^+), e o “x” é o grau de substituição isomorfa (entre 0,5 e 1,3) [42]. Esta argila pertence ao grupo dos flossilicatos 2:1, compostas por camadas estruturais constituídas por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, unidas por átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas, conforme ilustrado na Figura 5.

A adição de níveis mínimos ($\leq 10\%$) de montmorilonita na matriz polimérica [3, 6-7, 9-12], torna a MMT à fase inorgânica mais utilizada na preparação de nanocompósitos poliméricos [6-11, 18-21], cuja razão de aspecto é bastante elevada [8, 20-21, 33], e possui elevada área superficial [19-21], proporcionando melhorias significativas nas propriedades dos nanocompósitos, tais como propriedades de barreira, adesivas, térmicas e mecânicas [3, 7-12, 14-16, 20-21].

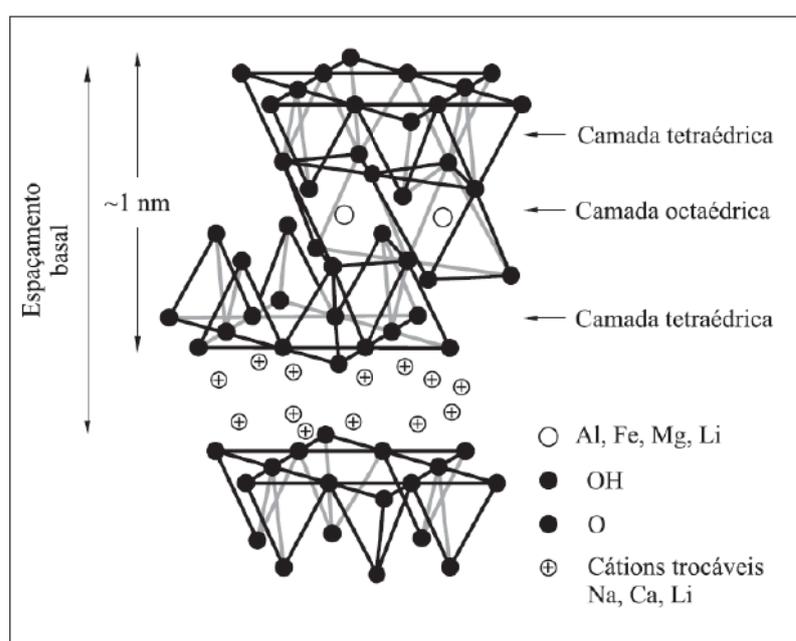


Figura 5 – Estrutura da Montmorilonita mostrando duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina, e cátions de sódio nas galerias [8].

A montmorilonita apresenta placas de perfil irregular, flexíveis, onduladas e muito finas, apresentando espessura que pode chegar a 1 nanômetro e dimensões laterais que variam de 300 Å a vários micra, resultando em elevada razão de aspecto, podendo atingir aproximadamente 1000 [3, 8, 11, 13-14, 19-20, 30, 41]. O empilhamento destas placas é regido por forças polares relativamente fracas e por forças de van der Waals, e entre estas placas existem lacunas denominadas galerias ou camadas intermediárias, nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente e com a função de compensar cargas negativas geradas por substituições que ocorrem no reticulado. Cerca de 80% dos cátions trocáveis na montmorilonita estão presentes nas galerias e 20% encontram-se nas superfícies laterais [19, 41].

Desde os tempos antigos o homem utiliza argila em objetos do tipo “barro cozido” como tijolos, telhas e estatuetas. Atualmente apresentam uso crescente em inúmeras aplicações, desde tintas até cargas para polímeros e elastômeros, devido à variedade de argilas existentes e de suas propriedades interessantes, tais como inchamento, absorção e propriedades reológicas. No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a modificação superficial das argilas [41].

A modificação das argilas está focada na ciência dos materiais, cujo objetivo é a obtenção de argilas organofílicas (argilas que contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais), melhorando a compatibilidade e a dispersão nas matrizes poliméricas. Tal processo, geralmente ocorre através da troca-iônica dos cátions trocáveis (Na^+), presentes na superfície e no espaço interlamelar dos argilominerais, por surfactantes catiônicos, como os sais de amônio quaternário, os quais possuem grupos alquila volumosos, proporcionando expansão entre as galerias, facilitando a incorporação das cadeias poliméricas [3, 6-11, 13-14, 18-19, 21, 32-33, 41-44], conforme ilustrado na Figura 6.

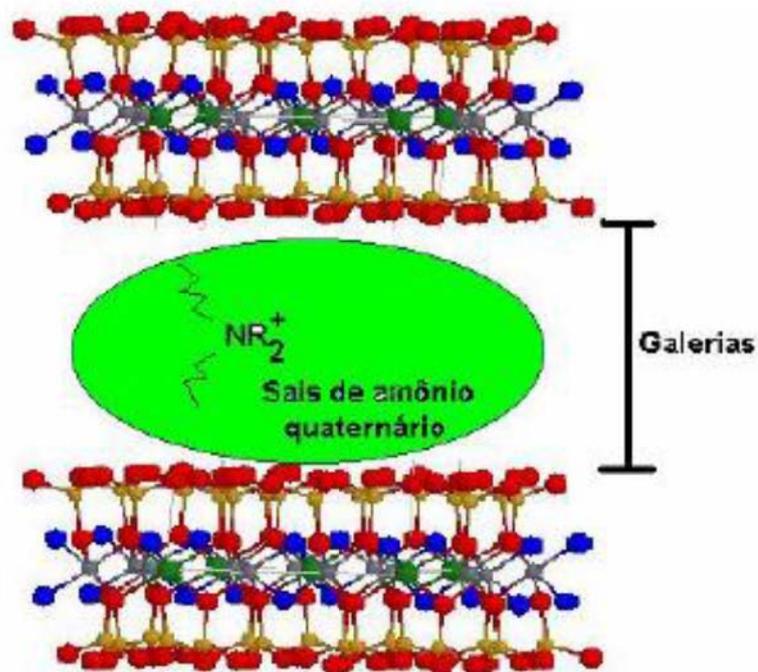


Figura 6 – Estrutura da montmorilonita modificada organicamente [42].

3.3.2 Morfologia dos Nanocompósitos

A dispersão dos silicatos lamelares em uma matriz polimérica causa variações na morfologia dos nanocompósitos, podendo estes ser basicamente de três tipos, conforme apresentado na Figura 7:

- Nanocompósitos imiscíveis, também conhecidos como microcompósitos: estrutura de fases separadas, onde a cadeia polimérica não difunde nas camadas da nanocarga, formação de tactóides [8, 11, 13, 18, 30];
- Nanocompósitos intercalados: estrutura intercalada de cadeia polimérica, onde há a formação de uma estrutura multicamada bem ordenada [8, 11, 13, 18-19, 30];
- Nanocompósitos esfoliados, ou delaminados: nanocarga completamente dispersa em uma matriz polimérica, maximizando as interações nanocarga-matriz [8, 11, 13, 18-19, 30].

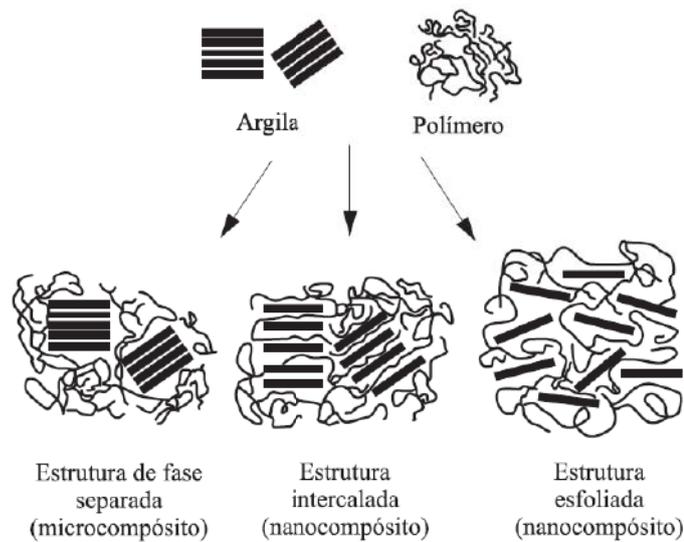


Figura 7 – Estruturas morfológicas dos nanocompósitos [8].

O termo nanocompósitos floculado tem sido usado para descrever um tipo de morfologia bastante parecida com os nanocompósitos intercalados, porém há uma interação nas extremidades dos silicatos lamelares [19, 44], conforme apresentado na Figura 8.



Figura 8 – Representação esquemática da estrutura de nanocompósitos com morfologia flocular [19].

3.3.3 Obtenção dos Nanocompósitos

Nanocompósitos poliméricos podem ser obtidos, basicamente de três formas: intercalação na polimerização *in situ*, intercalação em solução e intercalação no estado fundido [18-19].

- Intercalação na polimerização *in situ* (Figura 9): método pelo qual as nanocargas são dispersas em um monômero, e o polímero é formado entre as suas camadas, facilitando a dispersão da carga na matriz polimérica.

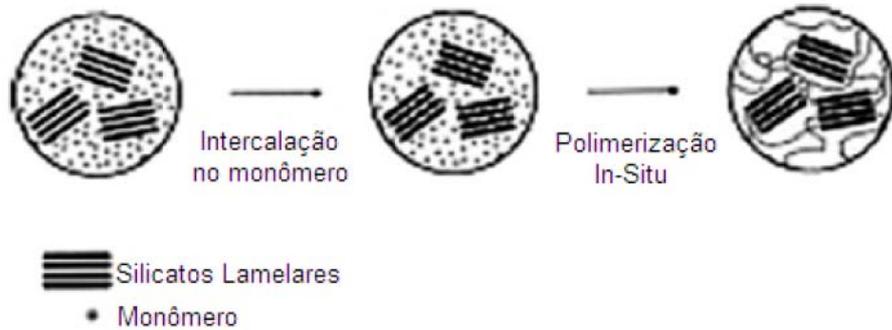


Figura 9 – Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos por polimerização *in situ* [19].

- Intercalação em solução (Figura 10): neste método a nanocarga é inchada em um solvente com o objetivo de aumentar a distância interplanar das camadas, e é dispersa em um polímero, difundindo assim entre as camadas da nanocarga as cadeias poliméricas. Deste modo, ao evaporar o solvente é possível obter o nanocompósito.

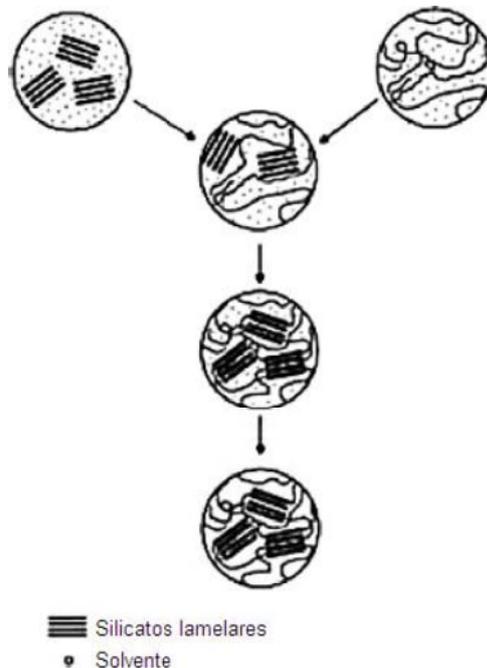


Figura 10 – Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos por intercalação em solução [19].

- Intercalação no estado fundido (Figura 11): neste processo ocorre a dispersão das nanocargas em um polímero fundido em um misturador, através do cisalhamento e de interações químicas.

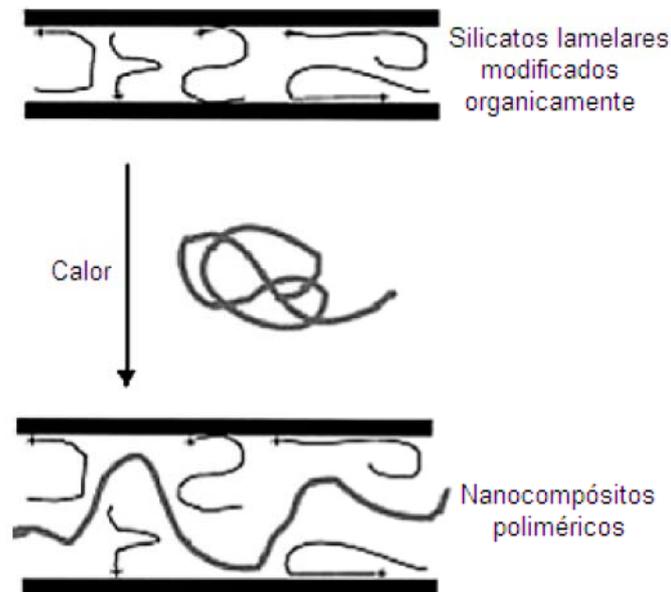


Figura 11 – Representação esquemática de nanocompósitos poliméricos obtidos por intercalação no estado fundido [19].

3.3.4 Resina Epóxi - Montmorilonita

Nanocompósitos poliméricos de silicatos lamelares têm atraído a atenção nos últimos anos, tanto nas indústrias como nas pesquisas em geral, devido às melhorias nas propriedades físicas e químicas que o material cerâmico proporciona ao polímero [15].

Atualmente, diversas matrizes poliméricas têm sido empregadas na obtenção de nanocompósitos poliméricos, dentre estas se destacam as resinas epóxi, as quais ganharam popularidade devido à ampla aplicação na engenharia [12].

Infelizmente, nem sempre os materiais nanocompósitos satisfazem as expectativas, havendo uma dependência da matriz polimérica e dos tratamentos superficiais. Pois, muitas reações ocorrem simultaneamente em resinas termorrígidas, e sua capacidade de processamento depende da interação dos

componentes do nanocompósito (resina, agente de cura, nanocarga) e a situação da reação de cura [12].

Hussain *et al.* [12] avaliaram as propriedades térmica e mecânica, e a morfologia de nanocompósitos de resina epóxi líquida contendo diferentes teores de montmorilonita, obtidos com o auxílio de um agitador mecânico. Observaram aumentos de até 47 % no módulo de elasticidade com adição de 5 % de argila. Nenhuma melhoria foi observada na temperatura de transição vítrea (T_g) e na resistência a tração, sendo atribuída à agregação de argila na matriz polimérica. As análises morfológicas evidenciaram um nanocompósito com morfologia intercalada.

Carrasco & Pagès [15] verificaram que aumentos na concentração de MMT em nanocompósitos de epóxi/montmorilonita obtidos por mistura em ultra-som, reduzem o tempo de cura, a energia de ativação de degradação térmica e a estabilidade térmica.

Zainuddin *et al.* [25] incorporaram diferentes concentrações de argila em matriz epóxi com auxílio de um agitador magnético e estudaram a durabilidade destes nanocompósitos em diferentes condições ambientais. Os autores observaram que a incorporação de nanopartículas de argila agiu como uma barreira a umidade, gerando uma efetiva redução na absorção de água, com redução de 48 % no ganho de peso. Observaram ainda, aumento de densidade de ligações cruzadas com adição de MMT, reduzindo as propriedades de degradação causadas pela hidrólise da resina epóxi em ambientes molhados com alta temperatura.

Gu & Liang [35] investigaram o comportamento de degradação térmica e a cinética de degradação dos nanocompósitos epóxi com a adição de 2 % e de 10 % em peso de montmorilonita (mistura obtida com auxílio de um agitador mecânico). Foi observado que em atmosfera artificial de oxigênio a energia de ativação é menor do que em atmosfera de nitrogênio. Em ambas as atmosferas (oxigênio e nitrogênio), a estabilidade térmica foi maior para nanocompósitos com 2 % de MMT, tendo como justificativa a maior reatividade de cura da resina e maior densidade de ligações cruzadas.

Akbari e Bagheri [17], ao investigarem a influência nas propriedades mecânicas e no mecanismo de deformação de nanocompósitos de base epóxi com adição de diferentes teores de MMT, verificaram que o aumento na concentração da argila resulta na formação de aglomerados, diminuindo a interação carga/matriz. Observaram ainda, diminuição da resistência a compressão e flexão do

nanocompósito com aumento do teor de MMT, este fato associado à presença de aglomerados de argila que atuam como pontos de enfraquecimento da amostra.

Butzloff *et al.* [45], estudaram o efeito da adição de diferentes teores de montmorilonita na cinética de cura da resina epóxi. No estudo verificou-se que a entalpia de polimerização foi significativamente afetada para os compostos com adição de 5 % de MMT. A caracterização morfológica mostrou que a morfologia do nanocompósito é fortemente influenciada pelo teor de argila na composição, indicando teores ótimos de 2,5 % a fim de obter morfologia esfoliada.

Salahuddin [46] obteve nanocompósitos poliméricos de base epóxi com adição de MMT, estes exibiram significativos aumentos na estabilidade térmica e na dureza, em comparação com a resina epóxi original.

3.4 Tintas

De uma forma geral, uma tinta pode ser definida como um produto sólido ou líquido disperso em um meio aglomerante que ao serem aplicadas sobre uma superfície ou substrato passam por um processo de secagem ou cura, formando uma película termoplástica ou termorrígida, com funções estéticas e/ou de proteção a superfície onde são aplicadas [47-52]. Tintas sem pigmentos são conhecidas como vernizes.

3.5 Tintas em Pó

Tintas em pó são definidas como partículas finamente divididas de polímero orgânico, termoplástico ou termorrígido, podendo conter pigmentos, cargas e aditivos, permanecendo finamente divididas durante a armazenagem quando disposta em condições favoráveis [1].

As tintas em pó são consideradas um sistema de revestimento avançado e moderno, que visa atender as exigências do mercado. Este é o resultado de décadas de estudo de diversos segmentos industriais. Embora haja necessidade de instalações específicas, seus efeitos poluidores são desprezíveis, pois não utilizam

solventes em sua composição, proporcionando um modo econômico na pintura de uma vasta gama de substratos e objetos. Apesar dos principais componentes das tintas em pó e das tintas líquidas serem semelhantes, o processo de produção, o método de aplicação, a formação do filme e a aplicação industrial estão baseadas em concepções bastante diferentes. Estima-se que nos sistemas de pintura atual, o reaproveitamento da tinta em pó, que não adere nas superfícies em que esteja sendo aplicada, seja próximo a 98 % [1, 48, 53-60].

3.5.1 Histórico

As tintas em pó termorrígidas surgiram no mercado mundial no final da década de 50, nos Estados Unidos. Eram produtos simples, obtidos por mistura seca de resina epoxídica sólida, endurecedores e pigmentos, e apresentavam péssimo acabamento superficial [1-2, 39, 61-62].

Mudanças significativas ocorreram no início da década de 1960, quando a Shell investiu no desenvolvimento de novas tecnologias ligadas aos revestimentos em pó, influenciando no nível de qualidade atual deste setor, através do desenvolvimento de novos produtos e métodos de produção. Em 1964 é introduzido neste mercado o método de extrusão, sendo ainda o responsável pela totalidade da produção de tinta em pó [1, 39, 62].

Ainda na década de 60, foi introduzido no mercado de tintas em pó o sistema de pintura por pistola eletrostática, tornando-se um processo economicamente viável, devido à possibilidade de aplicação com controle de espessura das camadas, fato que contribuiu para o aceite deste tipo de revestimento principalmente pela indústria [1, 39, 62-63].

Até meados da década de 70, os sistemas epoxídicos eram predominantes e responsáveis por mais de 90 % do total de tinta em pó. Nesta época, começaram a ser desenvolvidos outros sistemas como: híbrido (epóxi-poliéster), poliéster, acrílico, poliuretano, etc. [1, 39].

Os equipamentos e os métodos de aplicação também evoluíram significativamente. A aplicação por pistola manual deu lugar à aplicação automática, em cabines de pintura que permitem o reaproveitamento do pó não aderido à peça (*overspray*), diminuindo a perda de material [1, 39, 62-63].

3.5.2 Vantagens

A expressiva taxa de crescimento do uso das tintas em pó deve-se principalmente a fatores econômicos. Estas apresentam significativas vantagens em comparação com as tintas líquidas, tais como [1, 39, 53]:

- Emissão nula de solventes durante e/ou após a aplicação, fator extremamente importante em países que possuem restrições quanto à emissão de produtos orgânicos voláteis (VOC); de fato não causam poluição atmosférica e/ou em efluentes;
- Contribuem para minimizar o problema da escassez do petróleo, já que não utilizam solventes oriundos deste;
- Processo de aplicação simples e disponibilidade de automatização;
- Redução considerável do risco de incêndio;
- Praticamente não há perda de material aplicado, visto que 98 % do material que não é aderido ao substrato podem ser reaproveitados;
- Facilidade de aplicação, utilização e armazenamento;
- Na grande maioria, dispensa o uso de tintas de fundo (*primer*);
- Redução do custo de mão-de-obra da aplicação em 50 %;
- Facilidade na limpeza das instalações da aplicação;
- Fornecida nas condições de aplicação;
- Redução dos custos de aquecimento, pois não necessita eliminar solventes;
- Redução do espaço ocupado para instalações de pintura e cura;
- Redução do custo do seguro;
- Redução nos custos da instalação, referente ao controle de poluição ambiental e para o ambiente de trabalho menos insalubre.

3.5.3 Desvantagens

As tintas em pó podem substituir quase que na totalidade as tintas líquidas. Esta possibilidade despertou o interesse no estudo e desenvolvimento de novas tecnologias que visam à eliminação e/ou minimização das restrições e/ou limitações deste tipo de sistema de pintura, tais como [1, 39, 53]:

- Dificuldade de padronização da cor;
- Dificuldade da troca de cor durante a aplicação, devido à limpeza dos equipamentos;
- Aspecto de acabamento deficiente para certas finalidades (ex.: acabamentos automotivos);
- Dificuldade de aplicação da tinta em pó em camadas inferiores a 30 μm ;
- Dificuldade de pintar partes internas de objetos, ao contrário das tintas líquidas que utilizam o processo de imersão;
- Complexibilidade na pintura de objetos não metálicos;
- Aplicação limitada para peças de grandes dimensões.

3.5.4 Classificação

As propriedades finais dos sistemas de tinta em pó dependem quase que exclusivamente do tipo de resina utilizado. As características das ligações de reticulação são de essencial importância para o desempenho da tinta. Estas podem ser classificadas em dois tipos principais, considerando o mecanismo da formação do revestimento: termoplásticas ou termorrígidas [1, 39, 48].

3.5.4.1 Tintas em Pó Termoplásticas

As tintas em pó termoplásticas representam uma classe que não sofre nenhuma transformação química durante a secagem. O pó, após a aplicação, é aquecido até uma temperatura superior a de fusão da resina, que passa para o estado líquido, recobrando a superfície do substrato. A fase de resfriamento em

condições normais de temperatura transforma esse revestimento líquido em revestimento duro e protetor, permanecendo o revestimento com a mesma estrutura química da fase enquanto tinta [1, 39, 48, 53, 61-62].

Essas tintas, devido às suas características intrínsecas insatisfatórias, tais como baixa resistência a solventes, altas temperaturas de fusão e pequena aceitação de pigmentos, vem acarretando na substituição destes sistemas por tintas em pó termorrígidas, que não apresentam essas deficiências [1, 39, 53]. São exemplos de tintas em pó termoplásticas: base de poliamidas, vinílicas e poliolefinas [39, 53, 61-63].

3.5.4.2 Tintas em Pó Termorrígidas

As tintas em pó termorrígidas constituem a classe mais importante e comum das tintas em pó. Assim como as tintas líquidas, as tintas em pó termorrígidas caracterizam-se pela ocorrência de reações químicas irreversíveis durante a cura. Nessa etapa a resina adquire uma estrutura tridimensional, com as seguintes características: infusível, elevada resistência a solventes, excelente aderência, flexibilidade, entre outras. Inicialmente são resinas de baixo peso molecular que, após a cura (reticulação) passam para uma estrutura complexa de elevado peso molecular, maximizando as propriedades físicas e químicas do revestimento. Desta maneira apresentam condições satisfatórias ao processo durante a obtenção da tinta em pó, visto que as resinas apresentam condições de extrusão e fluidez favoráveis [1, 39, 53, 61-63].

Atualmente, a ampla gama de polímeros e agentes reticulantes existentes no mercado, possibilita a obtenção de tintas em pó que atendam determinadas aplicações, processabilidade e tipo de cura. De acordo com a resina base utilizada, pode-se classificar as tintas em pó termorrígidas em: epoxídicas, poliésteres, híbridas, poliuretânicas, ou acrílicas [1, 39, 61-62].

- Tintas em pó epoxídicas: são tintas formuladas à base de resinas epóxi; apresentam excelentes propriedades químicas e mecânicas. São utilizadas em componentes internos que necessitam de alta resistência térmica.

- Tintas em pó poliéster: utiliza como resina base poliésteres saturados carboxifuncionais, e o TGIC (triglicidil-isocianurato) como principal agente de cura. Destinadas à pintura de componentes sujeitos ao intemperismo natural.
- Tintas em pó híbridas (poliéster/epóxi): têm como resina-base a epóxi e a poliéster com distribuições balanceadas estequiometricamente. São as mais utilizadas no mercado em geral.
- Tintas em pó poliuretânicas: formadas por dois componentes (grupos isocianatos e hidrogênios reativos) misturados durante a aplicação. Esta tem como resina-base a poliéster. Permitem acabamentos lisos e 40 % mais finos.
- Tintas em pó acrílicas: apesar de apresentarem uma importância modesta nas tintas em pó, elas vêm atraindo atenção da indústria automotiva, pois permite acabamento de altíssimo brilho e durabilidade.

As propriedades das resinas citadas anteriormente, que são importantes para o desempenho da tinta em pó e determinam o seu uso específico, são mostradas comparativamente na Tabela 2 [1].

Tabela 2 – Propriedades da tinta em pó em função do tipo de resina [1].

	Epoxídica	Híbrida	Poliéster	Poliuretânica	Acrílica
Dureza	E	MB	MB	B	B
Flexibilidade	E	E	E	E	R
Durabilidade Exterior	R	R	E	E	E
Resistência Corrosão	E	MB	MB	B	MB
Resistência Química	E / MB	E / MB	MB	B	B

* E = Excelente; MB = Muito Bom; B = Bom; e R = Ruim.

3.5.5 Composição Básica de Tintas em Pó Termorrígidas

As tintas em pó termorrígidas são misturas, química e fisicamente estáveis à temperatura ambiente, constituídas basicamente de resina, agente de cura,

pigmentos, e aditivos. Uma formulação típica de tinta em pó contém 50 a 65 % de veículo (resina + agente de cura), 33 a 46 % de pigmentos e cargas, e 2 a 4 % de agente nivelante e outros aditivos [1].

As resinas exercem funções fundamentais no sistema, tais como: formar a película; identificar e caracterizar o tipo de tinta; e determinar as propriedades do filme curado [1, 53].

A escolha do agente de cura apropriado é tão importante quanto à escolha da resina, pois estes poderão influenciar no grau de ligações cruzadas, na estrutura polimérica formada, na resistência química do filme, entre outras propriedades no brilho, na fluidez, na resistência ao amarelamento e no tempo de estocagem [1, 39].

Os pigmentos quando adicionados às tintas tem como função determinar a cor e o poder de cobertura da tinta, e/ou, determinar o tipo e quantidade de carga a ser incorporada na formulação da tinta [1, 53].

As cargas além de reduzirem o custo de uma tinta, influenciam em certas propriedades, tais como: reforço, brilho, dureza, resistência a intempéries e propriedades de barreira [1, 48, 53]. Atualmente, na área da nanotecnologia, a montmorilonita tem destacado-se como a nanocarga mais utilizada.

Geralmente, conforme a aplicação e/ou necessidade, os aditivos são usados para modificar o aspecto final do filme, influenciando suas propriedades e características [1, 53].

3.6 Tintas em Pó Epoxídicas

Os grupos epóxi, característicos das resinas epoxídicas, assim como os grupos hidroxilas existentes na mesma molécula, conferem elevada densidade de ligações cruzadas em conjunto com diversos agentes de cura. Devido às propriedades inerentes da resina, resulta em revestimentos de excelente dureza, aderência e resistência química [2, 39, 64-65].

As resinas epoxídicas obtidas da reação entre epicloridina e bisfenol A (Figura 2) são as mais comuns, podendo ainda utilizar as resinas epoxídicas do tipo Novolac em revestimentos de características especiais, tendo como principal diferença a funcionalidade, onde a resina do tipo bisfenol A apresenta funcionalidade maior [39, 61-62].

A presença de ligações “R-O-R” de éter e “metilênicas” e a alta polaridade na estrutura química da resina epóxi conferem excelente resistência química e boa adesão aos revestimentos, porém a presença de anéis aromáticos é responsável pela calcinação e fraca estabilidade à luz e ao calor [39, 59, 65].

As resinas epóxi utilizadas na obtenção de tinta em pó apresentam ponto de fusão de 80 a 115 °C, equivalente epoxídico (quantidade de gramas da resina que contém um (1) equivalente-grama do grupo epóxi) de 800 – 1000 g, e distribuição do peso molecular mais estreita do que as resinas convencionais usadas para outras finalidades [39].

O processo de reticulação das resinas epóxi ocorre pela reação dos grupos epóxi e dos grupos hidroxilas. As reações ocorrem predominantemente por adição, não geram subprodutos, são exotérmicas e sua velocidade aumenta com o aumento da temperatura [39].

3.6.1 Principais Agentes de Cura das Tintas em Pó Epoxídicas

Dentre os agentes de cura comumente utilizados nas formulações de tintas em pó base epóxi, pode-se destacar: aminas alifáticas, aminas aromáticas e as dicianidiamidas [39, 61-62].

3.6.1.1 Aminas Alifáticas e Aromáticas

Embora as aminas alifáticas primárias e secundárias sejam adequadas como agentes de tintas em pó epoxídicas, desde que no estado sólido e à temperatura ambiente, devido à elevada reatividade com os grupos glicídila, há uma limitação do seu uso para tal finalidade. Entretanto, foram desenvolvidos derivados dessas aminas que apresentam reatividade a um nível tal que não prejudica a estabilidade na estocagem e, ao mesmo tempo, apresenta cura satisfatória [39, 62].

Compostos químicos baseados nas amidinas cíclicas são altamente reativos, possibilitam a cura de sistemas epóxi a 180 °C durante 5 minutos, resultando em revestimentos com excelentes propriedades. Devido à alta pressão de vapor

apresentada nas temperaturas de extrusão e de cura, combinada com a sua toxicidade, as diaminas aromáticas são impróprias para serem usadas como reticulantes em tintas em pó, havendo necessidade de modificação de sua estrutura para sanar estas deficiências. Estas passam a ser uma solução para aplicações em que necessitem de processo de cura rápido [39, 62].

3.6.1.2 Diciandiamidas e seus Derivados

Conhecidas por 1-cianoguanidina, as diciandiamidas caracterizam-se como uma substância cristalina e branca, com ponto de fusão próximo à 215°C, e apresentam três grupos de nitrogênio com hidrogênios em sua estrutura, conforme ilustrado na Figura 12. Apresentam um mecanismo de cura complexo envolvendo reações de adição com os grupos glicídila e/ou com os grupos hidroxila, catalisando a reação entre dois grupos glicídila simultaneamente. Por este motivo, não apresentam uma relação estequiométrica com a resina epóxi, sendo a diciandiamida não modificada usada em quantidades próximas a 4,5 % sobre o total de resina epoxídica. Por apresentarem pouca compatibilidade com a resina epóxi e alto ponto de fusão, este tipo de agente de cura apresenta reatividade baixa durante a cura, evidenciando a necessidade de condições energéticas elevadas, que variam de 30 minutos a 180 °C até 20 minutos a 200 °C [39, 61-62].

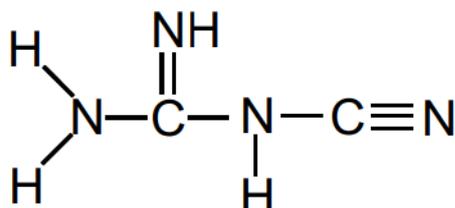


Figura 12 – Estrutura química típica das diciandiamidas não modificadas [39].

Segundo Fazenda [39], a fim de obter melhores resultados, diciandiamidas modificadas foram desenvolvidas, tornando-as os agentes de cura mais comuns em tinta em pó epoxídica. Tais modificações reduziram a reatividade da diciandiamida para um nível satisfatório, obtendo revestimentos com excelentes propriedades em termos de nivelamento, brilho e aderência, entre outras.

3.7 Processos de Fabricação de Tintas em Pó

A indústria de tintas caracteriza-se pela produção em lotes, facilitando os ajustes de cor e acerto final das propriedades da tinta. Na etapa de fabricação de tintas predominam-se as operações físicas, sendo que as conversões químicas acontecem na produção das matérias primas da tinta e na secagem ou cura do filme após a aplicação. As propriedades desejadas das tintas dependem da correta quantidade de insumos [48].

O processo de obtenção de tintas em pó, assim como de tintas líquidas, inicialmente passa pela etapa de identificação, classificação e pesagem das matérias primas, posteriormente segue as etapas de pré-mistura, extrusão, resfriamento, granulação, moagem, classificação e envase [39, 48, 53, 61-62]. A Figura 13 ilustra o processo de fabricação de tintas em pó.

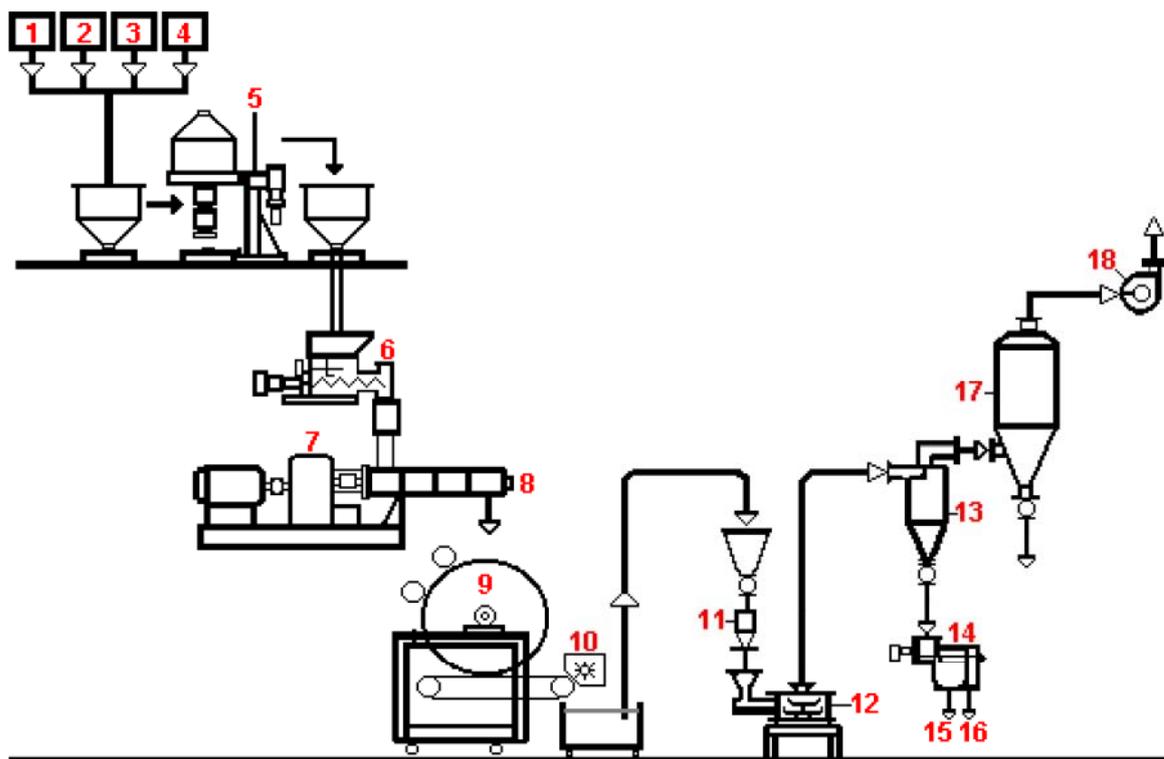


Figura 13 – Esquema do processo de fabricação das tintas em pó: 1) Resinas; 2) Pigmentos; 3) Cargas; 4) Aditivos; 5) Misturador; 6) Alimentador; 7) Extrusora; 8) Saída do material extrudado; 9) Esteira laminadora/resfriadora; 10) Triturador; 11) Alimentador; 12) Moinho micronizador; 13) Ciclone; 14) Peneira; 15) Saída da tinta para embalagem; 16) Saída da tinta para retorno ao processo; 17) Filtro coletor de pó; e 18) Ventilador [53].

Misturadores Z, ainda são utilizados na produção de tintas, porém trata-se de um processo que vem perdendo sua importância, e tende a ser usado somente na

produção de *master batches*, pois apresenta desvantagens significativas quando comparados com o processo de extrusão, tais como: elevado consumo de energia, baixa produtividade, trabalha a altas temperaturas e a homogeneização é deficiente [39, 62].

3.7.1 Pré-mistura

A pré-mistura dos componentes das tintas em pó é muito importante e, por isso, não pode ser ignorada. Esta etapa a operação é realizada à temperatura ambiente e consiste na adição das matérias-primas a um misturador apropriado para produtos sólidos até atingirem uma homogeneização adequada, garantindo uma tinta em pó uniforme nas suas propriedades. As pré-misturas devem ser extrusadas o mais breve possível, evitando separação dos sólidos devido às diferenças de densidade e tamanho de partículas dos materiais [39, 48, 53, 61-62].

Obtêm-se uma boa homogeneização, quando não há grandes variações de densidade e tamanho de partículas entre os componentes. Diferentes tipos de equipamentos para a pré-mistura podem ser utilizados na fabricação de tintas em pó, tais como: misturadores horizontais, misturadores do tipo alta velocidade e misturadores de tombamento, entre outros [39, 48, 53, 61-62].

3.7.2 Extrusão

O processo de extrusão é o método mais utilizado na fabricação de tintas em pó por ser comum em todo o mundo, rápido e seguro [39].

O produto resultante da pré-mistura tem sua homogeneização concluída na extrusão. As resinas ao se fundirem, resultam em líquidos de alta viscosidade na faixa de temperatura de fusão. A força de cisalhamento ocasionada pelo movimento da rosca da extrusora no meio viscoso resulta numa dispersão adequada dos pigmentos, cargas e aditivos, obtendo assim uma homogeneização eficiente. A escolha do equipamento adequado (extrusora mono-rosca ou dupla-rosca) é fundamental, pois as propriedades do revestimento são fortemente influenciadas

pelas condições de processamento: força de cisalhamento, tempo de residência do material no interior do canhão e temperaturas de processamento, entre outras [39, 48, 53, 61].

Para obter uma maximização do poder de cobertura das tintas em pó e uniformidade do aspecto do revestimento, necessita-se de uma boa dispersão dos pigmentos e cargas. A dispersão homogênea evita problemas de cura e propriedades inadequadas do revestimento, devendo ser dispersos dentro de tempos e temperaturas adequadas, evitando um excessivo grau de reação entre a resina e o agente de cura [39, 53]

A velocidade da rosca, velocidade da alimentação do material pré-misturado, tamanho das partículas das resinas, composição da pré-mistura e controle de temperaturas, são fatores que devem ser controlados [39].

3.7.3 Resfriamento e Granulação

O material extrusado necessita ser resfriado rapidamente tão logo saia da extrusora, o produto é direcionado a passar por rolos resfriados à água, os quais irão conferir a forma de lâmina ao material que, ao serem depositadas sobre uma cinta de aço inoxidável, resfria rapidamente. O produto passa por dispositivos acoplados no extremo oposto da extrusora, com a função de reduzir continuamente a lâmina em partículas na forma de *chips* com tamanhos variados (de 2 a 3 mm) [39, 48, 53].

3.7.4 Moagem

Os grânulos passam por um processo mecânico de moagem, também conhecido por micronização. A redução do tamanho das partículas, através do impacto dos *chips* maiores na superfície do micronizador, ocorre com auxílio de moinhos dotados de sistema de classificação possíveis de serem regulados, permitindo, assim, obter uma curva de distribuição granulométrica do pó. Partículas com tamanhos variando entre 10 e 100 μm representam um perfil granulométrico típico. Este processo demanda alta energia mecânica, da qual determinada

quantidade é transformada em calor, devendo ser retirado do sistema a fim de evitar prejuízos à moagem, bem como a formação de grânulos por “sinterização” das partículas já moídas [39, 48, 53].

3.7.5 Classificação e Embalagem

Etapas finais do processo de fabricação de tintas em pó, o sistema de envase deve estar ligeiramente acoplado a um sistema de classificação granulométrica das tintas, a fim de evitar que partículas com tamanhos indesejáveis contaminem o produto embalado [39, 48, 53, 61-62].

Segundo Fazenda [39], por apresentarem uma natureza quebradiça, as partículas das tintas em pó termorrígidas quando moídas adotam geometrias irregulares, podendo originar dois problemas:

- a) Difícil empacotamento quando depositadas em forma de película sobre um substrato;
- b) Aplicação não uniforme, devido à distribuição da carga elétrica não ser uniforme na partícula durante a aplicação eletrostática.

O perfil granulométrico das tintas em pó varia de acordo com a espessura do revestimento curado e com o método de aplicação (pistolas eletrostáticas e leito fluidizado eletrostático requerem partículas com tamanho inferior a 100 μm , já aplicações por leito fluidizado podem utilizar partículas com tamanho até 300 μm). O maior tamanho das partículas de uma tinta em pó não pode ser superior ao dobro de espessura do seu filme curado. Outro fator importante é o teor de partículas finas e grossas no perfil granulométrico, não apresentando problemas se sua quantidade não for superior a 5 % [39].

3.8 Preparação de Superfícies

A boa preparação da superfície do aço consiste em executar operações que permitam obter limpeza e rugosidade, fundamentais para aumentar a superfície de

contato e melhorar a aderência da tinta, maximizando o seu desempenho. As superfícies deverão estar isentas de ferrugem, sais solúveis, poeiras, óleos e graxas, restos de pintura desagregados ou em desagregação, umidade, produtos químicos, entre outros. O processo de limpeza pode ser feito de forma mecânica ou química [39, 50]:

- Limpeza mecânica: processo a seco, podendo ser feito com lixa, escova de aço ou jateamento. É o mais eficiente, porém acarreta custos elevados à indústria e causa certa rugosidade na superfície.
- Limpeza química: geralmente é feita por imersão em soluções ácidas (decapagem) ou em solventes (desengraxe).

Após a limpeza da superfície e antes da pintura, as superfícies metálicas muitas vezes passam pelo processo de fosfatização, processo muito comum na preparação de substratos metálicos para pintura a pó. A fosfatização pode ser à base de fosfato de ferro ou fosfato de zinco, sendo este último mais eficiente [2, 39, 50].

Os estágios de processo de fosfatização compreendem basicamente o pré-desengraxe, desengraxe, enxágüe, refinação, fosfatização, enxágüe, passivação e enxágüe com água deionizada [2, 39].

A reação dos compostos fosfatizantes com a superfície atua formando finas camadas de cristais aderentes e inibidoras de corrosão. A fosfatização apresenta quatro funções básicas [39, 50]:

- Melhorar a aderência das tintas;
- Retardar a corrosão do substrato metálico;
- Aumentar a proteção anticorrosiva do revestimento;
- Eliminar pequenos vestígios de corrosão ainda residuais no metal.

3.9 Processos de Aplicação das Tintas em Pó

Apesar de a pintura ser uma técnica bastante antiga, somente no século XX ocorreram avanços tecnológicos no setor das tintas, em decorrência do desenvolvimento de novas resinas. Nos últimos anos, o intenso desenvolvimento tecnológico neste setor não ficou restrito as matérias primas empregadas na

fabricação das tintas, estendendo-se a novos métodos e equipamentos de aplicação das mesmas, visando melhorar a produtividade e a qualidade da película final [52].

Os métodos utilizados para aplicação das tintas em pó são o leito fluidizado, leito fluidizado eletrostático e pulverização (pistola) eletrostática. Destaca-se a pintura por pulverização eletrostática, para a qual foram desenvolvidos pistolas e equipamentos especiais. Novos equipamentos e métodos de preparação de superfície, menos agressivos ao meio ambiente e à saúde dos trabalhadores também foram desenvolvidos [52].

3.9.1 Pulverização Eletrostática

A pulverização eletrostática baseia-se no princípio básico de que cargas opostas se atraem. Seu funcionamento consiste em passar o pó, com auxílio de ar comprimido, por uma pistola especial que o carrega eletrostaticamente, sendo as partículas carregadas atraídas pelo objeto, devidamente aterrado [39, 52-53, 61-62], conforme esquema apresentado na Figura 14.

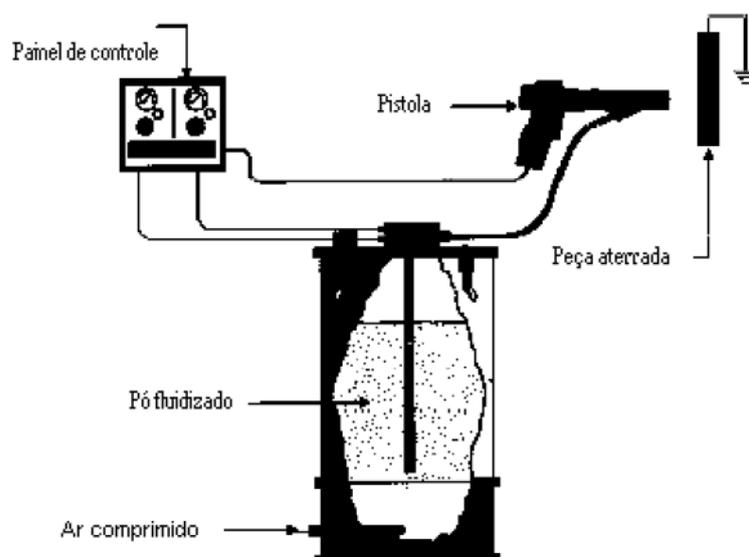


Figura 14 – Esquema de funcionamento do processo de pulverização eletrostática [53].

A pulverização eletrostática é diretamente influenciada pelas diferentes propriedades dos pós, tais como, geometria das partículas, resistividade e composição química. Uma deposição adequada sobre a superfície é influenciada por vários fatores: depende da carga eletrostática adquirida pelas partículas, da velocidade da corrente de ar usado na pulverização, da distância que as partículas deverão percorrer, do tamanho e da forma do objeto a ser pintado, entre outras. [39].

Vários são os aspectos importantes na deposição eletrostática de pós, entre os quais podem ser mencionados [39]:

- Partículas esféricas são mais facilmente carregadas eletricamente do que as formas irregulares;
- Partículas maiores são rapidamente depositadas na superfície a ser pintada, pois tendem a se eletrizar de forma mais eficiente do que as partículas menores;
- As tintas em pó comum possuem alta resistividade (acima de 10^{13} ohm.m⁻¹), podendo apresentar uma limitação na deposição máxima permitida;
- Tintas em pó com resistividade média (10^9 a 10^{12} ohm.m⁻¹) apresentam o fenômeno de ionização para trás (*back ionization*) quando a pistola encontra-se muito próxima dos objetos a serem pintados, resultando em revestimentos defeituosos.

As pistolas utilizadas na aplicação eletrostática da tinta em pó deverão cumprir três funções básicas: pulverizar convenientemente o pó, transferir uma carga elétrica a tinta e criar um campo elétrico entre o objeto a ser pintado e a pistola. A aplicação por pulverização eletrostática utiliza dois processos de carregamento eletrostático do pó: efeito Corona (ionização), e efeito Tribo (atrito) [39, 61-62].

- a) Efeito Corona: o ar que transporta o pó é carregado eletrostaticamente por ionização devido aos eletrodos existentes no bico da pistola, que são mantidos a um potencial de 20 a 100 kV e cerca de 100 µA de corrente de trabalho. O ar transfere carga negativa ao pó, que é atraído pela peça a ser pintada, devidamente aterrada ou com carga positiva. Deve-se manter um campo elétrico mínimo de 2000 V/cm entre a pistola e a peça, sendo a distância usual entre os dois de 25 cm. Este processo é o mais utilizado na pintura eletrostática devido à facilidade de operação e a alta produtividade.

b) Tribo: as partículas de tinta em pó são carregadas positivamente por atrito, decorrente da fricção entre as partículas da tinta com a parte interna da peça, que possui função e material específico para esta. Assim como o objeto a ser pintado, a pistola também deverá estar devidamente aterrada. Um campo elétrico de pequena intensidade é formado entre a pistola e o objeto, através do qual as partículas carregadas positivamente impelidas do revolver com auxílio de ar comprimido movem-se em direção ao objeto. Neste processo, não é necessária uma fonte de alta voltagem e não há formação do efeito da “gaiola de Faraday” devido à baixa intensidade do campo elétrico.

A permanência e coesão das camadas de pó na superfície que está sendo pintada é devido às forças eletrostáticas e de Van der Waals. O período de permanência destas forças é função da carga elétrica inicial, resistividade da tinta, e extração do ar da cabine. Normalmente, este período é cerca de 3 minutos, apresentando tempo suficiente após a aplicação e antes da cura, sem que haja perda de material eletrodepositado [39, 61-62].

3.10 Proteção à Corrosão

Corrosão pode ser definida como a degradação e/ou deterioração de um material (normalmente metálico) quando reage com o seu ambiente, levando à perda de suas propriedades. O processo de corrosão pode ser visto como a transformação inversa da metalurgia extrativa, o metal retorna de forma espontânea a origem oxidada [19, 50, 53].

Dependendo do tipo do material envolvido, da natureza e do ambiente aos quais são inseridos, diferentes tipos de corrosão podem ser identificadas, tais como, corrosão galvânica, corrosão alveolar, corrosão por pites, corrosão intergranular, corrosão uniforme e outras [19, 50, 53].

Muitos metais quando expostos ao meio ambiente sofrem mecanismos de degradação e/ou deterioração irreversíveis, podendo resultar em falhas catastróficas ao longo do tempo, gerando grandes desperdícios naturais, de tempo, financeiros, risco de acidentes e outros problemas, evidenciando a necessidade de desenvolvimento de matérias que minimizem e/ou evitem estes tipos de danos, o

que justifica o alusivo número de pesquisas voltadas à proteção à corrosão [22, 26, 59, 65].

Revestimentos orgânicos têm sido amplamente utilizados para a proteção à corrosão em substratos metálicos, devido a sua facilidade de aplicação e custo razoável [3-4, 22, 65]. Estes protegem a superfície metálica contra a corrosão principalmente por formarem uma barreira contra espécies agressivas (H_2O , O_2 e íons) e por possibilitarem a incorporação de inibidores contra a corrosão [19, 66].

A eficiência do revestimento depende de algumas propriedades intrínsecas do filme orgânico, tais como, as propriedades de barreira (impermeabilidade), bem como a interface substrato/revestimento em termos de aderência [3-4, 22, 59, 65].

Aditivos com funções de proteção, pigmentos de sacrifício tais como o zinco, são incorporados na formulação dos revestimentos. Porém, devido ao elevado grau de toxicidade destes materiais, vários estudos estão sendo realizados a fim de desenvolver novos produtos menos poluentes e com excelentes propriedades anticorrosivas [3-4].

3.11 Tinta em Pó Epóxi Nanoestruturada

Revestimentos poliméricos vêm sendo empregados na proteção à corrosão de superfícies metálicas há um longo tempo, funcionando como barreira física contra meios agressivos. Embora sejam sistemas eficientes, sabe-se que sua resistência é limitada, podendo apresentar defeitos pontuais que irão originar locais propícios para a corrosão. Diante desta limitação, visando à proteção a corrosão, vários aditivos passaram a ser incorporados na formulação da tinta a fim de aumentar o caminho de difusão de O_2 e H_2O , diminuindo a permeabilidade da película protetora [19, 64].

Recentemente, nanocompósitos de silicatos lamelares vem sendo utilizados como reforço anticorrosivo em revestimentos líquidos, com ênfase para os de matriz epóxi, oferecendo soluções consideradas ambientalmente corretas [64].

Chen *et al.* [11] prepararam nanocompósitos poliméricos de base resina epóxi e montmorilonita em misturador a quente, aplicados a tintas líquidas, com diferentes tipos de resina e argila, variando as concentrações da nanocarga, avaliaram as propriedades anticorrosivas, morfológicas e de absorção de solvente. Observaram através do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), uma

pequena melhoria nas propriedades anticorrosivas dos nanocompósitos que apresentaram estrutura esfoliada em relação aos que formaram estrutura intercalada. Estes pesquisadores relacionaram o desaparecimento das estruturas ordenadas da montmorilonita no início do processo de cura e seu posterior reaparecimento com a reação de cura da resina ao redor das nanofolhas da argila, através da análise de difração de raios X (DRX). Eles relacionaram que a rápida reação de penetração da resina no interior das galerias dos silicatos lamelares é a chave da esfoliação. Os nanocompósitos apresentaram elevada resistência a solventes, tendo tempo de saturação superior a oito meses enquanto que a resina pura é cerca de 40 dias, causando uma diminuição significativa no coeficiente de difusão.

Hang *et al.* [3] investigaram as propriedades anticorrosivas de nanocompósitos de resina epóxi líquida e montmorilonita, aplicados em aço carbono. Os melhores resultados de resistência à corrosão apresentada pelos revestimentos contendo a argila organicamente modificada, conforme análise de espectroscopia de impedância eletroquímica foram atribuídos às propriedades de barreira, devido à estrutura lamelar da argila, e pelas funções fosfônicas da molécula orgânica do modificador da argila.

Bargherzadeh & Mahdavi [24] sintetizaram nanocompósitos de epóxi-argila por sonificação, usando resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) líquida, com concentrações de 0, 1, 3 e 5 % em peso de montmorilonita Cloisite®30B. Observaram que a adição de montmorilonita nos revestimentos orgânicos resultou em melhorias nas propriedades anticorrosivas, de barreira e de adesão, ao verificarem em névoa salina e em espectroscopia de impedância eletroquímica uma menor permeabilidade de água. O aumento no espaçamento basal da argila, constatado nas análises de difração de raios-X, indica a ocorrência de intercalação das moléculas da resina epóxi no interior das galerias da argila.

A fim de avaliar a influência dos agentes modificadores da montmorilonita nas propriedades de um revestimento orgânico, Dai *et al.* [21] realizaram um estudo comparativo de nanocompósitos base epóxi obtidos por polimerização *in situ* com adição de MMT organicamente modificada com dois tipos de sais quaternários: alquilamonio e alquifosfônico. Com base nos resultados de EIE, nas medidas de permeabilidade de gases, e com os resultados da análise termodinâmico-mecânica (DMTA), os pesquisadores evidenciaram melhores resultados de proteção à

corrosão, permeabilidade a gases e estabilidade térmica, respectivamente, foram observados para os revestimentos modificados com sais quaternários alquilfosfônicos.

Sun *et al.* [22], observaram através da análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET) que o nível de esfoliação e a razão de aspecto da carga influencia diretamente nas propriedades de barreira do revestimento, conforme resultados das medidas de permeabilidade a oxigênio. Nanocompósitos de base epóxi aplicados como revestimentos (contendo espessura média de 1 mm) apresentaram redução de 19 % na permeabilidade a O₂ com adição de 2 % de nanocarga, mesmo em nível de esfoliação baixo.

Kowalzyk e Spychaj [23], com auxílio de um agitador mecânico, introduziram na formulação de um verniz líquido de base resina epóxi (bisfenol-A) quantidades de 2,5 e 5 % de montmorilonita em peso. As propriedades do verniz (dureza, resistência ao risco e a brasão, e adesão ao aço) foram afetadas positivamente com a presença dos aluminossilicatos lamelares, aumentando a resistência à água dos revestimentos. O tempo de secagem dos revestimentos foi levemente reduzido com a adição de 2,5 % (p/p) de MMT.

Boas propriedades de aderência da tinta, bem como aumento das propriedades anticorrosivas foram observadas por Truc *et al.* [4] ao incorporarem 2 % de montmorilonita em peso na formulação de uma tinta líquida de base resina epóxi. A presença da montmorilonita organicamente modificada resultou em revestimentos com propriedades inibidoras ao verificar redução da mobilidade molecular das cadeias do polímero em comparação à resina epóxi. Concluíram que as melhorias das propriedades de barreira dos revestimentos, evidenciadas nos espectros de espectroscopia de impedância eletroquímica, estão diretamente associadas à estrutura lamelar da argila e as forças eletrostáticas existentes entre a matriz e a carga, resultando em revestimentos com melhor resistência à permeabilidade de moléculas de gases e/ou líquidos.

3.12 Relevância e Inovações Propostas

Frente ao crescimento desacelerado do setor de tintas em pó e a necessidade de novos produtos tecnológicos torna a área das tintas em pó, juntamente com a

área dos nanocompósitos poliméricos, um campo propício para o desenvolvimento de um novo segmento: tintas em pó nanoestruturadas.

Não havendo conhecimento de registros de trabalhos de nanocompósitos matriz epóxi aplicados em tinta em pó, esta dissertação baseia-se no desenvolvimento de tintas em pó base epóxi/MMT, com direta aplicação industrial, buscando melhorias nas propriedades térmicas, físicas e de barreira do revestimento, tornando este trabalho de interesse científico e tecnológico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais Utilizados

4.1.1 Resina Epóxi

A resina comercial epóxi do bisfenol-A, fornecida pela empresa HUNTSMAN na forma sólida, de cor amarelo claro translúcido, com nome comercial de ARALDITE GT 7004 ES, foi utilizada como resina base na formulação de tinta em pó. A resina apresenta ponto de amolecimento compreendido entre 85 e 95 °C, temperatura de decomposição térmica e ponto de inflamabilidade superior a 200 °C, sendo praticamente insolúvel em água [67].

4.1.2 Agente de Cura

O 1-o-tolilbiguanida derivado da dicianidamida, da Thomas Swan & Co. Ltd., com nome comercial de CASAMID 710 OILED (PR9990), foi o agente de cura usado na produção de tinta em pó base epóxi. O material é distribuído na forma de pó branco, apresenta ponto de fusão próximo a 140 °C, pouco solúvel em água, peso molecular de 191,23 g/mol, fórmula química $C_9H_{13}N_5$ (Figura 15), e o nível de uso indicado de 5-6 phr [68].

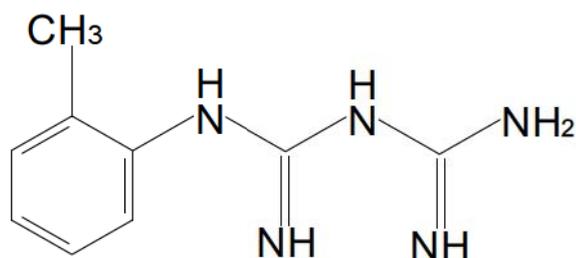


Figura 15 – Estrutura química do agente de cura 1-o-tolilbiguanida [68].

4.1.3 Aditivos

O agente alastrante é um aditivo de controle de fluxo fornecido na forma de pó branco e insolúvel em água, composto por uma mistura de polímero acrílico e sílica, foi fornecido pela Estron Chemical Inc., com nome comercial de Resiflow™ PV-60, A adição de teores de 1 a 2 % de Resiflow™ PV-60 nas formulações de tinta em pó reduz e/ou elimina defeitos superficiais do tipo casca de laranja, crateras, furos e outras imperfeições [69].

A benzoina é um agente de superfície com funções de melhorar a qualidade dos filmes diminuindo a formação de poros. Também conhecida por 2-hidróxi-1,2-difeniletanona foi fornecida pela Datiquim Produtos Químicos Ltda. na forma de pó branco levemente amarelado, com ponto de fusão de 132 a 135 °C, fórmula química $C_{14}H_{12}O_2$ [70].

4.1.4 Montmorilonita

A montmorilonita (OMMT) já modificada organicamente foi fornecida pela empresa Southern Clay Products Inc., com identificação de Cloisite® 30B, na forma de pó com coloração branca levemente amarelada, com densidade de $1,98 \text{ g.cm}^{-3}$, grau de modificação de $90 \text{ meq.}100 \text{ g}^{-1}$ e espaçamento basal $d_{001} = 18,5 \text{ \AA}$. A nanoargila foi modificada organicamente com um sal de amônio quaternário, contendo dois grupos hidroxietila, uma metila e uma cadeia alquílica (T) com comprimento principal de 18 carbonos, ligados aos íons amônio, conforme Figura 16 [71].

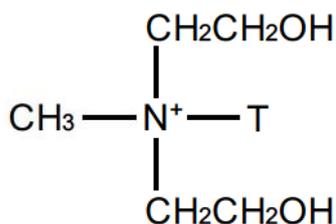


Figura 16 – Estrutura química do modificador orgânico: sal de amônio quaternário [71].

4.1.5 Substrato Metálico

Os painéis de aço utilizados, com dimensões de 70 x 120 x 0,65 mm, foram confeccionados a partir de uma chapa de aço carbono AISI 1010 (C = 0,1046 %; Si = <0,0100 %; Mn = 0,3461%; P = 0,0148 %; e S = 0,0064 %). A análise de composição química do aço foi realizada por Espectrometria de Emissão Ótica, realizado no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

4.2 Métodos de Obtenção da Tinta em Pó Nanoestruturada

Os estágios da metodologia de obtenção dos nanocompósitos de resina epóxi/OMMT aplicados a tinta em pó, conforme apresentado no fluxograma da Figura 17, compreenderam basicamente a identificação e pesagem dos componentes da tinta, a pré-mistura, a extrusão, resfriamento e granulação, moagem, peneiramento, preparação dos substratos metálicos, aplicação e cura dos revestimentos.

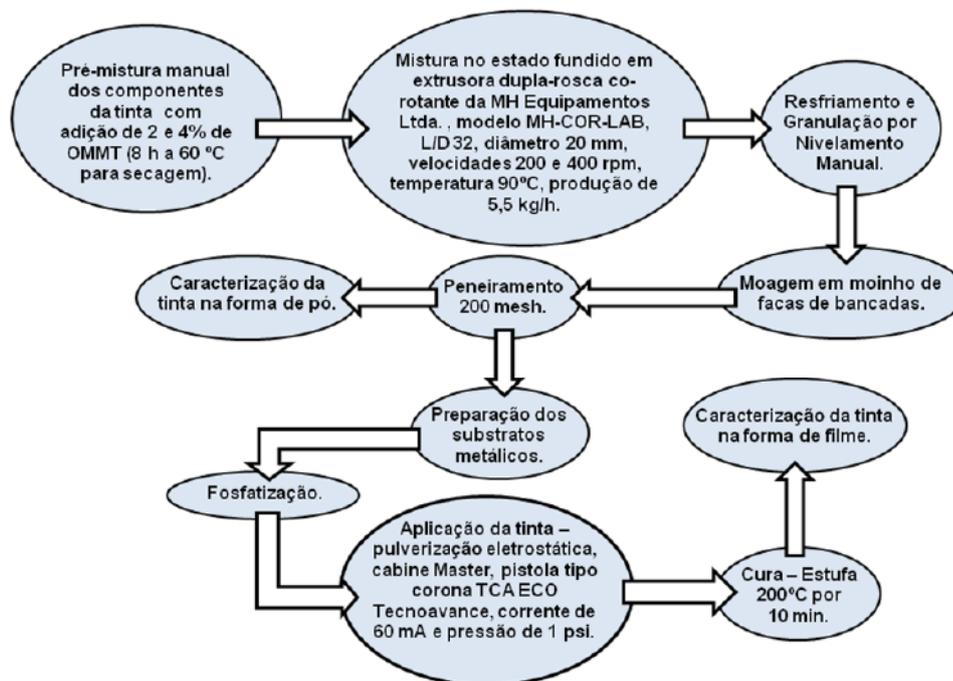


Figura 17 – Fluxograma das etapas de obtenção dos nanocompósitos de epóxi/OMMT aplicados a tintas em pó.

4.2.1 Identificação

Foi utilizada uma formulação de verniz comercial em pó base resina epóxi, contendo teores de 2 e 4 % de OMMT (p/p), conforme apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Formulação padrão de tinta em pó base resina epóxi com adição de MMT.

Material	Composição (%)	Massa (g)
Resina Epóxi	100	950
Agente de Cura		50
Agente Alastrante	1	10
Benzoina	0,5	5
Montmorilonita (OMMT)	2 e 4	20 e 40

As tintas foram identificadas de acordo com a porcentagem de OMMT e a velocidade de processamento, conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Identificação das tintas em pó base resina epóxi contendo diferentes teores de OMMT Cloisite® 30B, e processadas em diferentes velocidades de extrusão.

Identificação	Teor de OMMT (%)	Velocidade da extrusora (rpm)
TE/0/200	0	200
TE/2-30B/200	2	200
TE/4-30B/200	4	200
TE/0/400	0	400
TE/2-30B/400	2	400
TE/4-30B/400	4	400

4.2.2 Processamento

Objetivando uma homogeneização da mistura com redução dos aglomerados dos aditivos e da carga, após a identificação e a pesagem, os materiais foram pré-misturados manualmente (Figura 18). A montmorilonita (OMMT) foi previamente seca a 60 °C durante 8 h em uma estufa com circulação de ar MA035 da Marconi Equipamentos para Laboratórios.



Figura 18 – Pré-mistura manual dos componentes da tinta.

O produto resultante da pré-mistura teve sua homogeneização concluída em uma extrusora dupla-rosca co-rotante marca MH Equipamentos Ltda., modelo MH-COR LAB, L/D 32, diâmetro da rosca 20 mm, com velocidades de 200 e 400 rpm, e temperatura de processamento de 90 °C, conforme Figura 19, localizada no Laboratório de Polímeros da UCS. A alimentação na extrusora foi realizada com auxílio de um dosador volumétrico SASA, utilizando uma frequência de vibração de 13,60 Hz (13 rpm), gerando uma produção média de 5,496 kg.h⁻¹.

O material extrusado foi rapidamente resfriado e granulado, obtendo partículas na forma de *chip's* comimuidos manualmente por nivelamento manual, com auxílio de uma haste de inox cromado e uma chapa de alumínio.



Figura 19 – Extrusora dupla rosca utilizada para obter a tinta nanoestruturada.

4.2.3 Moagem e Peneiramento

Os materiais provenientes do processo de extrusão foram moídos em um moinho de facas de bancada Cuisinart DCG-20 (Figura 20), e peneirados em peneira 200 mesh (abertura 75 μm) com auxílio de um agitador de peneiras Produtest Mod.T por 10 minutos a uma intensidade vibracional de 10 Hz.



Figura 20 – Processo de moagem das tintas.

4.2.4 Preparação dos Substratos Metálicos

Os painéis de aço carbono, antes da aplicação do revestimento orgânico, foram lixados manualmente, e, posteriormente submetidos a um tratamento de fosfatização com fosfato de zinco pelo método de imersão (banho de fosfato), passando pelas etapas de desengraxe, refinação, fosfatização, passivação e lavagem, conforme Figura 21, seguindo a orientação do fornecedor dos produtos (Klintex Insumos Industriais Ltda.).

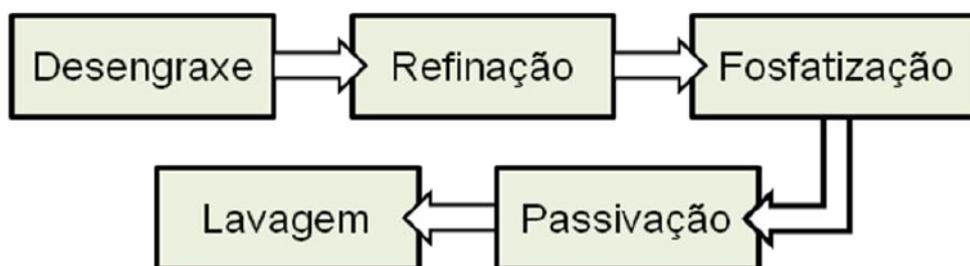


Figura 21 – Processo de fosfatização em banho de fosfato de zinco.

4.2.5 Aplicação e Cura das Tintas em Pó Nanoestruturadas

Os painéis de aço carbono fosfatizados foram pintados por pulverização eletrostática (Figuras 22, 23 e 24), em cabine própria e com pistola tipo corona da marca TCA ECO TECNOAVANCE modelo 301, utilizando um gerador elétrico com tensão de saída de até 100 kV, corrente de 60 mA e velocidade da corrente de ar com pressão de 1 psi (0,0689 Bar). Posteriormente, os painéis foram colocados em uma estufa MDH da DeLeo Equipamentos para Laboratórios por 10 minutos a 200 °C a fim de obter a cura da tinta aplicada sobre os mesmos. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de Corrosão e Proteção Superficial (LCOR) da UCS.



Figura 22 – Painéis de aço carbono fixados na cabine de pintura antes da aplicação da tinta.



Figura 23 – Processo de aplicação da tinta por pulverização eletrostática.



Figura 24 – Aparência física dos painéis após a aplicação da tinta.

4.3 Caracterização

4.3.1 Análise Granulométrica

Os tamanhos médios das partículas das tintas em pó foram analisados na empresa Pulveriti do Brasil em um Medidor de Granulometria Laser SCIROCCO 2000M da Malvern Instruments com auxílio do software MASTERSIZER 2000, utilizando uma pressão de 0,8 Bar e intensidade de vibração superior a 20 %.

4.3.2 Análise Termogravimétrica – TGA

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou do tempo enquanto esta é submetida a uma programação controlada. O uso desta técnica, com base nas alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, nos permite avaliar, entre outras, as etapas de desidratação, oxidação, combustão e decomposição térmica dos polímeros [72].

As análises termogravimétricas dinâmicas dos pós e dos filmes das tintas em pó foram realizadas no Laboratório de Polímeros (LPOL) da UCS com variação de temperatura pré-definida, de 25 a 500 °C em atmosfera inerte de N₂, e de 500 a 800 °C em atmosfera artificial de ar sintético, a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹ de N₂, em um equipamento SHIMADZU TGA-50. A massa utilizada foi de, aproximadamente, 10 mg e 8 mg para os pós e para os filmes, respectivamente. As análises térmicas foram realizadas em duplicata.

4.3.3 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A análise térmica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) permite acompanhar a variação da energia entre a amostra e a referência. Esta técnica nos permite determinar as temperaturas de transição dos polímeros, tais como a

temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_m) e temperatura de reticulação ($T_{\text{reticulação}}$), é possível ainda determinar as medidas quantitativas do calor de reação ($\Delta H_{\text{reação}}$) [72].

As análises de DSC dos pós e dos filmes das tintas em pó base resina epóxi realizados no LPOL da UCS utilizaram um equipamento SHIMADZU DSC-60, com variação de temperatura de 25 a 250 °C, com taxa de 10 °C.min⁻¹. e vazão de 50 mL.min⁻¹. de N₂. A massa utilizada para os pós foi de aproximadamente 9 mg, e para os filmes foi de aproximadamente 6 mg.

4.3.4 Difração de Raios X – DRX

Os materiais poliméricos podem formar cristais de forma similar aos compostos inorgânicos. O espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), característico da técnica de difração de raios X nos permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura com base na intensidade do sinal e o ângulo de espalhamento (2θ) na abscissa, seguindo a lei de Bragg (Equação 1) [72].

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Equação 1 [72]

Onde n corresponde à ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d corresponde ao espaçamento interplanar do cristal e θ ao ângulo de difração, conforme representado na Figura 25 [72].

As estruturas organizadas dos polímeros formam planos cristalográficos, os quais são a origem da difração de raios X tendo como resultados as distâncias interplanares, que é o parâmetro d da equação de Bragg (Equação 1) [72].

Segundo Gu e Liang [35] a técnica de difração de raios X é usualmente empregada para medir os espaçamentos basais da montmorilonita em sistemas híbridos polímero/montmorilonita, caracterizando a estrutura dos nanocompósitos.

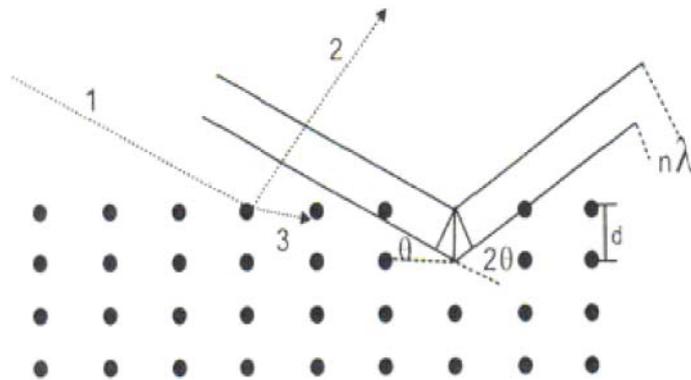


Figura 25 – Representação da difração de raios X de um cristal. Os pontos pretos representam a rede cristalina. A linha tracejada 1 representa um feixe incidente e as linhas 2 e 3 difrações a diferentes ângulos em função do comprimento de onda do feixe incidente (1). As linhas cheias representam os detalhes da difração em função do ângulo de incidência (θ), de difração (2θ) e da diferença de caminho ($n\lambda$) óptico em função do plano de difração (d) [72].

A técnica de difração de raios-X das amostras de tinta em pó base resina epóxi na forma de pó e de filme foi realizada no Laboratório de Caracterização de Materiais I (LCMat I) da UCS em um difratômetro SHIMADZU-XRD 6000, utilizando como fonte (alvo) geradora de raios-X o cobre, o qual apresenta comprimento de onda $K\alpha_1\text{Cu} = 1,54178 \text{ \AA}$, filtro de níquel, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA, ângulo de difração Theta – 2 Theta ($\Theta - 2\Theta$), varredura entre 1 e 12° e tempo fixo de varredura com passo de $0,05^\circ / 5 \text{ s}$.

Os valores aproximados da proporção de argila que sofre intercalação pelas cadeias do polímero foram obtidos com base na área dos picos cristalinos referentes aos planos basais “ d_{001} ” e calculados de acordo com a Equação 2. Onde o “ A_1 ” refere-se à área do pico de maior intensidade, o “ A_2 ” refere-se à área do pico de menor intensidade, e o “ x ” refere-se ao valor aproximado de proporção de intercalação das moléculas da resina epóxi no interior das galerias da OMMT.

$$A_1 + A_2 = 100 \%$$

$$A_1 = x \%$$

Equação 2

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

O uso de microscópio eletrônico de varredura nos permite realizar uma análise microestrutural de materiais sólidos, com uso de imagens tridimensionais, provenientes da interação elétron-amostra. Estas imagens revelam informações da natureza da amostra incluindo composição e topografia [72].

A morfologia da superfície fraturada das tintas foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura usando o microscópio SHIMADZU SSX-550 Superscan, com tensões de aceleração de 10 e 15 kV e aumentos de 5000x, no LCMat I da UCS.

As amostras na forma de pó foram depositadas em molde na forma de barras (126 x 13 x 5 mm) e curadas em estufa a 200 °C por 10 min. a fim de obter corpos de prova para as análises morfológicas. Após a fratura criogênica, as amostras foram fixadas em suportes metálicos “*stubs*” com auxílio de um adesivo condutor (fita de carbono), sendo submetidas ao processo de evaporação de carbono em atmosfera artificial de O₂, sob tensão de 12 V, corrente de 22 A, e pressão de trabalho de $\pm 5 \times 10^{-2}$ mBar, a fim de obter um revestimento de filme condutor suficientemente fino (espessura inferior a 20 nm), evitando mascarar a topografia da amostra a ser analisada [72].

4.3.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

A análise de microscopia eletrônica de transmissão permite analisar morfologia interna de um material, verificando as estruturas lamelares e a cristalinidade do mesmo. A qualidade das micrografias é diretamente relacionada com espessura da amostra, devendo os elétrons atravessar a amostra sem provocar danos ou alterações microestruturais decorrente da excessiva dosagem de radiação [72].

A dispersão da carga e a morfologia das amostras foram avaliadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão, realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CMM) da Universidade Luterana do Brasil (ULBRA). Utilizou-se o microscópio eletrônico de transmissão PHILIPS EM 208 S, operando a uma voltagem de aceleração de 80 a 100 kV, em magnitudes de 10 e 50 kV. As seções de < 100 nm de espessura das amostras para a análise de TEM foram

preparadas em um ultramicrotomo Leica Ultracut UCT utilizando uma lâmina de diamante, em temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.3.7 Análises de Cura

A relação estequiométrica da composição das tintas foi avaliada pelos testes de cura, primeiramente, verificou-se a partir do ensaio de Tempo de Gel (*gel time*) para os pós da tinta em pó, realizado na empresa Pulverit do Brasil, empregando uma chapa quente (com resistências e controle de temperatura) a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. O pó depositado sobre a chapa aquecida, agitado com auxílio de uma espátula, teve seu tempo de gel controlado até atingir o ponto de gel (início da cura).

A fim de verificar a qualidade das tintas em pó base resina epóxi na forma de filme aplicado em aço-carbono quanto ao tempo e a temperatura de cura utilizados no sistema, realizou-se um teste qualitativo de cura no LCOR da UCS, utilizando a metodologia de análise de cura por MEK (etil metil cetona). O teste consiste em depositar um chumaço de algodão embebido na solução de MEK sobre o filme aplicado no substrato metálico e deixá-lo em repouso pelo período de 1 min. Após a remoção é verificado a existência de “fiapos” oriundos do algodão. A inexistência destes indica cura eficiente da tinta.

4.3.8 Espessura Média dos Revestimentos

A medida da espessura média dos revestimentos foi realizada pelo método magnético conforme Norma ASTM D7378 [73] com o instrumento ELCOMETER® 345 para substratos metálicos. O procedimento foi realizado em triplicada no LCOR da UCS, consistindo em realizar três medidas de cada ponto, num total de 6 pontos distintos, com auxílio de um gabarito, conforme a ilustração representada na Figura 26.

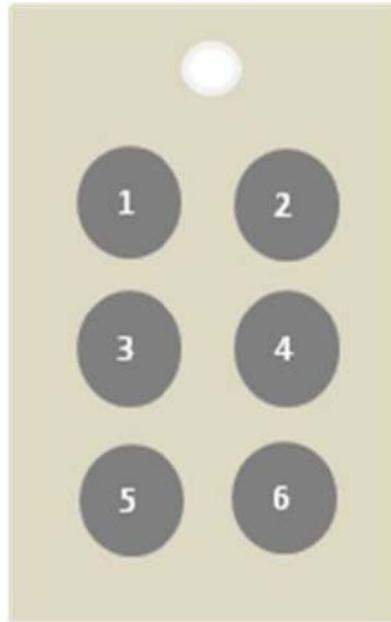


Figura 26 – Ilustração do gabarito utilizado para as medidas de espessura dos filmes.

4.3.9 Brilho

A análise de brilho, realizada junto à empresa Pulverit do Brasil, foi realizada em triplicata em um Medidor de Brilho Zehntener Gloss 60° - modelo ZGM 1020, com calibração para ângulo de 60° em 92 unidades de brilho (U.B.). A análise foi realizada conforme Norma ASTM D523 [74].

4.3.10 Aderência

O ensaio de aderência foi realizado antes e após a exposição das amostras a névoa salina. O ensaio realizado no LCOR da UCS seguiu a Norma ASTM D3359 – método B [75], o qual consiste em realizar 6 cortes horizontais e 6 cortes verticais no substrato, formando ângulo de 90° entre eles, cada qual com comprimento de 20 mm e espaçamento de 2 mm. Após traçados os cortes (linhas) no revestimento aplicado sobre o substrato metálico, uma fita *tape* (fita fibrosa 3M Scotch) firmemente aplicada sobre a referida área é deixada em repouso por aproximadamente 90 segundos, sendo removida em um único movimento a um

ângulo de 180°. Depois de removida a fita, comparou-se a área removida com os padrões da norma, conforme apresentado na Figura 27.

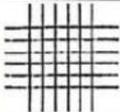
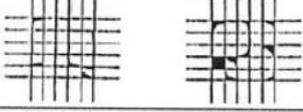
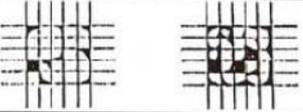
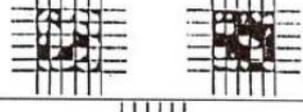
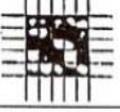
Classificação	Porcentagem de Área Removida	Área da Superfície Cortada na qual houve Desplacamento
5B	0 %	
4B	< 5 %	
3B	5 - 15 %	
2B	15 - 35 %	
1B	35 - 65 %	
0B	> 65%	

Figura 27 – Padrões de classificação dos resultados do teste de adesão, adaptado da norma ASTM D3359 [50].

4.3.11 Flexibilidade

O ensaio de flexibilidade dos revestimentos orgânicos foi realizado pelo método do mandril cônico conforme Norma ASTM D 522 [76], utilizando o equipamento Gardner Conical Mandrel da BYK Garner, no LCOR da UCS.

4.3.12 Resistência ao Impacto

O ensaio de resistência dos revestimentos orgânicos quanto à deformação rápida, também conhecido como resistência ao impacto, foi realizado no LCOR da

UCS conforme Norma ASTM D2794 [77], empregando um equipamento Heavy-Duty Impact Tester da BYK Gardner, utilizando uma força de impacto 1 kg / 50 cm.

4.3.13 Ensaio de Névoa Salina

O ensaio de corrosão acelerada pelo método de exposição à névoa salina consiste em expor amostras em ambientes que simulem as condições encontradas em atmosferas marítimas. Este ensaio nos permite avaliar a capacidade de proteção dos revestimentos como tratamento de superfície. A aparência das amostras e, dos produtos da corrosão é avaliada após determinado período de tempo. Não há uma correlação entre o tempo de exposição à névoa salina e a vida útil do revestimento [78].

A eficiência do revestimento pode estar associada à ausência de pontos ou bolhas de corrosão na superfície da amostra, ao menor valor de deslocamento na região próxima a incisão, bem como a ausência de pontos de empolamento causados pela penetração de hidrogênio no material metálico, originando a formação de bolhas [78-79].

As chapas pintadas e curadas foram submetidas à exposição de névoa salina conforme Norma ASTM B117 [78], por 504 horas em uma câmara fechada da marca Bass Equipamentos modelo USX-6000/2009, no LCOR da UCS. As chapas metálicas tiveram suas bordas protegidas com cera de abelha e foram fixadas na câmara em apoios com ângulos entre 15 e 30° em relação à vertical conforme mostrado na Figura 28. O ensaio foi realizado em triplicata e conduzido conforme as seguintes condições: pressão do ejetor de 0,7 a 1,7 kgf.cm⁻²; temperatura da câmara de 35 °C ± 2 °C; solução de cloreto de sódio 5 % ± 1 %; faixa de pH entre 6,5 a 7,2 e volume de névoa coletada variando de 1 a 2 mL.h⁻¹.

A fim de avaliar a migração subcutânea das amostras submetidas ao ensaio de névoa salina, uma incisão em “X” conforme Norma ASTM D1654 [79] foi realizada na superfície pintada dos substratos metálicos. As medições foram realizadas em 10 pontos ao longo de cada incisão por amostra. Estas medidas foram realizadas com auxílio de um paquímetro digital de resolução 0,01 mm da marca Mitutoyo modelo 500-144B. O ensaio de exposição a névoa salina foi realizado em triplicata.



Figura 28 – Sistema de fixação na câmara de névoa salina das chapas metálicas revestidas com as tintas em pó base epóxi contendo teores de 0, 2 e 4 % de MMT (p/p).

4.3.14 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As propriedades anticorrosivas dos revestimentos além de estarem associadas às propriedades físicas das tintas, também são influenciadas pelo comportamento elétrico e químico em meio corrosivo. A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica que vem sendo utilizada para analisar as propriedades eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo/solução, permitindo o monitoramento da degradação dos revestimentos quando expostos em ambientes agressivos [66, 80].

Os espectros de impedância apresentam dois pontos distintos, as propriedades de barreira do revestimento que estão relacionadas com a alta frequência e as reações ocorridas nos poros do revestimento que são observadas em baixa frequência [3, 80].

Com o objetivo de analisar o desempenho das tintas quanto às propriedades anticorrosivas e de barreira, foram realizadas medidas de impedância em chapas pintadas junto ao Laboratório de Polímeros (LAPOL) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). O instrumental empregado é constituído de uma célula de três eletrodos (Figura 29), posicionada dentro da gaiola de Faraday. O eletrodo de trabalho foi o substrato de aço revestido com a tinta, com uma área de exposição de

78 mm². O eletrodo de referência foi o eletrodo de calomelano saturado (SCE) com KCl da ANALYSER modelo 3A41 (inserido em um capilar de Luggin), e uma espiral de platina foi utilizada como contra-eletrodo.

O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato ECO CHEMIE BV – AUTOLAB PGSTAT302, auxiliado pelo software FRA. Os dados de impedância foram medidos periodicamente em potencial de circuito aberto em solução de 3,5 % NaCl, numa faixa de frequência de 10⁶ a 1 Hz, usando amplitude de perturbação sinusoidal de 10 mV AC.

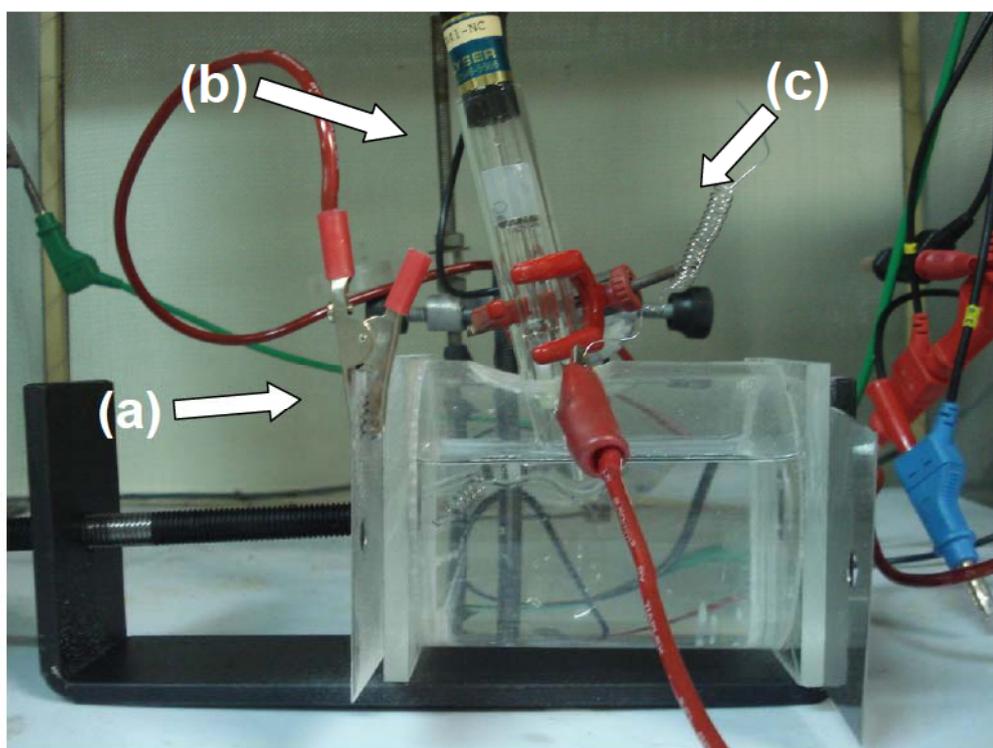


Figura 29 – Célula para medida impedância com os três eletrodos: (a) eletrodo de trabalho (chapa de aço pintada); (b) eletrodo de referência (SCE); e (c) contra eletrodo (platina).

4.3.15 Microscopia Óptica (MO)

Com o objetivo de analisar a superfície da área dos substratos metálicos que foi exposta à solução de NaCl durante a realização do ensaio de EIE, registros fotográficos da topografia das amostras foram obtidos através da reflexão da luz no Microscópio Óptico Metalográfico Invertido da Nikon modelo Epiphot 200, com câmera digital Nikon modelo DXM 1200F. A análise foi realizada no LAMEC da UCS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise Granulométrica

As curvas de distribuição granulométrica das amostras de tinta em pó, obtidas por análise granulométrica, apresentadas na Figura 30 indicam, com base no pico das curvas, que as partículas das tintas em pó apresentam tamanho médio na faixa de 0 a 100 μm .

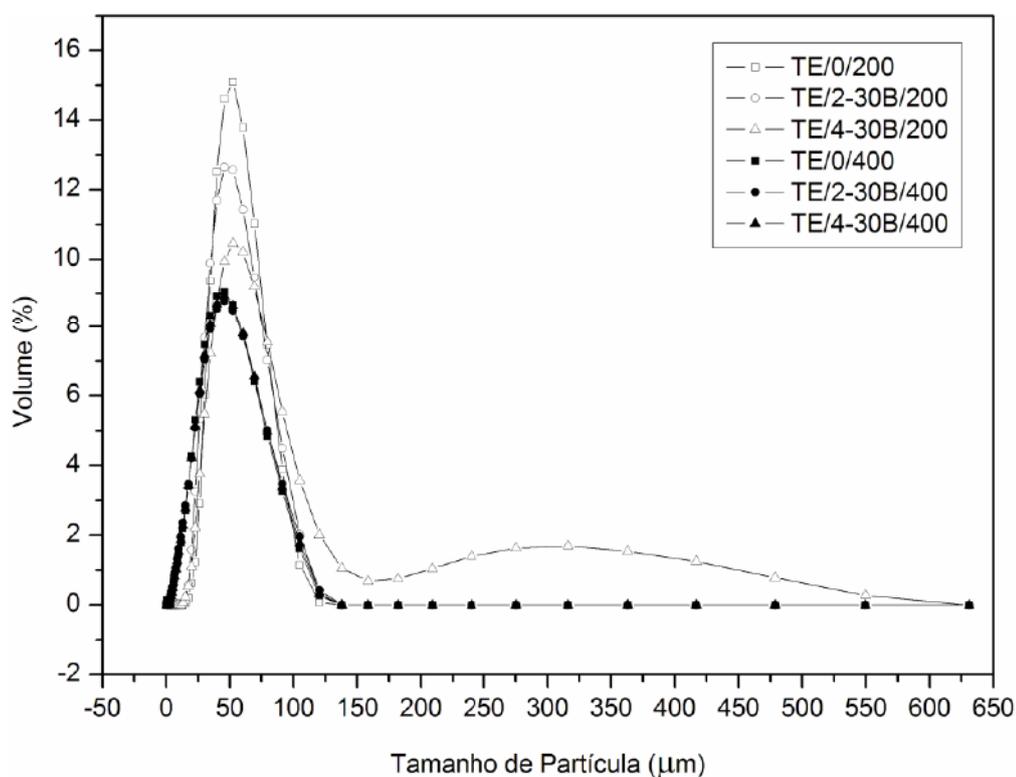


Figura 30 – Curva de distribuição granulométrica das tintas em pó base resina epóxi com incorporação de 2 e 4 % (p/p) de OMMT.

Os resultados de tamanho médio de partícula, fornecidos pelo software do equipamento de granulometria, obtidos com base na área das curvas de distribuição granulométrica, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Tamanho médio de partículas obtidos por granulometria a laser.

Amostra	Tamanho Médio de Partícula (μm)
TE/0/200	53,7
TE/0/400	40,3
TE/2-30B/200	50,9
TE/2-30B/400	40,4
TE/4-30B/200	60,4
TE/4-30B/400	40,5

Os resultados obtidos apresentaram tamanho médio de partículas inferiores a 60,4 μm , sendo assim os valores encontrados para todas as amostras encontram-se na faixa de tamanho para a aplicação, que segundo Fazenda *et al.* [37], o método de aplicação por pulverização (pistola) eletrostática requer partículas de tinta em pó com tamanho médio inferior a 100 μm .

5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

5.2.1 TGA das tintas em pó base epóxi antes da cura

A partir dos resultados gerados pela Análise Termogravimétrica das tintas em pó base epóxi na forma de pó, processadas a 200 e a 400 rpm, apresentados nos termogramas das Figuras 31 e 32, respectivamente, é possível observar duas perdas de massa. A primeira perda de massa é associada à atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) e a segunda à atmosfera artificial de ar sintético, acelerando o processo degradativo da resina devido à atmosfera oxidativa. A acentuada perda de massa das amostras acima de 300 °C está associada à degradação da matriz polimérica, inicialmente pela eliminação de água ocasionando, possivelmente, insaturações de carbono-carbono. Nestas insaturações, as ligações carbono-oxigênio situadas na posição beta tornam-se termicamente frágeis para as redes de epóxi, tendendo à quebra da estrutura reticulada com evaporação dos fragmentos produzidos. A extensiva ruptura de ligações químicas da rede epóxi leva à volatilização quase completa do material investigado [81-83].

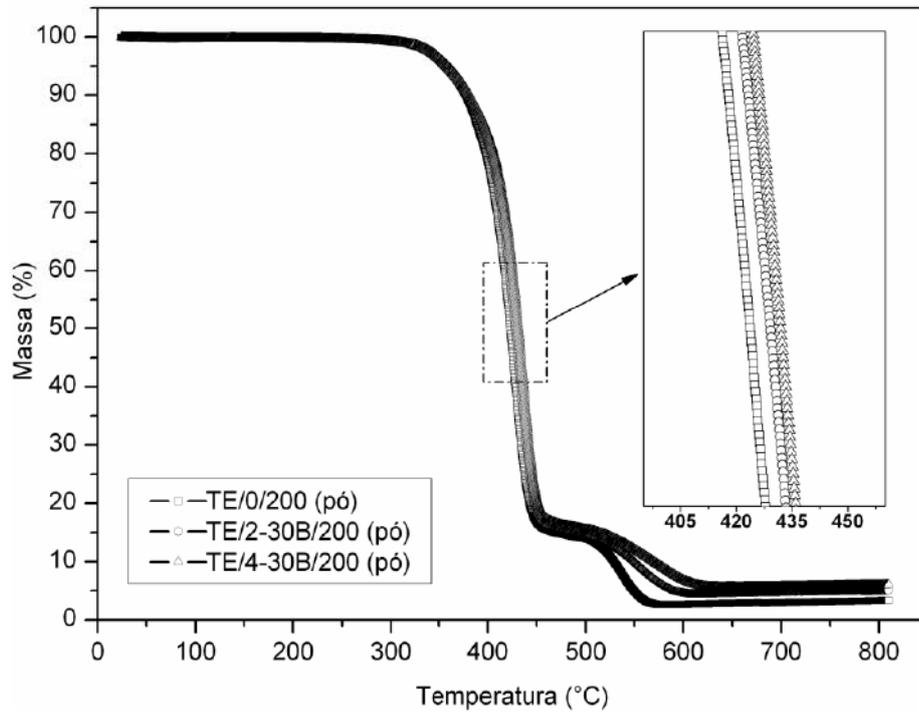


Figura 31 – Termogramas das tintas em pó base epóxi não curadas e com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 200 rpm. Análise realizada em atmosfera de N_2 até 500 °C e acima de 500 °C, em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Detalhe da temperatura de máxima degradação.

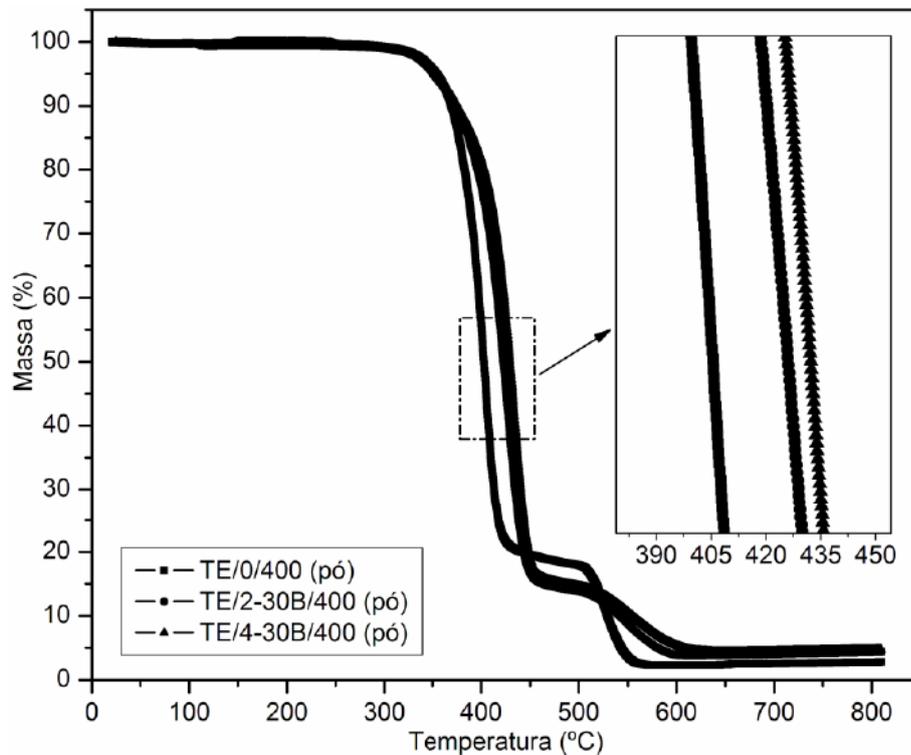


Figura 32 – Termogramas das tintas em pó base epóxi não curadas e com adição de diferentes teores de OMMT, processadas a 400 rpm. Análise realizada em atmosfera de N_2 até 500 °C e em atmosfera de ar sintético acima de 500 °C, com taxa de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Detalhe da temperatura de máxima degradação.

Em ambas as velocidades de processamento (200 e 400 rpm), o aumento do teor de OMMT resultou na elevação da temperatura de máxima degradação, corroborando com os resultados relatados na literatura [84-85]. As amostras processadas a 200 rpm apresentaram aumento na temperatura de máxima degradação de aproximadamente de 5 °C com a incorporação de 2 % (p/p) de OMMT e de 10 °C com a incorporação de 4 % (p/p) de OMMT. Já as amostras processadas a 400 rpm apresentaram aumentos aproximados na temperatura de máxima degradação de até 21 °C com ao adicionar de 2 % (p/p) de OMMT na formulação da tinta e, de 28 °C com adição de 4 % (p/p) de OMMT. O significativo aumento da temperatura de máxima degradação evidenciado pelo aumento da velocidade de processamento pode estar associado a uma distribuição mais homogênea da carga na matriz polimérica devido ao aumento do cisalhamento.

O aumento da temperatura de máxima degradação evidenciado no detalhe das Figuras 31 e 32, e corroborado pelas curvas derivadas (DTG), ilustradas nas Figuras 33 e 34, pode estar associado a dois eventos distintos. O primeiro estaria relacionado à restrição da difusão de moléculas de gases e/ou líquidos para o interior dos nanocompósitos, associado ao aumento da tortuosidade ocasionada pela alta dispersão e elevada razão de aspecto das nanopartículas de argila na matriz polimérica [8-9, 46, 81]. O segundo evento deve-se a forte interação existente entre a OMMT e a resina epóxi, formando uma rede polímero/argila capaz de restringir o movimento molecular e, conseqüentemente, elevando a temperatura de máxima degradação do material [81].

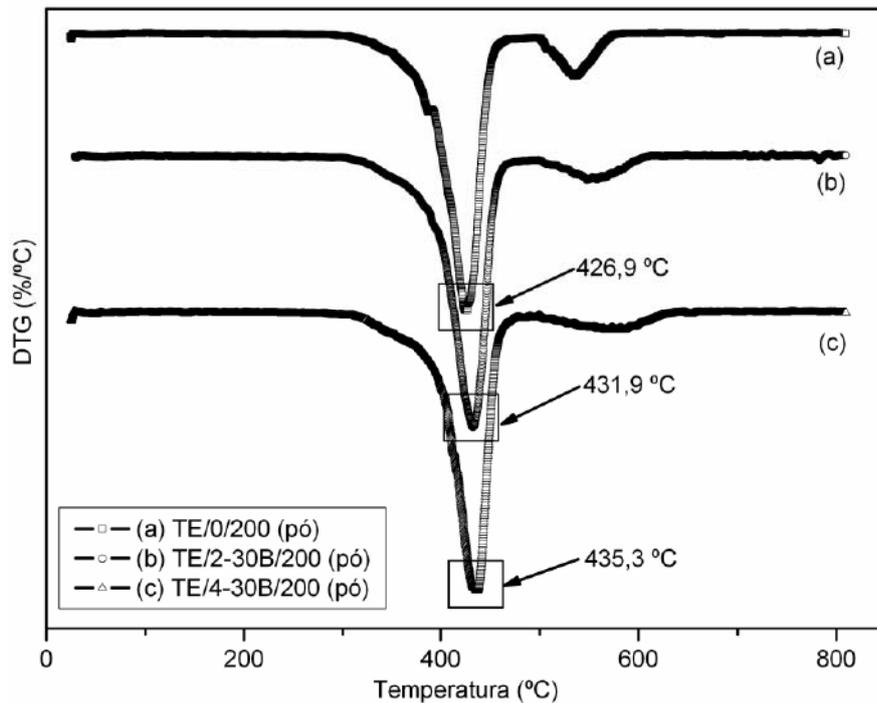


Figura 33 – Valores de perda máxima de massa obtidos pelas curvas derivadas (DTG) da análise termogravimétrica (TGA) das tintas em pó base epóxi não curadas e com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 200 rpm. Análise realizada em atmosfera de N₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹ de N₂.

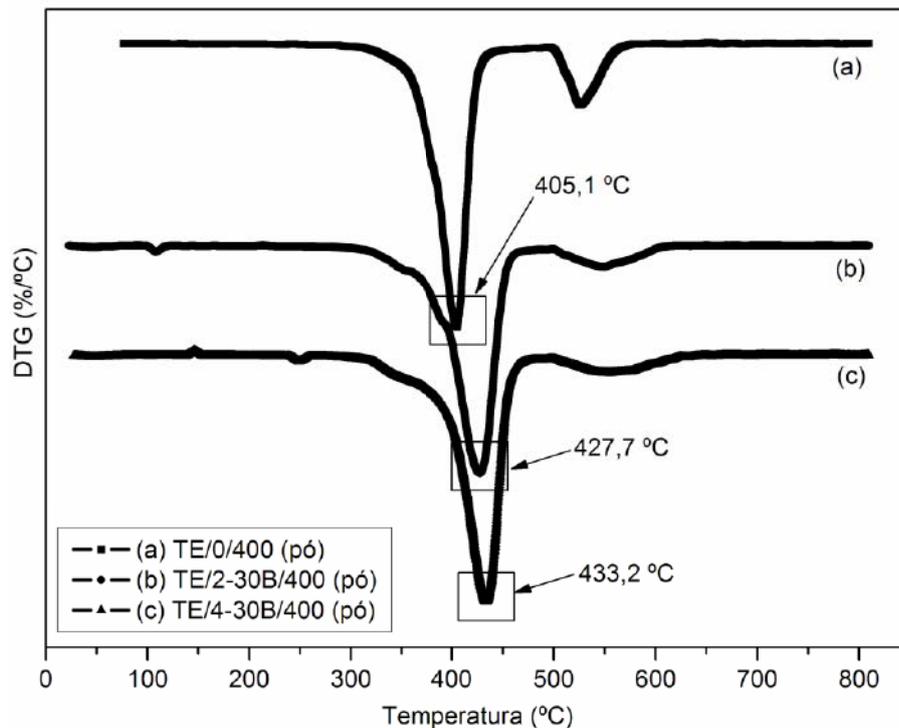


Figura 34 – Valores de perda máxima de massa obtidos pelas DTG dos TGA das tintas em pó base epóxi não curadas e com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 400 rpm. Análise realizada em atmosfera de N₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹.

5.2.2 TGA das tintas em pó base epóxi após a cura

De forma análoga aos resultados obtidos por TGA das tintas em pó base epóxi antes da cura, também é possível observar duas perdas de massa para as tintas em pó base epóxi na forma de filme, processadas a 200 e a 400 rpm, conforme os termogramas apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente. A primeira perda de massa é associada à atmosfera inerte de N_2 e a segunda à atmosfera artificial de ar sintético, acelerando o processo degradativo da resina devido à adição de O_2 .

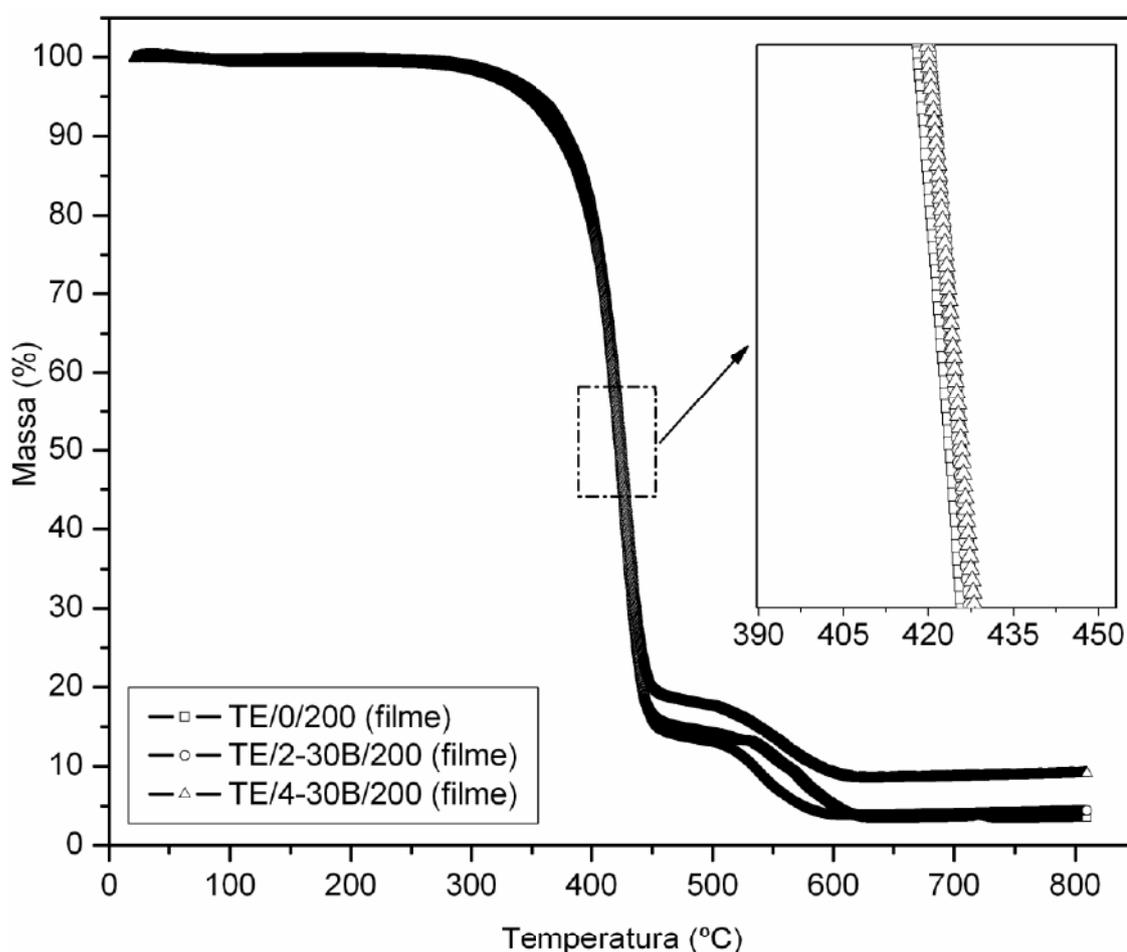


Figura 35 – Termograma das tintas em pó base epóxi na forma de filme com adição de diferentes teores de OMMT, processadas a 200 rpm. Análise realizada em atmosfera de N_2 até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Detalhe da temperatura de máxima degradação.

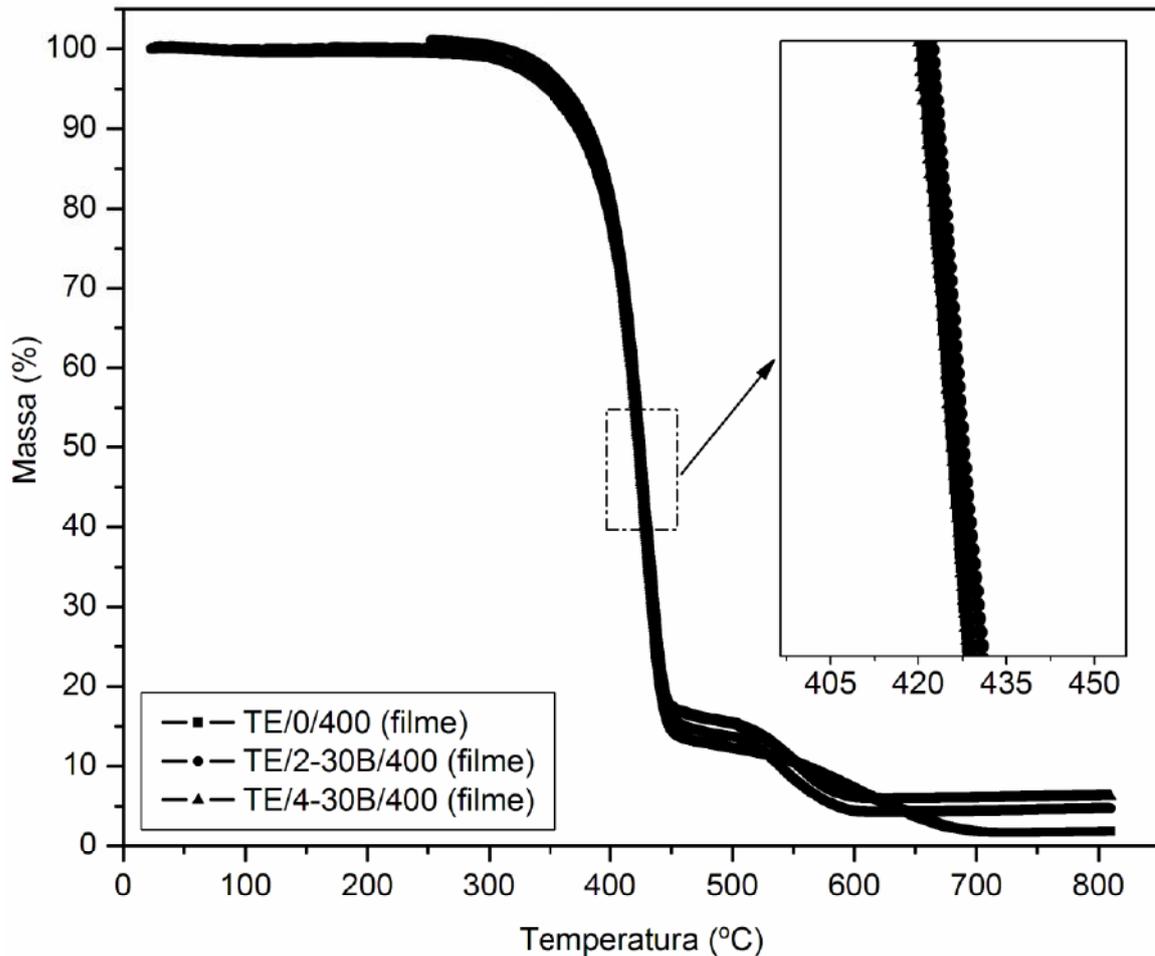


Figura 36 – Termograma das tintas em pó base epóxi na forma de filme com adição de diferentes teores de OMMT, processadas a 400 rpm. Análise realizada em atmosfera de N₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹ de N₂. Detalhe da temperatura de máxima degradação.

A caracterização das amostras de tintas em pó base epóxi antes da cura (na forma de pó) por TGA demonstrou em seus termogramas um aumento da temperatura de máxima degradação dos sistemas, justificado pelo aumento da tortuosidade de percurso de difusão de gases no material analisado e pela restrição do movimento molecular. Já para as amostras das tintas em pó base resina epóxi analisadas após a cura (na forma de filmes), não foi observado variação significativa na estabilidade térmica dos sistemas com a adição OMMT (p/p) na formulação de tintas, tanto para as amostras processadas a 200 rpm como para as processadas a 400 rpm. Estes resultados podem ser evidenciados no detalhe das Figuras 35 e 36 e corroborado pelas curvas derivadas (DTG), ilustradas nas Figuras 37 e 38, respectivamente.

Os resultados obtidos utilizando tinta em pó contrastam com os citados por Salahuddin [46], o qual realizou testes utilizando 3,5 % de MMT (p/p) misturada por agitação mecânica durante 6 horas a 70 °C em resina epóxi líquida, onde foi observado um aumento da temperatura de máxima degradação do sistema já curado. Di Gianni *et al.* [86] também verificaram o aumento da temperatura de máxima degradação de filmes obtidos com adição de 5 e 10 % de MMT (p/p) em resina líquida e dispersos por ultra-som durante 8 horas a temperatura ambiente. Esta diferença de resultados pode ser justificada pelo fato de que neste trabalho está sendo utilizada outra metodologia de obtenção dos nanocompósitos.

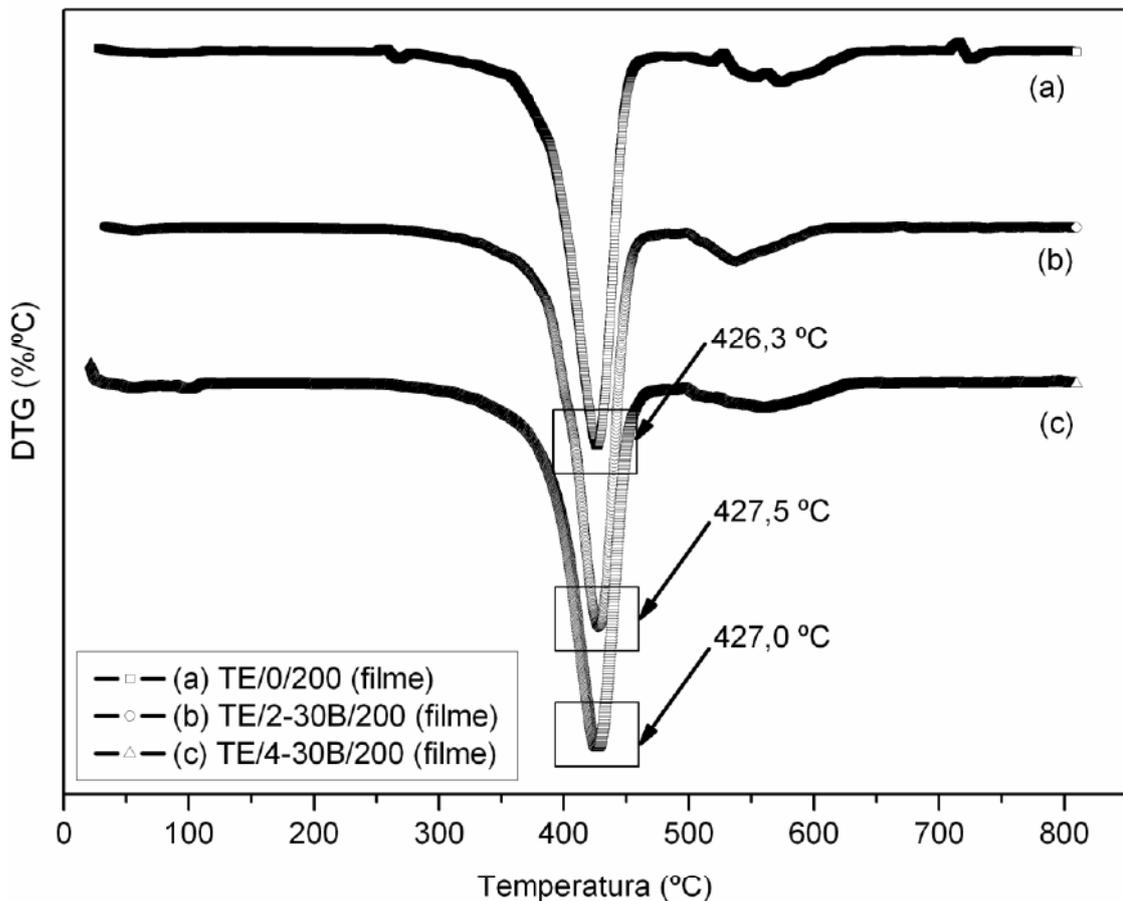


Figura 37 – Valores de perda máxima de massa obtidos pelas DTG dos TGA das tintas em pó base epóxi na forma de filme com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 200 rpm. Análise realizada em atmosfera de N₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹ de N₂.

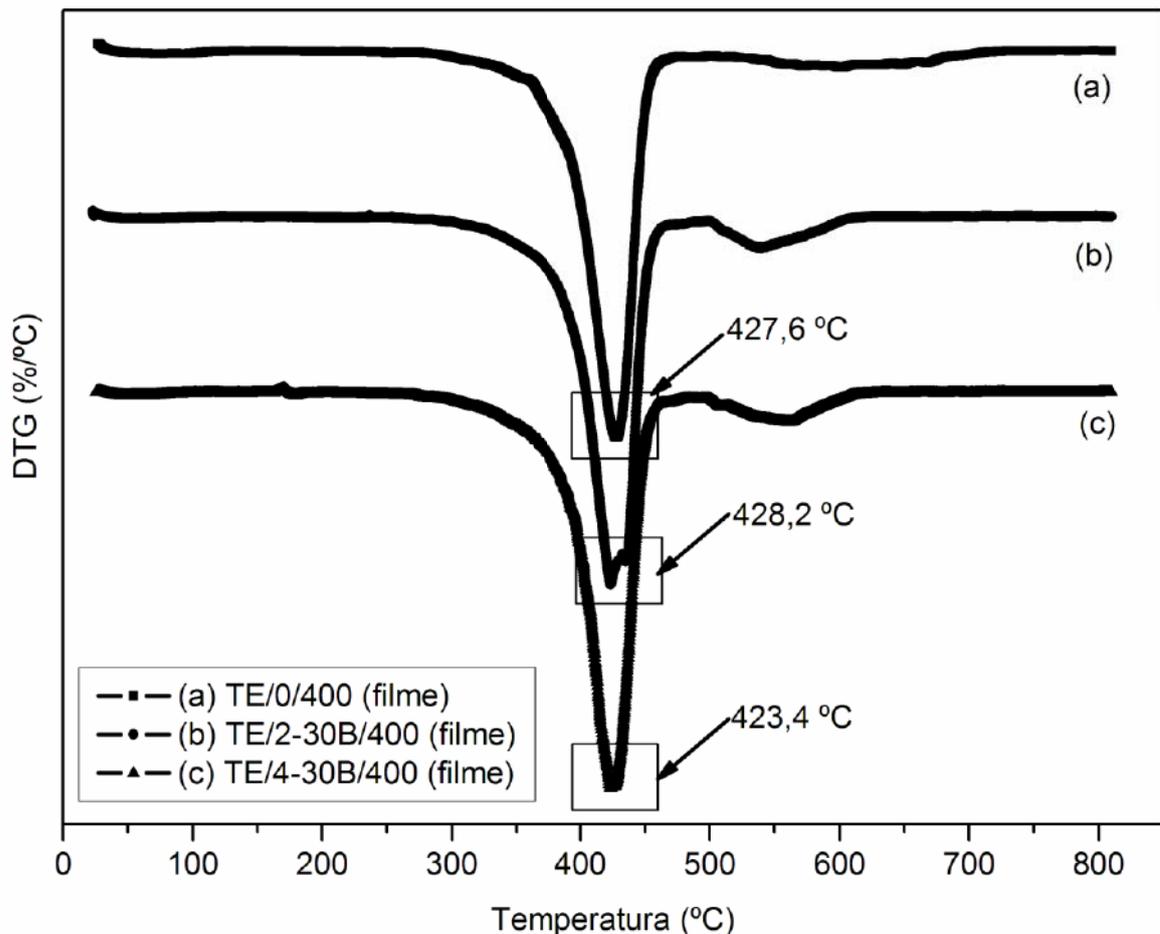


Figura 38 – Valores de perda máxima de massa obtidos pelas DTG dos TGA das tintas em pó base epóxi na forma de filme com adição de diferentes teores de OMMT e processadas a 400 rpm. Análise realizada em atmosfera de N₂ até 500 °C e acima de 500 °C em atmosfera de ar sintético com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹ de N₂.

5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

5.3.1 DSC das tintas em pó base epóxi antes da cura

A análise de calorimetria exploratória diferencial das tintas em pó base epóxi na forma de pó, processadas a 200 e a 400 rpm, apresentadas nas Figuras 39 e 40 respectivamente, evidenciou dois eventos térmicos significativos. O primeiro refere-se à temperatura de transição vítrea (T_g), e o segundo a temperatura de reticulação ($T_{reticulação}$), corroborando com os resultados obtidos na literatura [56, 87].

O processo de cura é dependente do tempo e da temperatura de cura. Com base nesta afirmativa, a análise de DSC foi realizada para verificar as condições do processo de cura (reticulação) do material com base no pico exotérmico.

A dispersão de partículas inorgânicas (silicatos lamelares) em meio reacional dificulta a transferência de massa e calor, diminuindo a reatividade do sistema evidenciada pela redução do ΔH de reação, obtidos na faixa de temperatura compreendida entre 100 e 240 °C, (Tabela 6), em ambas as amostras processadas a 200 e a 400 rpm. O aumento nas temperaturas de transição vítrea e de reticulação, apresentados na Tabela 6, segundo Gu e Liang [35], deve-se a dificuldade de mobilidade molecular, devido à forte interação da matriz polimérica com as nanopartículas de argila.

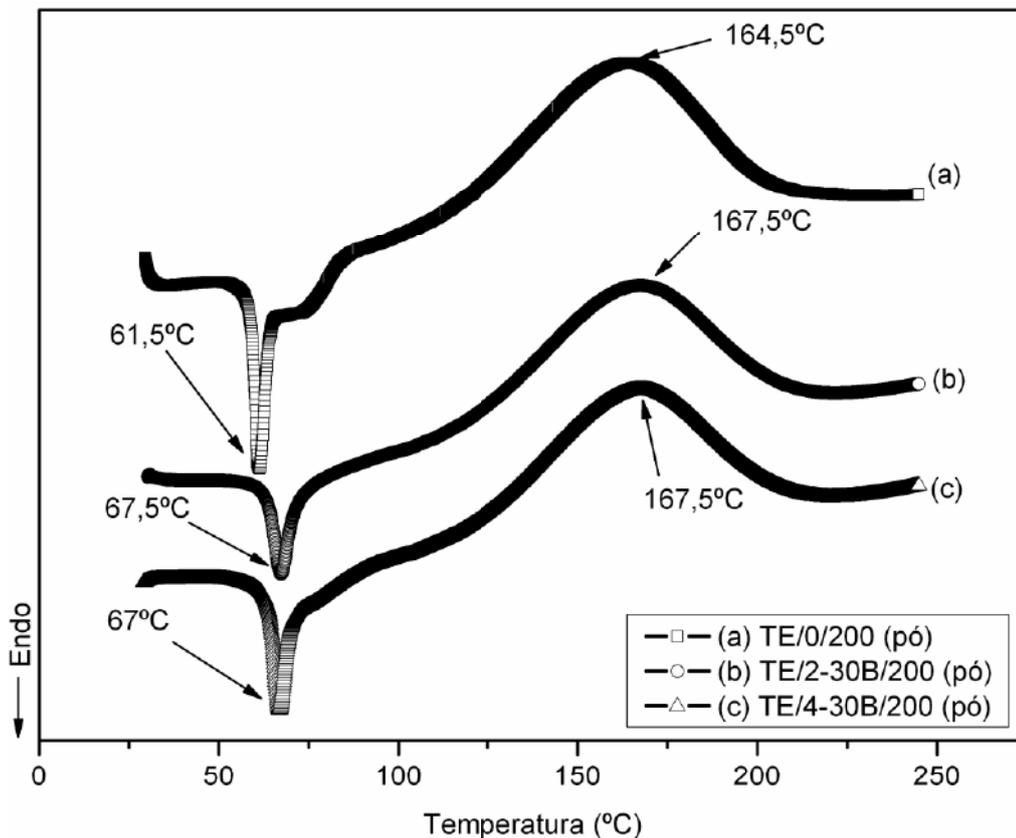


Figura 39 – Termogramas de DSC das tintas em pó base epóxi antes da cura e processadas a 200 rpm com a adição de diferentes teores de OMMT. Análise realizada com taxa de aquecimento de 10 °C.mim⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹ de N₂.

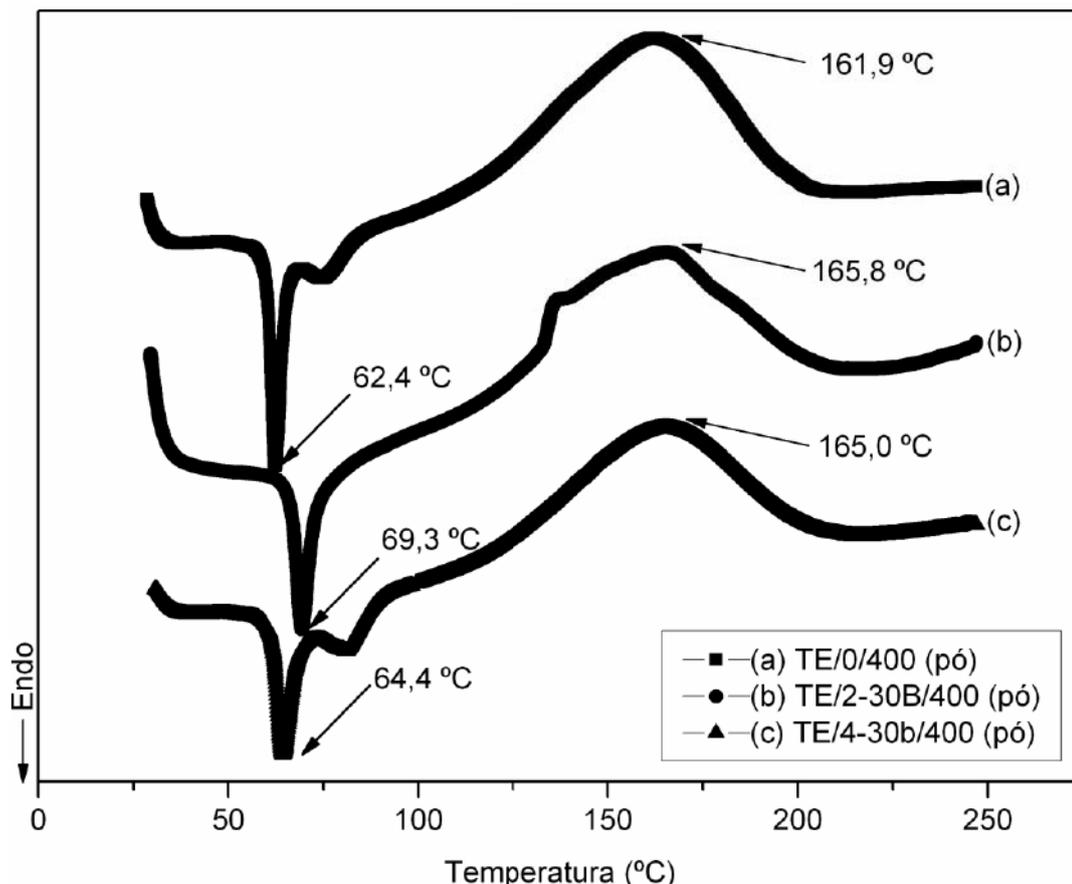


Figura 40 – Termogramas de DSC das tintas em pó base epóxi antes da cura e processadas a 400 rpm com a adição de diferentes teores de OMMT. Análise realizada com taxa de aquecimento de 10 °C.mim⁻¹ e vazão de 50 mL.min⁻¹ de N₂.

A redução significativa do calor de reação (ΔH) das amostras processadas a 400 rpm, em comparação com as amostras processadas a 200 rpm, pode ser justificada pela maior homogeneização das amostras, devido ao maior cisalhamento.

Tabela 6 – Temperaturas de transição vítrea e de reticulação e ΔH de reação, das tintas em pó base epóxi antes da cura, com adição de diferentes teores de OMMT e com diferentes velocidades de processamento.

Amostra	T _g (°C)	T _{reticulação} (°C)	ΔH (J/g)
TE/0/200 (pó)	61,5	164,5	131,7
TE/2-30B/200 (pó)	67,5	167,5	110,1
TE/4-30B/200 (pó)	67,0	167,5	111,3
TE/0/400 (pó)	62,4	161,9	108,6
TE/2-30B/400 (pó)	69,3	165,8	91,1
TE/4-30B/400 (pó)	64,4	165,0	74,2

5.3.2 DSC das tintas em pó base epóxi após a cura

Segundo Mafi *et al.* [87] o grau de ligações cruzadas formadas durante a cura podem afetar as propriedades mecânicas do revestimento (dureza, flexibilidade, resistência ao impacto, entre outras), a aparência do revestimento e a resistência química do mesmo. A inexistência de picos exotérmicos, conforme observado nas Figuras 41 e 42 indicam que o processo de cura foi completo, sendo considerados a temperatura e o tempo utilizados (200 °C a 10 min), satisfatórios para o processo de cura.

Estes resultados estão de acordo com os resultados citados na literatura, pois segundo Hussain *et al.* [12], o processamento dos polímeros termorrígidos é dependente da interação entre os seus componentes e do efeito destes na etapa de cura (reticulação), a qual é muito complexa, já que inúmeras reações ocorrem simultaneamente. Para os nanocompósitos poliméricos, a cura interfere diretamente na morfologia do nanocompósito por meio de mecanismos de intercalação e esfoliação, associados à dispersão da carga na matriz polimérica.

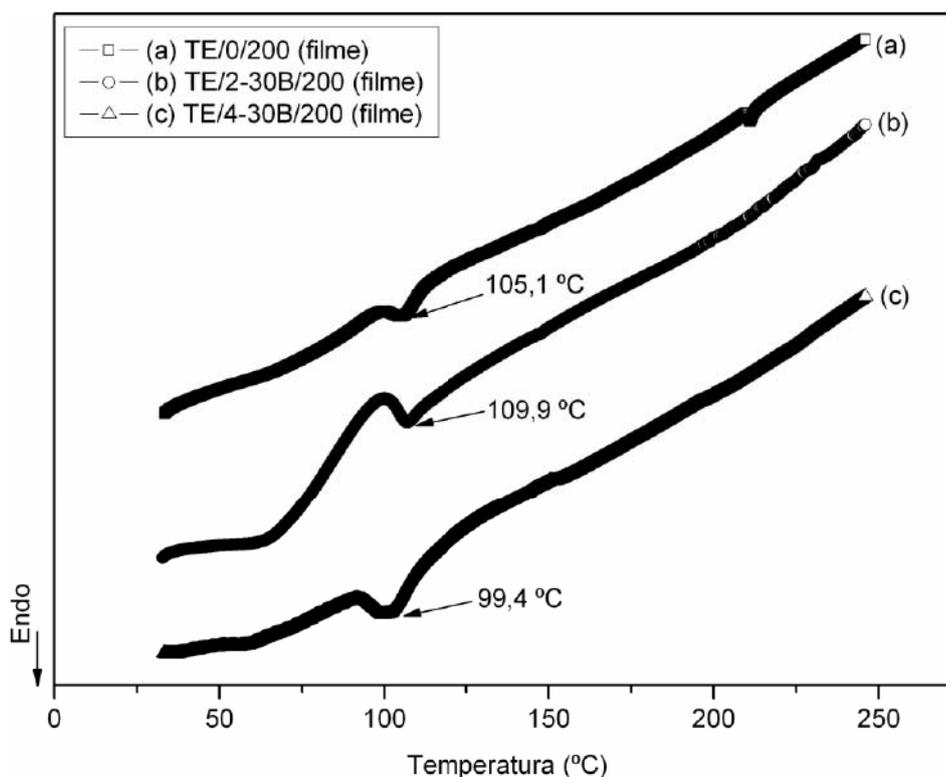


Figura 41 – Termogramas de DSC das tintas em pó base epóxi na forma de filme processadas a 200 rpm com a adição de diferentes teores de OMMT. Análise realizada com taxa de aquecimento de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 .

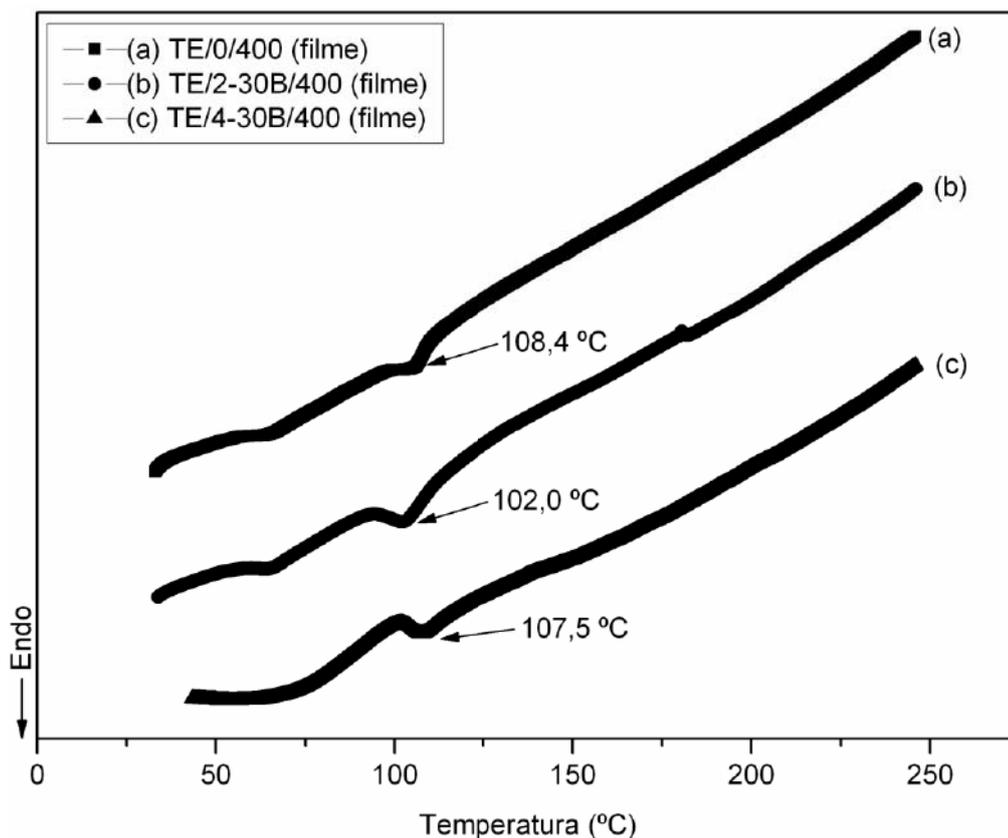


Figura 42 – Termogramas de DSC das tintas em pó base epóxi na forma de filme processadas a 400 rpm com a adição de diferentes teores de OMMT. Análise realizada com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 .

Com base nos resultados dos termogramas de DSC apresentados nas Figuras 41 e 42, é possível observar variações distintas das temperaturas de transição vítrea (T_g).

Para as amostras processadas a 200 rpm observa-se um aumento da T_g de aproximadamente $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as amostras com adição de 2 % de MMT (p/p), e redução de $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as amostras com 4 % de MMT (p/p), ambas em comparação com a amostra sem adição de carga, conforme apresentado na Figura 41. O aumento da velocidade de processamento para 400 rpm das tintas em pó base epóxi indica uma redução da T_g para ambas as amostras, com valores de aproximadamente $6\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as amostras com 2 % de MMT (p/p), e $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as amostras com adição de 4 % de MMT (p/p), também comparadas com a amostra processada sem adição de carga (Figura 42).

A redução da T_g das amostras TE/4-30B/200, TE/2-30B/400 e TE/4-30B/400 pode ser justificada pela dificuldade de transferência de massa e calor ocasionados pela dispersão homogênea das cargas inorgânicas no meio reacional, bem como

pelo aumento da concentração de OMMT. Esta redução da Tg, pela presença de OMMT, pode ainda estar associada à redução da reatividade do sistema, já que menor reatividade implica em menor densidade de ligações cruzadas [17, 35, 56]. A Tg das amostras é, provavelmente, afetada pela mobilidade molecular das cadeias poliméricas, sendo influenciada pelo grau de ligações cruzadas, devido à quantidade de grupos polares que interagem com os anéis da resina epóxi [56].

5.4 Difração de Raios-X (DRX)

5.4.1 DRX das tintas em pó base epóxi antes da cura

Os resultados das análises de DRX, realizados com as tintas em pó base epóxi na forma de pó e processadas a 200 e 400 rpm estão mostrados nos difratogramas Figuras 43 e 44, respectivamente. Os espectros exibem dois picos distintos e com intensidades diferentes, ambos associados ao espaçamento basal “ d_{001} ”.

Os difratogramas apresentam deslocamento do pico da OMMT ($2\theta = 4,8^\circ$) para ângulos inferiores a $2,4^\circ$, indicando um aumento do espaçamento basal “ d_{001} ” de 1,84 nm para valores superiores a 3,61 nm, calculados com base na lei de *Bragg* (Equação 1) e apresentados na Tabela 7.

Os picos cristalinos de maior intensidade observados com deslocamento do plano basal “ d_{001} ” para ângulos inferiores ao característico da argila indicam que a maioria dos silicatos lamelares (OMMT Cloisite®30B) foram intercalados pelas cadeias da resina epóxi, de forma análoga ao trabalho de Pizzato *et al.* [88]. Os picos com um espaçamento basal “ d_{001} ” inferiores a 1,84 nm similares ao da OMMT 30B e de menor intensidade indicam a presença de tactóides da argila nas amostras, evidenciando a formação de aglomerados, devido à fração de argila que não intercalou [17, 88].

Valores aproximados da proporção de argila que sofre intercalação pelas cadeias do polímero foram obtidos com base na área dos picos cristalinos referentes aos planos basais “ d_{001} ” (Tabela 8) e calculados de acordo com a Equação 2.

Os valores das áreas dos picos cristalinos, para aplicação na Equação 2, foram obtidos na faixa de varredura 2θ compreendida entre $1,5^\circ$ e $3,6^\circ$ para os picos de maior intensidade e entre $3,6^\circ$ e $6,0^\circ$ para os picos de menor intensidade. Estes valores evidenciam elevada proporção de penetração da resina epóxi no interior das galerias da OMMT (superior a 59 %), mas não são suficientes para determinar a estrutura morfológica do composto formado, sendo necessário análises morfológicas por MET, de maneira semelhante à literatura [88].

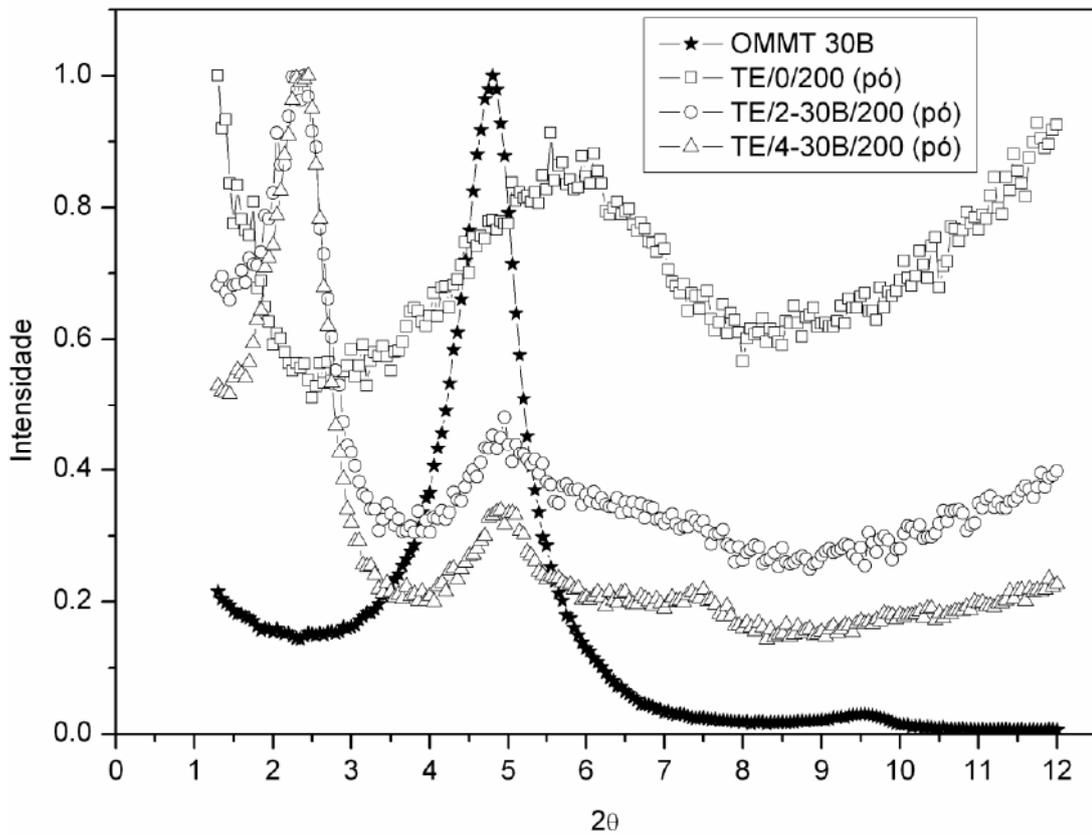


Figura 43 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da OMMT das tintas em pó base epóxi, antes da cura, com diferentes teores de MMT, processadas a 200 rpm.

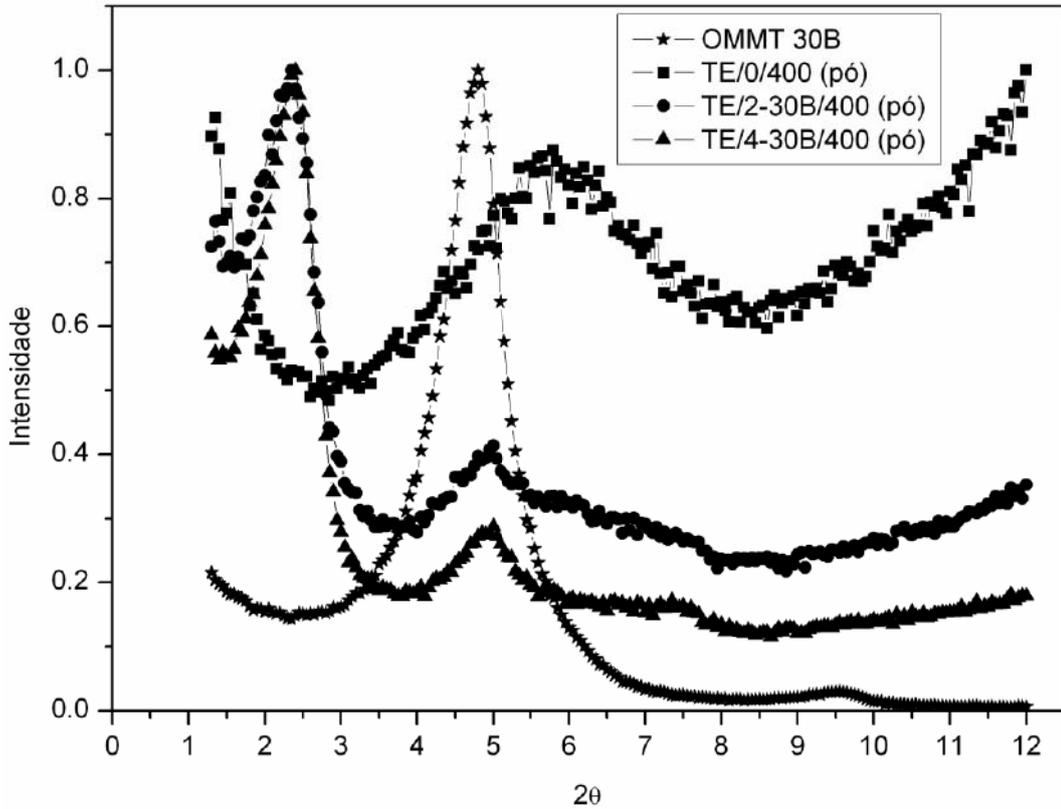


Figura 44 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da OMMT das tintas em pó base epóxi, antes da cura, com diferentes teores de MMT, processadas a 400 rpm.

Tabela 7 – Valores do espaçamento basal “ d_{001} ” calculados pela lei de Bragg para as tintas em pó base epóxi antes da cura com adição de diferentes teores de OMMT e com variação na velocidade de processamento (200 e 400 rpm.).

Amostra	2θ (°)	Distância d_{001} (nm)
MMT 30B	4,8	1,84
TE/0/200 (pó)	-	-
TE/2-30B/200 (pó)	2,4	3,68
	4,8	1,84
TE/4-30B/200 (pó)	2,45	3,61
	4,9	1,81
TE/0/400 (pó)	-	-
TE/2-30B/400 (pó)	2,35	3,76
	5,0	1,77
TE/4-30B/400 (pó)	2,4	3,68
	5,0	1,77

Tabela 8 – Valores aproximados de intercalação das tintas em pó base epóxi antes da cura no interior das galerias da argila, conforme área dos picos característicos do espaçamento basal “ d_{001} ”.

Amostra	d_{001} 2θ (°)	Proporção de intercalação de resina epóxi no interior das galerias da OMMT (%)	Faixa de varredura 2θ (°)
MMT 30B	4,8	-	-
TE/0/200 (pó)	-	-	-
TE/2-30B/200 (pó)	2,4	59,4	1,5 – 3,6
TE/4-30B/200 (pó)	2,45	65,9	1,5 – 3,6
TE/0/400 (pó)	-	-	-
TE/2-30B/400 (pó)	2,35	60,3	1,5 – 3,6
TE/4-30B/400 (pó)	2,4	67,9	1,5 – 3,6

5.4.2 DRX das tintas em pó base epóxi após a cura

Os resultados das análises de DRX, realizados com as tintas em pó base epóxi na forma de filme e processadas a 200 e 400 rpm estão mostrados nos difratogramas ilustrados nas Figuras 45 e 46, respectivamente. Os espectros exibem dois picos distintos e com intensidades diferentes, ambos associados ao espaçamento basal “ d_{001} ”.

Os difratogramas apresentam deslocamento do pico da OMMT ($2\theta = 4,8^\circ$) para ângulos inferiores a $2,15^\circ$, indicando um aumento do espaçamento basal “ d_{001} ” de 1,84 nm para valores superiores a 4,11 nm, também calculados com base na lei de Bragg (Equação 1) e apresentados na Tabela 9.

A expansão do espaçamento basal “ d_{001} ” observado em ambos os difratogramas de DRX da tinta curada, causado pelo elevado grau de intercalação da resina epóxi no interior das galerias da montmorilonita, evidencia uma maior dispersão da argila na matriz polimérica, indicando a presença de nanocompósitos poliméricos com predominância de fase esfoliada [3, 15, 24, 35, 89-90]. Picos característicos da argila foram observados em ângulos menores para as amostras com 2 % de OMMT (p/p), devido à menor concentração de carga. Segundo a literatura, baixas concentrações de argila podem resultar na inexistência de picos característicos em difratogramas de DRX [91].

A elevada intercalação da resina epóxi para o interior das galerias da OMMT das amostras curadas é mais significativa para a amostra TE/2-30B/400, com deslocamento do plano basal “ d_{001} ” para valores superiores a 5,35 nm (Tabela 9), podendo estar associado à menor concentração de argila e maior cisalhamento, conferindo uma distribuição homogênea da carga na matriz polimérica [24, 90].

De forma semelhante às amostras na forma de pó (antes da cura) e com a literatura [89], foi observada elevada proporção de intercalação das cadeias poliméricas para o interior da argila. Os valores aproximados da proporção de intercalação da resina epóxi para o interior das galerias da OMMT, calculados com base na Equação 2, foram obtidos com base na área dos picos cristalinos dos planos basais “ d_{001} ” compreendidos na faixa de varredura 2θ de $1,5^\circ$ a $3,6^\circ$ para os picos de maior intensidade e de $3,6^\circ$ a $6,0^\circ$ para os picos de menor intensidade, conforme valores apresentados na Tabela 10 e corroborado com os difratogramas das Figuras 45 e 46.

Devido ao inchamento das argilas modificadas, a polimerização interlamelar pode ser favorecida pela natureza polar dos modificadores orgânicos, permitindo a difusão da resina epóxi para o interior das galerias interlamelares da argila, iniciando o processo de reticulação (cura) entre as camadas da argila [24, 46, 83, 89].

De forma análoga aos resultados observados na literatura [15, 91] quanto à microcompósitos convencionais ou a tintas líquidas, as tintas em pó base epóxi na forma de filme (após a cura) apresentaram deslocamento dos planos basais da argila superior aos das tintas na forma de pó (antes da cura).

O aumento da velocidade de processamento resultou na redução do pico característico ao alo amorfo da resina epóxi das tintas em pó base epóxi isentas de OMMT. Esta redução pode ser atribuída ao aumento do cisalhamento ocasionado pelo aumento da velocidade de processamento (de 200 para 400 rpm).

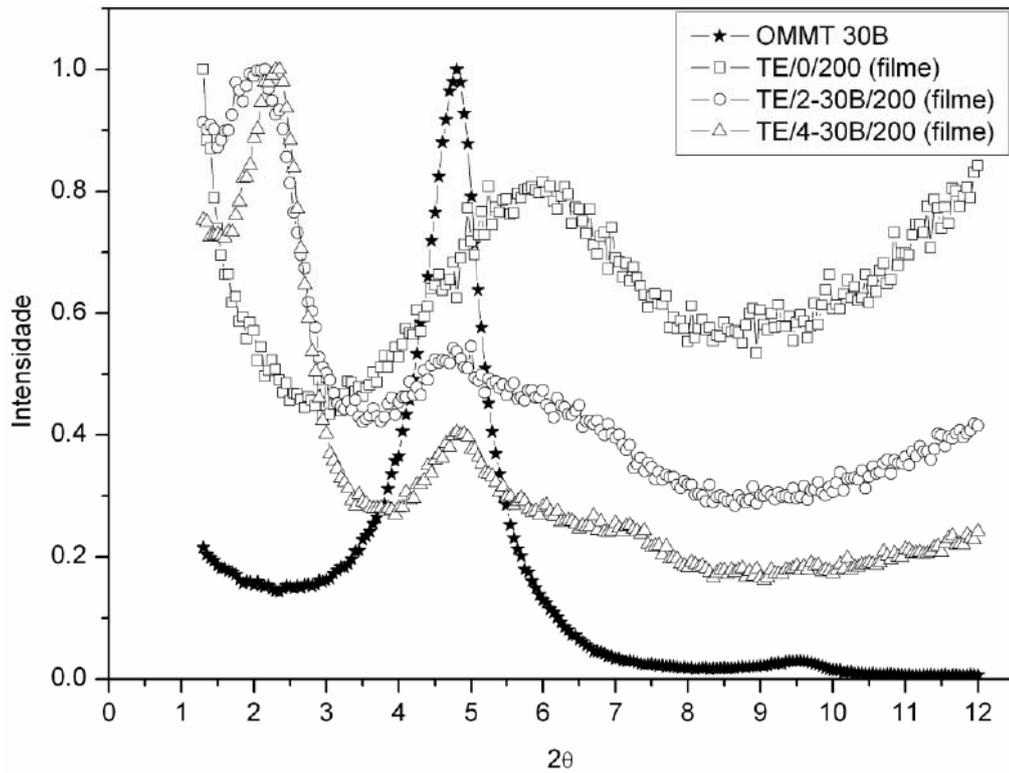


Figura 45 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da OMMT das tintas em pó base epóxi após a cura com diferentes teores de OMMT, processadas a 200 rpm.

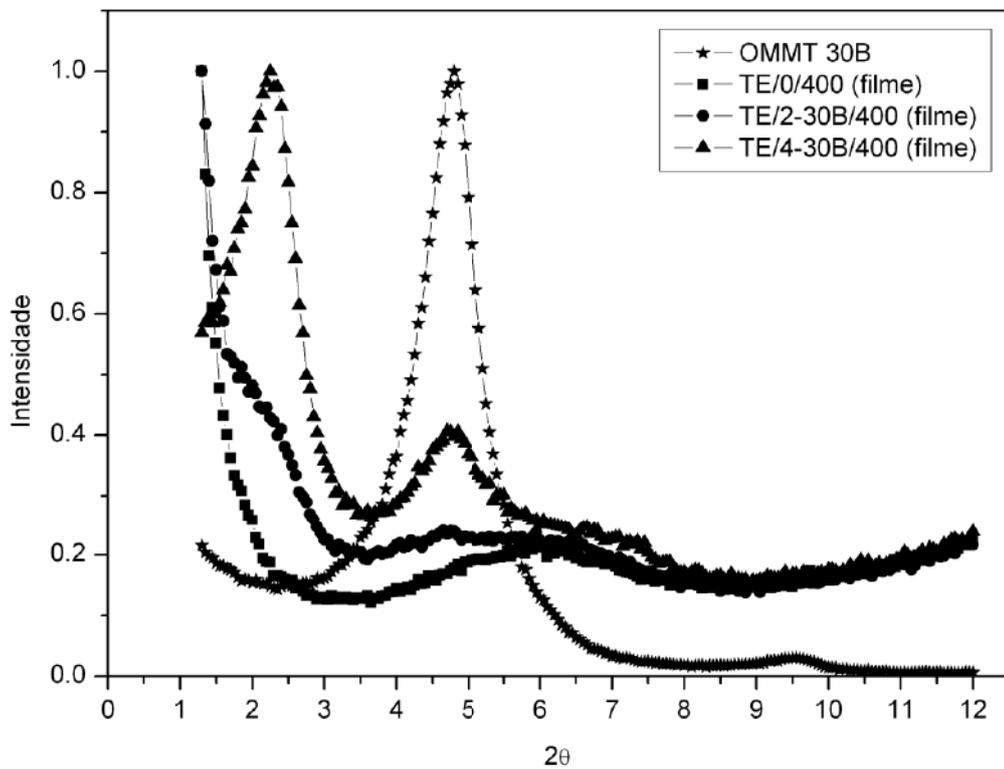


Figura 46 – Sobreposição dos difratogramas de raios-X da OMMT das tintas em pó base epóxi após a cura com diferentes teores de OMMT, processadas a 400 rpm.

Tabela 9 – Valores do espaçamento basal “ d_{001} ” calculados pela lei de Bragg das tintas em pó base epóxi após a cura com adição de diferentes teores de OMMT e com variação na velocidade de processamento (200 e 400 rpm.).

Amostra	2θ (°)	Distância d_{001} (nm)
MMT 30B	4,8	1,84
TE/0/200 (filme)	-	-
TE/2-30B/200 (filme)	2,15	4,11
	4,75	1,86
TE/4-30B/200 (filme)	2,3	3,84
	4,8	1,84
TE/0/400 (filme)	-	-
TE/2-30B/400 (filme)	< 1,65	> 5,35
	4,65	1,90
TE/4-30B/400 (filme)	2,25	3,93
	4,7	1,88

Tabela 10 – Valores aproximados de intercalação das tintas em pó base epóxi após a cura no interior das galerias da argila, conforme área dos picos característicos do espaçamento basal “ d_{001} ”.

Amostra	d_{001} 2θ (°)	Proporção de intercalação de resina epóxi no interior das galerias da OMMT (%)	Faixa de varredura 2θ (°)
MMT 30B	4,8	-	-
TE/0/200 (filme)	-	-	-
TE/2-30B/200 (filme)	2,15	57,5	1,5 – 3,6
TE/4-30B/200 (filme)	2,3	64,7	1,5 – 3,6
TE/0/400 (filme)	-	-	-
TE/2-30B/400 (filme)	< 1,65	-	-
TE/4-30B/400 (filme)	2,25	62,1	1,5 – 3,6

5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para visualizar a dispersão das partículas de carga na matriz polimérica e a estrutura morfológica das amostras curadas. Nas micrografias ilustradas nas Figuras 47 e 48 observam-se regiões claras, referentes à matriz epóxi e regiões escuras, associadas às partículas de montmorilonita incorporadas na matriz epóxi.

As imagens mostram elevada dispersão da argila na matriz polimérica, orientadas de forma randômica e não homogênea [22, 92], sendo este aspecto mais significativo para as amostras processadas a 400 rpm (Figuras 47e e 47f).

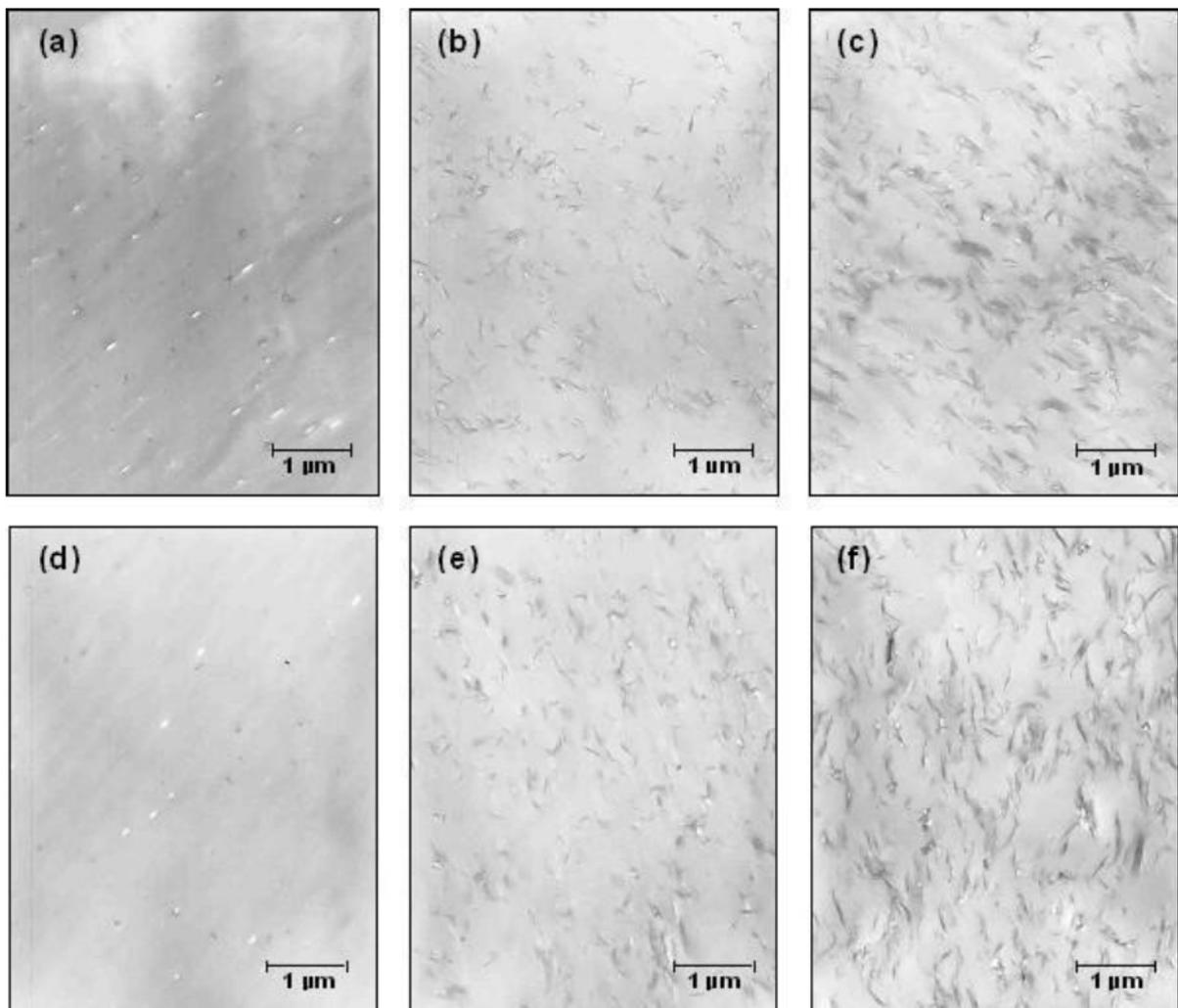


Figura 47 – Micrografias obtidas por TEM (10.0K) das tintas em pó base epóxi após a cura: (a) isenta de OMMT – 200 rpm; (b) 2 % OMMT - 200 rpm; (c) 4 % OMMT – 200 rpm; (d) isenta de OMMT – 400 rpm; (e) 2 % OMMT – 400 rpm; e (f) 4 % OMMT – 400 rpm.

Nanocompósitos com predominância de fase esfoliada, com intercalação da resina epóxi no interior das galerias da OMMT [17], são observados na Figuras 48, sendo este resultado mais evidente para a amostra com adição de 2 % de OMMT (p/p) e processada a 400 rpm (Figura 48e), corroborando com as análises de DRX das amostras após a cura, ao verificarmos elevada proporção de intercalação das moléculas de resina epóxi para o interior das galerias da OMMT.

Para as amostras processadas a 200 e 400 rpm, são observadas algumas estruturas ordenadas de OMMT em que não houve intercalação do polímero no interior das galerias da argila, tendendo à formação de aglomerados (tactóides) [17], conforme detalhes da Figura 48, também evidenciados nos picos cristalinos de menor intensidade presentes nos difratogramas de DRX das amostras curadas.

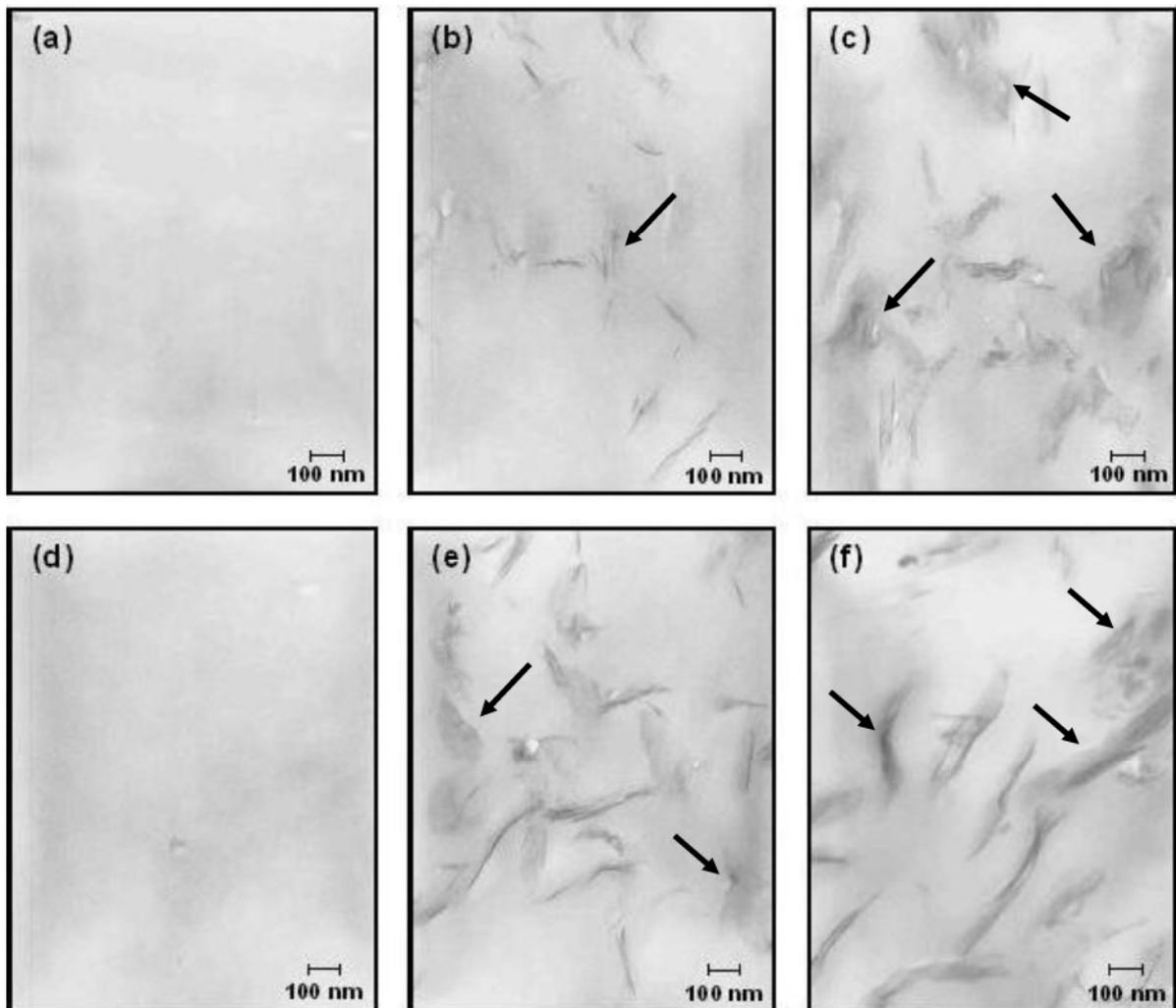


Figura 48 – Micrografias obtidas por TEM (50.0K) das tintas em pó base epóxi após a cura, e indicação das estruturas ordenadas da OMMT: (a) isenta de OMMT – 200 rpm; (b) 2 % OMMT - 200 rpm; (c) 4 % OMMT – 200 rpm; (d) isenta de OMMT – 400 rpm; (e) 2 % OMMT – 400 rpm; e (f) 4 % OMMT – 400 rpm.

5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A partir da análise de microscopia eletrônica de varredura, Figura 49, observa-se variações na morfologia da superfície fraturada das tintas em pó com adição de OMMT. Superfície relativamente lisa para as amostras sem carga, e superfície de textura rugosa para as amostras com carga, de forma semelhante aos resultados obtidos na literatura [4, 12, 17, 84, 92].

As amostras com OMMT apresentaram uma aumento da irregularidade da superfície fraturada e morfologia de placas, podendo estar associada à alta razão de aspecto da argila e à dispersão orientada de forma randômica da OMMT na matriz polimérica [22]. O aumento na concentração de OMMT na matriz polimérica pode gerar pontos de aglomeração, tendendo à propagação de fissuras quando submetidas forças de tração e tensões nestes locais, resultando na redução de propriedades mecânicas, tais como: tenacidade, impacto e flexibilidade [12, 17], originando a morfologia observada.

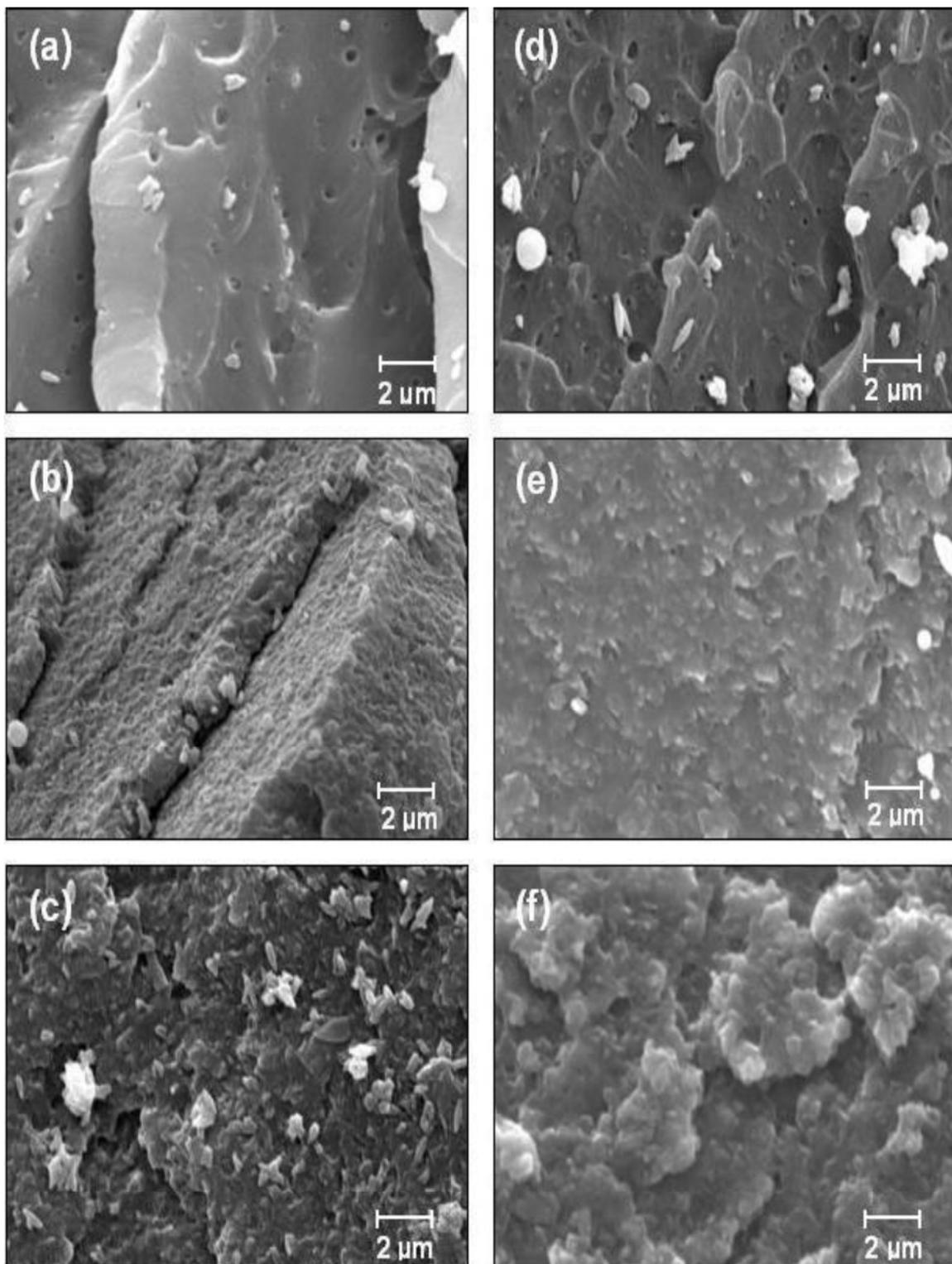


Figura 49 – Micrografias obtidas por MEV (5.0K) da superfície fraturada das tintas em pó base epóxi curadas, com diferentes velocidades de processamento e teor de OMMT: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.

5.7 Análises de Cura

5.7.1 Tempo de Gel

A análise qualitativa de tempo de gel das amostras de tinta em pó base resina epóxi na forma de pó tem seus tempos apresentados no gráfico da Figura 50. Observam-se tempos máximos de gel inferiores há 80 segundos, indicando que o tempo e a temperatura de cura utilizados no estudo (10 minutos a 200 °C) foram suficientes para uma cura completa do sistema, corroborando com os resultados de DSC. Segundo padrões industriais, o tempo de gel deve ser inferior a 300 segundos.

É possível verificar na Figura 50 que o aumento do teor de OMMT na formulação das tintas ocasiona o aumento no tempo de gel, indicando uma diminuição da reatividade do sistema, conforme observado nos termogramas de DSC.

O aumento na velocidade de processamento, de 200 para 400 rpm, resultou na redução do tempo de gel (Figura 50) para as amostras de tinta em pó base resina epóxi isentas de OMMT. Esta redução pode ser associada ao aumento do cisalhamento, ocasionando um possível início do processo de reticulação da tinta.

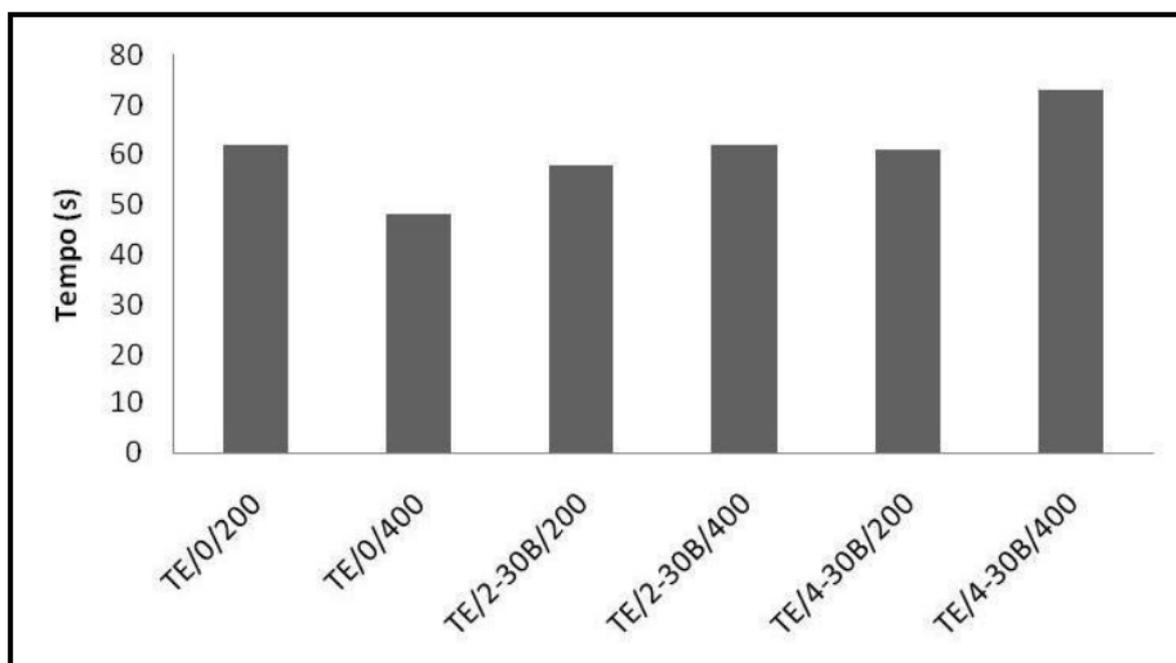


Figura 50 – Tempo de gel das amostras de tinta em pó base resina epóxi na forma de pó.

5.7.2 Etil Metil Cetona (MEK)

Os resultados do teste qualitativo de cura por MEK apresentaram tempo (10 minutos) e temperatura (200 °C) satisfatórios para a cura completa do sistema de ambas as tintas utilizadas, os quais não apresentaram resíduos de algodão aderidos ao filme aplicado em substrato metálico após os 60 segundos de teste.

5.8 Espessura Média dos Revestimentos

Os resultados da medida de espessura da camada dos revestimentos encontram-se na Tabela 11. Observa-se que há uma pequena variação na espessura da camada dos revestimentos entre as amostras. Estando estes resultados de acordo em relação ao controle da espessura média dos revestimentos, bem como apresentam significativa redução de custo, visto que a redução da quantidade de material depositado sobre o substrato metálico com o aumento da concentração de OMMT para ambas as velocidades de processamento.

Tabela 11 – Espessura da camada dos revestimentos das tintas em pó base resina epóxi aplicadas em substratos aço-carbono.

Amostra	Espessura Média (μm)	Desvio Padrão (μm)
TE/0/200	61,2	$\pm 6,3$
TE/2-30B/200	56,6	$\pm 3,6$
TE/4-30B/200	58,6	$\pm 3,9$
TE/0/400	60,2	$\pm 5,9$
TE/2-30B/400	56,4	$\pm 3,6$
TE/4-30B/400	56,4	$\pm 4,8$

5.9 Brilho

O aumento da concentração de OMMT na formulação da tinta em pó ocasionou redução do brilho, medido em unidades de brilho (U.B.), conforme

apresentado na Figura 51. O valor de brilho para as amostras isenta de OMMT e para as contendo 2 % (p/p) de OMMT ficaram acima do padrão industrial exigido para vernizes de alto brilho (100 U.B.). As amostras com 4 % (p/p) de MMT e processadas a 200 e 400 rpm, apresentaram valores de 60,9 e 57,9 U.B., respectivamente, sendo classificadas como vernizes semi-brilho que, segundo padrões industriais compreendem a faixa de 50 a 80 U.B.

A redução dos valores de brilho está associada à textura diferenciada observada a partir da análise de MEV. Esta textura rugosa da superfície é provocada pela alta quantidade de material intercalado na superfície do filme. Desta forma o teor de argila deve ser inferior a 4 % (p/p) a fim de não comprometer esta propriedade.

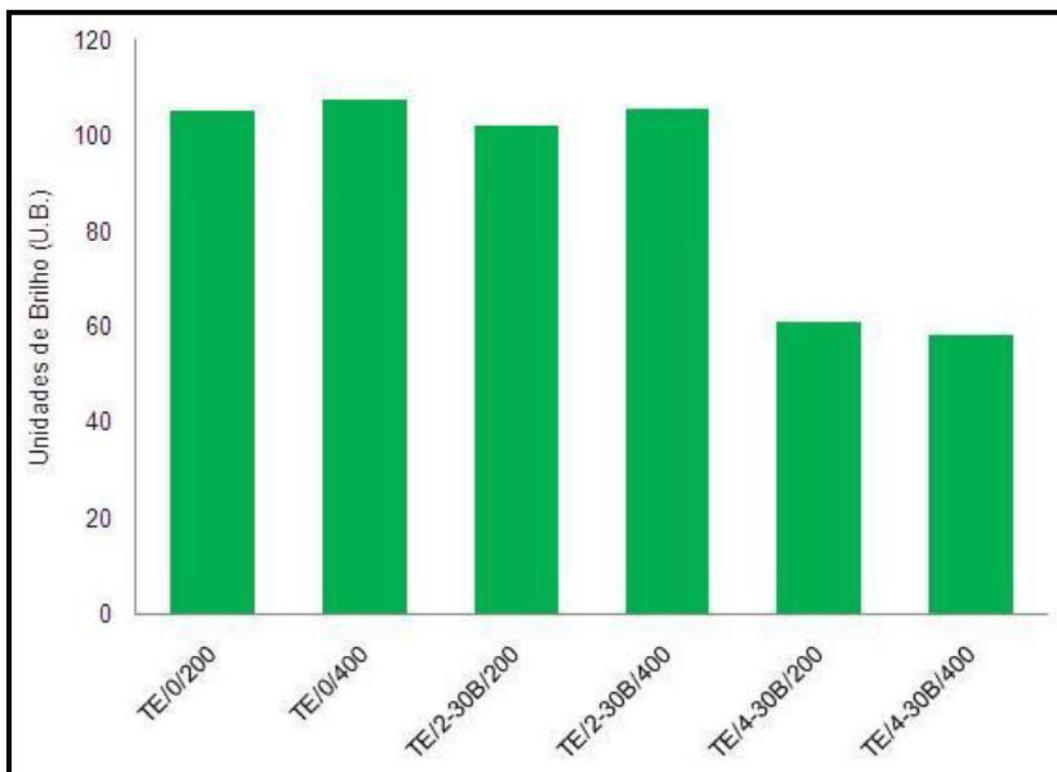


Figura 51 – Análise de brilho em unidades de brilho das tintas em pó base resina epóxi aplicadas em substrato aço-carbono.

5.10 Flexibilidade

Os resultados do ensaio de flexibilidade dos revestimentos orgânicos pelo método do mandril cônico das tintas em pó base epóxi com adição de 2 e 4 % de OMMT (p/p), processadas a 200 e a 400 rpm, aplicadas em substrato metálico, são apresentados na Figura 52.

Bons resultados foram obtidos para as amostras sem argila e para as com 2 % de OMMT (p/p), para ambas as velocidades de processamento. Já para as amostras com 4 % de OMMT (p/p) os revestimentos apresentaram falhas devido à maior quantidade de argila, a qual propicia a formação de aglomerados de OMMT, com pontos propícios a propagação de trincas, conforme observado no MEV. O aumento do teor de OMMT na formulação das tintas torna os revestimentos curados mais rígidos, associado à redução da mobilidade molecular causada pelas restrições impostas da intercalação das moléculas da resina epóxi no interior das galerias da OMMT. A fragilidade dos revestimentos pode ainda estar associada à rigidez característica da estrutura predominantemente esfoliada dos nanocompósitos [17], morfologia esta observada nos difratogramas de DRX das amostras curadas e corroborada nas micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão.

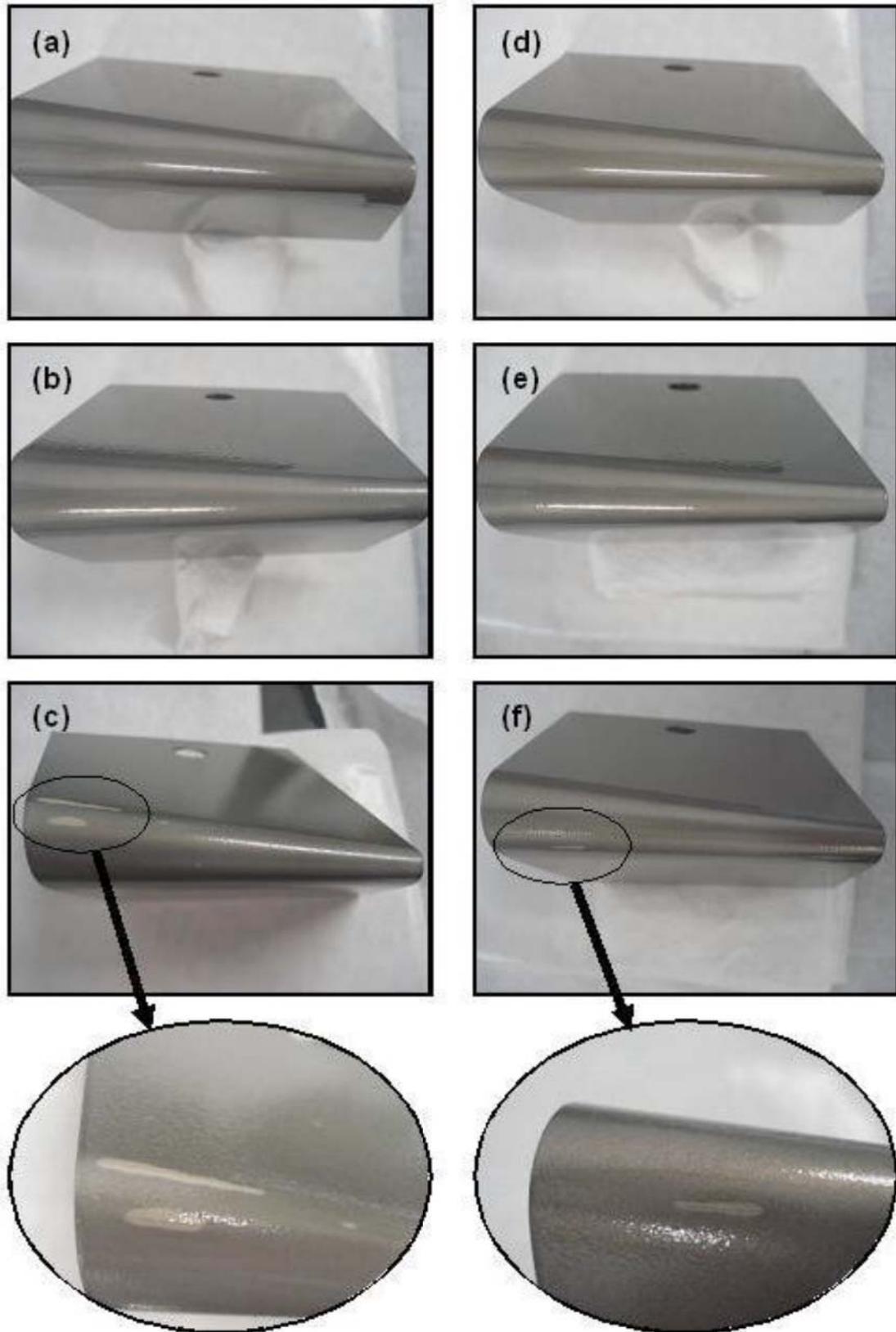


Figura 52 – Fotos do resultado da análise de flexibilidade por mandril cônico das tintas em pó base epóxi aplicadas em aço-carbono após a cura: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.

5.11 Impacto

O aspecto dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base epóxi isentas de argila e com adição de 2 e 4 % de OMMT (p/p), processadas a 200 e a 400 rpm, submetidos à análise da resistência de revestimentos orgânicos à deformação rápida (impacto) são apresentados na Figura 53.

Com base na análise visual das amostras pode-se constatar que as amostras sem adição de OMMT para ambas as velocidades de processamento apresentaram excelente resistência à deformação rápida.

As amostras TE/4-30B/200, TE/2-30B/400 e TE/4-30B/400 apresentaram baixa resistência à deformação por impacto, conforme fissuras e deslocamentos apresentados nas Figuras 53c, 53e e 53f. A menor resistência destas amostras pode estar associada a três fatores. O primeiro, devido à maior quantidade de material cerâmico disperso na matriz propiciando formação de aglomerados de OMMT, com pontos propícios para a fratura. O segundo, podendo ser associado ao aumento da rigidez do material, que é uma característica comum de nanocompósitos com estrutura morfológica esfoliada [17]. O terceiro estaria associado à redução da reatividade e a densidade de ligações cruzadas das tintas conforme observado nas análises de DSC ao verificar redução do calor de reação ($\Delta H_{\text{reação}}$) para estas amostras.

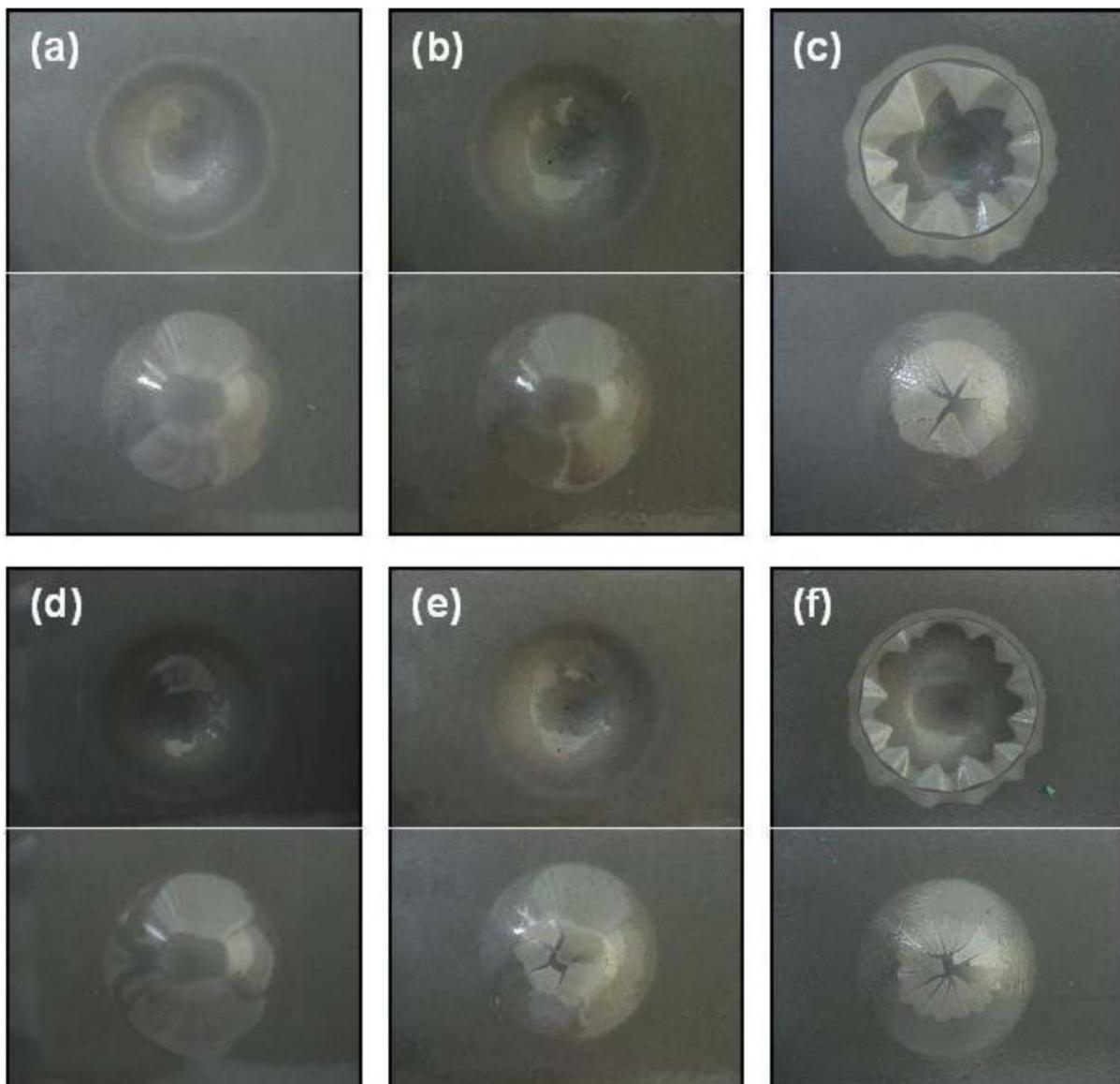


Figura 53 – Fotos do resultado da análise de resistência quanto à deformação rápida (impacto) das tintas em pó base epóxi após a cura e aplicadas em aço-carbono: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.

5.12 Aderência

O aspecto das amostras de tinta em pó nanoestruturada base epóxi após a cura e submetidas ao teste de aderência são apresentados na Figura 54. Os resultados do teste de aderência apresentados na Tabela 12, obtidos através da análise comparativa com a Figura 27, demonstram que para todas as amostras da tinta em pó nanoestruturada base epóxi constatou-se a inexistência de áreas deslocadas. Estes resultados evidenciam a formação de revestimentos com

elevada resistência mecânica quando relacionados à aderência, fator este de extrema importância quanto às propriedades anticorrosivas dos revestimentos. Resultados similares foram obtidos por Bargherzadeh e Mahdavi [24] ao utilizar teores de 0, 1, 3 e 5 % (p/p) de OMMT em resina líquida, e por Nematollahi *et al.* [93], ao adicionar teores de 1 e 3 % (p/p) de argila montmorilonita em formulações de tinta líquida base epóxi.

Segundo García *et al.* [94], as boas propriedades de adesão podem estar associadas às hidroxilas produzidas na reação de cura do material e pela possibilidade de estabelecer ligações de hidrogênio entre o revestimento e o substrato.

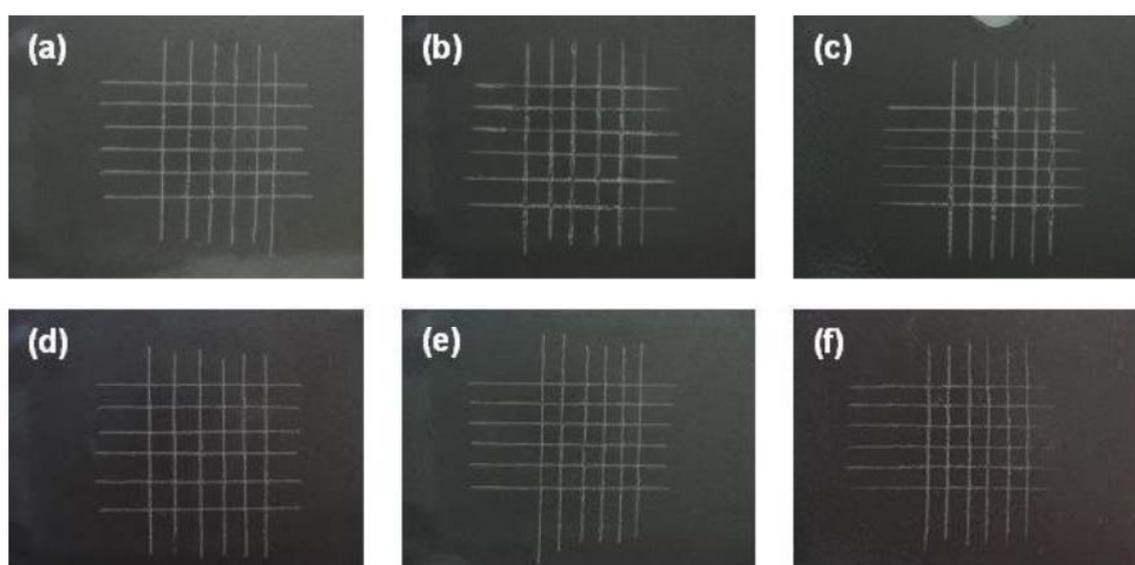


Figura 54 – Aspecto das amostras submetidas ao teste de aderência das tintas em pó base epóxi aplicadas em aço-carbono: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.

Tabela 12 – Resultado do teste de aderência das tintas em pó base epóxi aplicadas em aço-carbono e curadas.

Amostra	Classificação da Aderência	Área Removida (%)
TE/0/200	5B	0
TE/2-30B/200	5B	0
TE/4-30B/200	5B	0
TE/0/400	5B	0
TE/2-30B/400	5B	0
TE/4-30B/400	5B	0

A fim de verificar a eficiência da aderência dos revestimentos obtidos quando expostos à ambientes marítimos realizou-se o teste de aderência das amostras após a exposição à névoa salina. A Figura 55 mostra o aspecto das amostras submetidas ao teste de aderência após a exposição à névoa salina e a Tabela 13 apresenta os resultados do teste de aderência do filme ao substrato metálico após 504 horas de exposição ao ensaio de névoa salina.

Os resultados de aderência das amostras de tinta em pó com adição de OMMT após a cura, apresentados na Tabela 13, evidenciam em ambas as velocidades de processamento (200 e 400 rpm) não houve influência com o aumento do teor de OMMT, resultando em revestimentos com propriedades de aderência inferiores comparadas aos revestimentos analisados antes da exposição à névoa salina, podendo ser associado ao possível inchamento da película.

Após as 504 horas de exposição à névoa salina, os revestimentos processados a 200 rpm com adição de OMMT apresentaram menor área removida do que a amostra isenta de OMMT. Fato contrário, foi observado para as amostras processadas a 400 rpm, onde a ausência de OMMT proporcionou uma maior aderência do revestimento, com redução da área removida em comparação às amostras contendo OMMT.

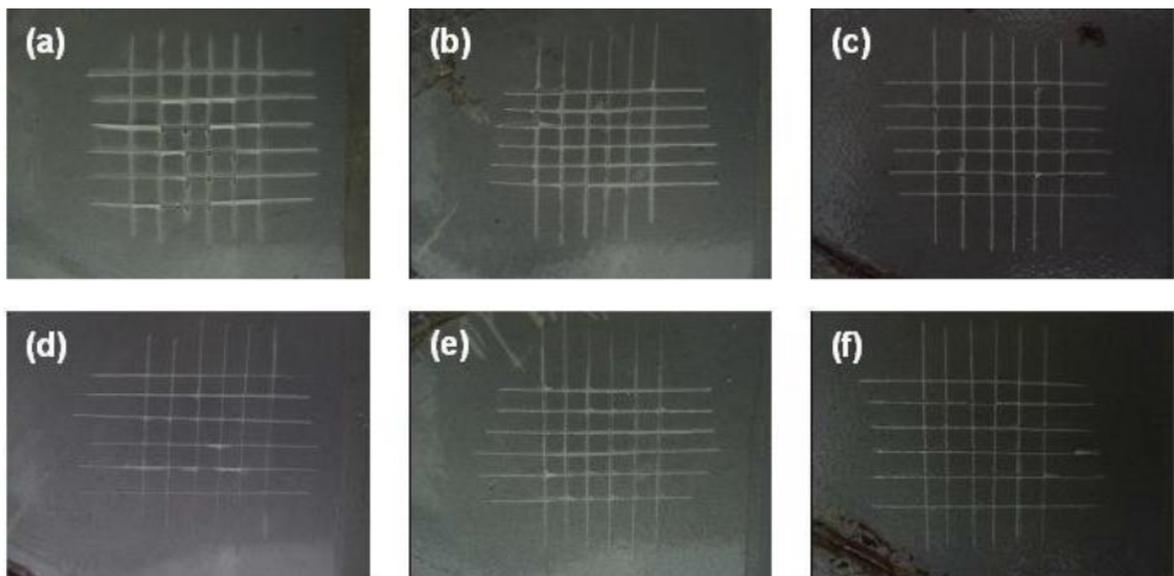


Figura 55 – Aspectos das regiões submetidas ao teste de aderência dos substratos revestidos tintas em pó nanoestruturadas base resina epóxi após 504 horas de exposição à névoa salina: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400, e (f) TE/4-30B/400.

Tabela 13 – Resultado do teste de aderência das tintas em pó nanoestruturadas base epóxi aplicadas em aço-carbono após 504 horas de exposição ao ensaio de névoa salina.

Amostra	Classificação da Aderência	Área Removida (%)
TE/0/200	3B	5 – 15
TE/2-30B/200	4B	0 – 5
TE/4-30B/200	4B	0 – 5
TE/0/400	5B	0
TE/2-30B/400	4B	0 – 5
TE/4-30B/400	4B	0 – 5

5.13 Névoa Salina

O ensaio de névoa salina foi usado para avaliar o desempenho de proteção à corrosão dos revestimentos da tinta em pó base epóxi com e sem adição de OMMT. A Figura 56 apresenta o aspecto das amostras após 504 horas de exposição ao ensaio de névoa salina, mostrando a presença de produtos de corrosão próximos à incisão. Não foi constatada a incidência de bolhas ou pontos de corrosão em outras regiões da superfície, exceto para a amostra TE/4-30B/200, a qual apresentou pontos de empolamento de baixo grau, conforme detalhes da Figura 56c.

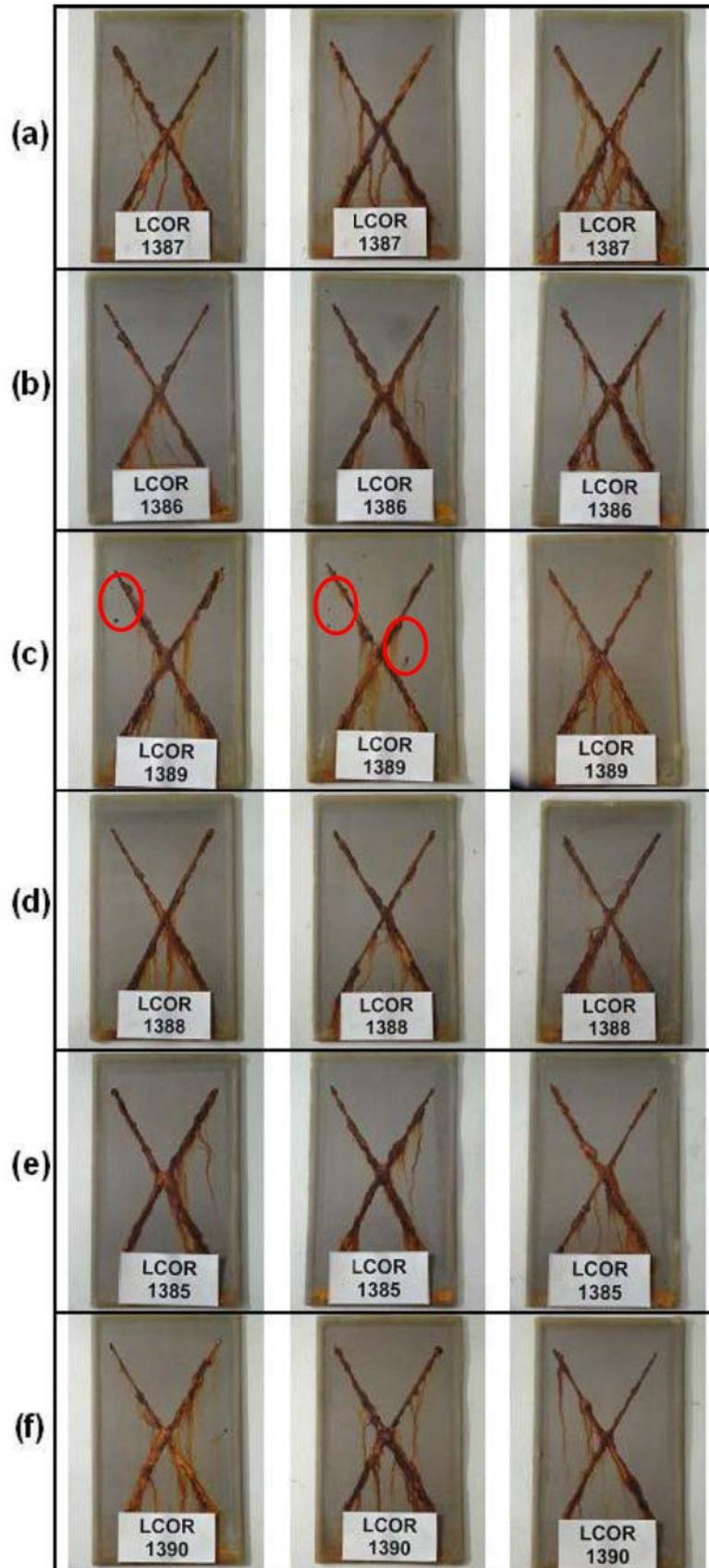


Figura 56 – Aspecto das amostras dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi após 504 horas de exposição ao ensaio de névoa salina: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400 e (f) TE/4-30B/400.

O aumento do teor de MMT na formulação da tinta em pó base epóxi para ambas as velocidades de processamento (200 e 400 rpm) resultou em uma pequena melhora na aderência dos revestimentos expostos à névoa salina. Os revestimentos contendo 4 % (p/p) de OMMT processados a 200 e a 400 rpm apresentaram leve redução das medidas de migração subcutânea próximas a 4 e 10 %, com redução de 0,1 e 0,2 mm do deslocamento máximo, respectivamente, em comparação com as amostras sem adição de OMMT, conforme Figura 57 e dados da Tabela 14.

Os resultados obtidos da análise de migração subcutânea estão de acordo com a literatura [24], os quais indicam que o aumento da concentração de argila tende a uma redução da degradação e da densidade de bolhas. O aumento da resistência à corrosão está associado à natureza, forma e tamanho da carga. Segundo Nematollahi *et al.* [93] a argila em nanocompósitos esfoliados pode agir preenchendo vazios, fendas e orifícios do revestimento e do substrato, melhorando a aderência do revestimento com o aço-carbono, propriedade fundamental para revestimentos anticorrosivos.

Verificou-se um maior deslocamento das amostras de tinta em pó com 2 % (p/p) de OMMT processadas a 200 e a 400 rpm (Tabela 14), podendo estar associado à menor quantidade de carga inorgânica, diminuindo a irregularidade superficial (mudança na textura) conforme observado pela análise de MEV, o que reduz a área de contato do revestimento com o substrato, podendo ocasionar o surgimento de locais frágeis de menor adesão. Estas imperfeições favorecem a penetração do eletrólito (H_2O e íon Cl^-), ocasionando a aceleração do processo corrosivo e, conseqüentemente, o deslocamento do revestimento em regiões próximas ao defeito mecânico produzido intencionalmente (incisão).

Segundo Bagherzadeh e Mahdavi [24], este elevado deslocamento observado para as amostras com 2 % (p/p) de OMMT, devido à permeabilidade da água na incisão, pode ter ocorrido pelo inchamento da película, justificativa comum para compostos com baixa concentração de carga.

O aumento da velocidade de processamento resultou numa leve melhoria nas propriedades anticorrosivas, conforme valores de deslocamento apresentado na Tabela 14, devido à melhor aderência causada pelo aumento da área superficial, associado à melhor distribuição da carga na matriz.

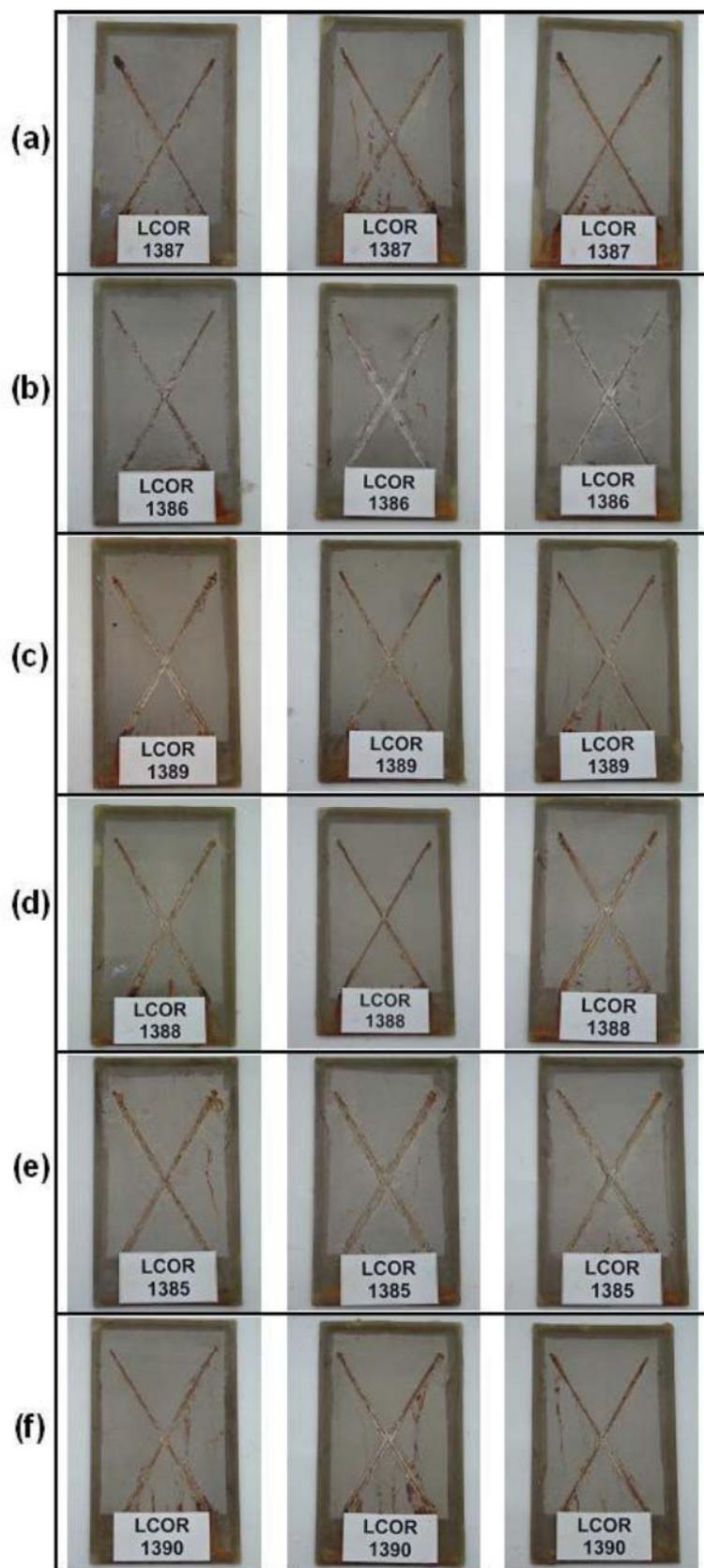


Figura 57 – Aspecto da incisão nos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi depois do deslocamento – visualização da migração subcutânea: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400 e (f) TE/4-30B/400.

Tabela 14 – Medidas de deslocamento mínimo e máximo dos revestimentos de tinta em pó base epóxi após 504 horas de exposição à névoa salina.

Amostra	Deslocamento Mínimo (mm)	Deslocamento Máximo (mm)
TE/0/200	0,00	2,65
TE/2-30B/200	0,98	4,97
TE/4-30B/200	0,00	2,55
TE/0/400	0,00	1,80
TE/2-30B/400	1,19	2,18
TE/4-30B/400	0,00	1,62

5.14 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As amostras de tinta em pó base epóxi com adição de OMMT em sua formulação, para ambas as velocidades de processamento, aplicadas em aço-carbono AISI 1010 após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl (p/p), apresentam melhores propriedades de barreira em comparação com as amostras sem adição de OMMT, pois possuem comportamentos próximos a de um capacitor ideal, evidenciado pela formação de curvas quase retilíneas próximas ao eixo Z_{imag} . (Z'') [80], conforme observado nos diagramas de Nyquist ilustrados nas Figuras 58 e 59. Este comportamento é associado ao aumento da tortuosidade pela presença dos silicatos lamelares dispersos na matriz polimérica, dificultando a difusão de moléculas de gases e líquidos [3].

As amostras isentas de OMMT (Figuras 58a e 59a) com o aumento do tempo de exposição em meio corrosivo apresentaram degradação mais significativa do que as amostras contendo MMT em suas formulações. A evolução da degradação dos revestimentos pode ser acompanhado pela diminuição nos valores de impedância apresentado nos diagramas de Nyquist, devido ao início do processo corrosivo, ocasionado pela absorção de água e penetração dos íons Cl^- [80].

Conforme observado nas Figuras 58b, 58c, 59b e 59c, as amostras com teores de 2 % de OMMT (p/p) apresentaram propriedades de barreira superiores as amostras com 4 % de OMMT (p/p), para ambas as velocidades de processamento, devido à fragilidade das amostras com 4 % de OMMT (p/p) observadas pelos

ensaios mecânicos (flexibilidade e impacto). O aumento da concentração de argila pode gerar a formação de estruturas ordenadas da OMMT (tactóides) sem que ocorra a penetração das moléculas da resina epóxi no interior das galerias do silicato lamelar podendo atuar como defeitos no filme, com locais propícios a penetração do eletrólito.

Segundo Suegama *et al.* [95], o eletrólito penetra até o substrato por meio de pequenos defeitos, tais como microfissuras, propiciando a corrosão na interface metal/revestimento.

As amostras processadas a 400 rpm apresentaram resultados levemente melhores de EIE em comparação com as processadas a 200 rpm. Este resultado pode ser atribuído ao efeito barreira gerado pela melhor dispersão da argila aumentando as propriedades de proteção superficial.

De maneira geral os revestimentos das tintas em pó base epóxi para ambas as velocidades de processamento não apresentaram penetração do eletrólito em altas frequências, ao observar a inexistência de arcos capacitivos o que indicaria um possível início de processo corrosivo, conforme detalhe apresentado nos diagramas de Nyquist ilustrados nas Figuras 58 e 59.

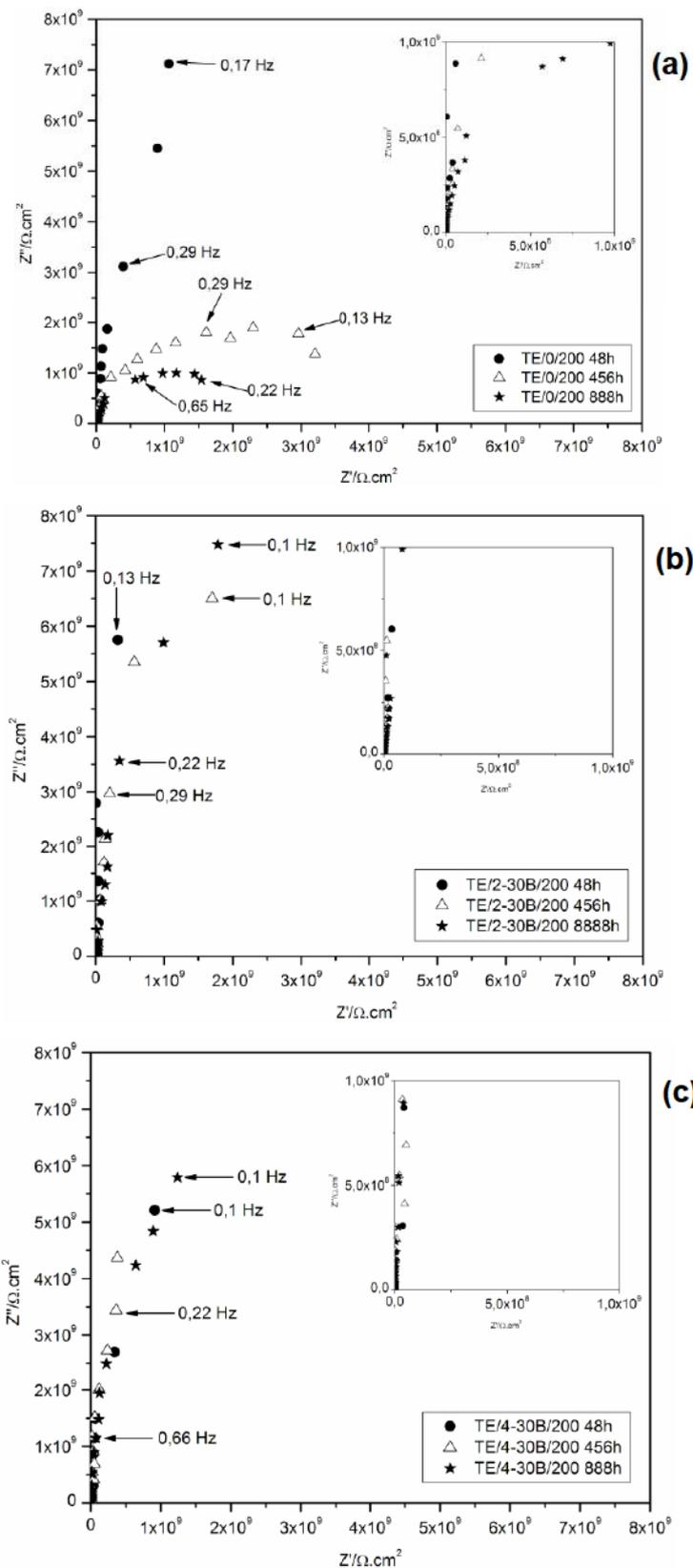


Figura 58 – Diagramas de Nyquist das amostras de tinta em pó base resina epóxi (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200 e (c) TE/4-30B/200, aplicadas em substratos de aço-carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.

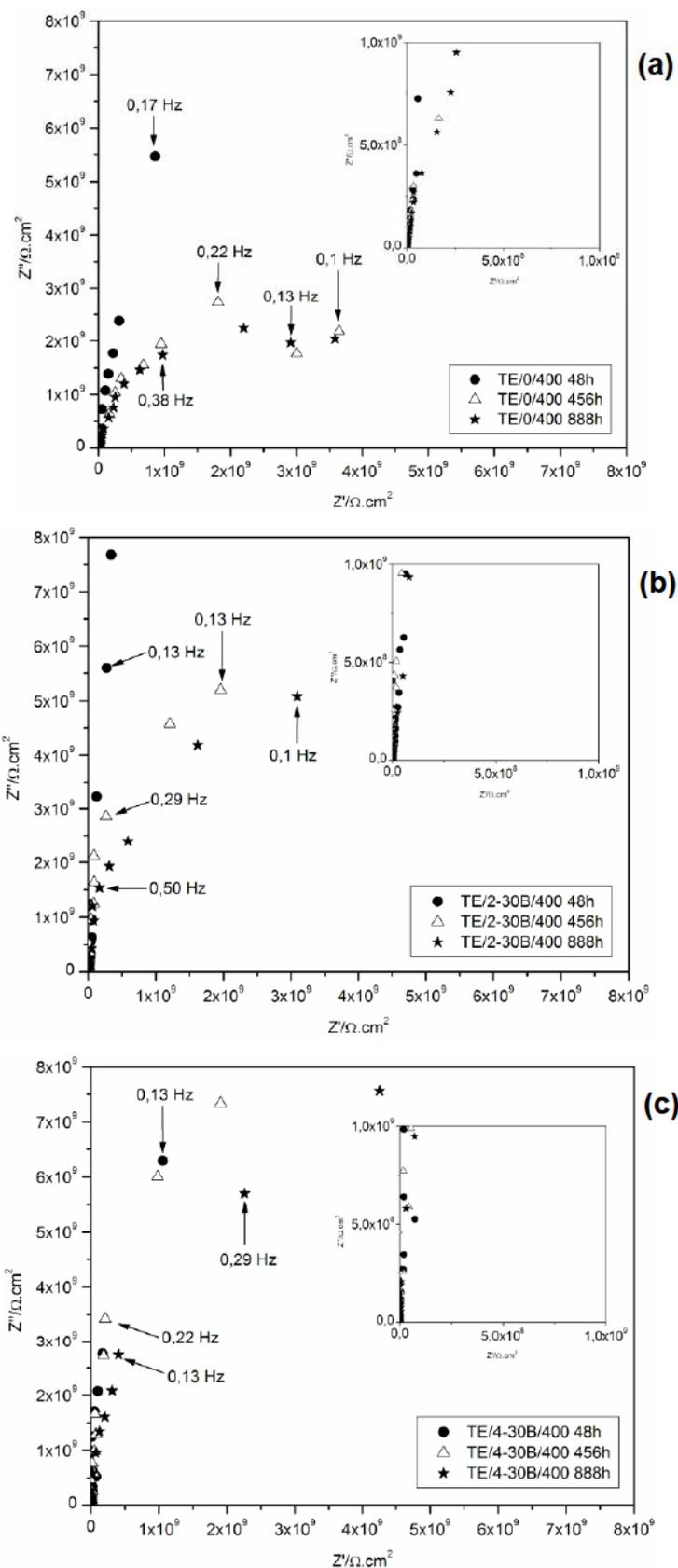


Figura 59 – Diagramas de Nyquist das amostras de tinta em pó base resina epóxi (a) TE/0/400, (b) TE/2-30B/400 e (c) TE/4-30B/400, aplicadas em substratos de aço-carbono após diferentes tempos de imersão em solução de 3,5 % de NaCl.

5.15 Microscopia Óptica (MO)

As imagens obtidas da análise de microscopia óptica, com baixa magnificação (50x), das regiões submetidas ao ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica dos substratos de aço-carbono revestidos com as tintas em pó base epóxi, processadas a 200 e 400 rpm são mostradas na Figura 60.

Observa-se nas imagens de MO a inexistência de locais defeituosos (fissuras) no filme, o que poderia acarretar na redução nas propriedades anticorrosivas do filme, contribuindo para os bons resultados obtidos no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, nas quais o filme apresenta-se com elevada resistividade.

As imagens de MO das regiões dos substratos não submetidos ao ensaio de EIE apresentaram-se semelhantes às imagens da Figura 60, justificando assim a ausência destas no trabalho.

O aumento da concentração de OMMT influencia no tamanho médio dos aglomerados de argila, apresentando uma textura irregular do revestimento, conforme observado nas Figuras 60c e 60f, corroborando com os resultados obtidos na análise de MEV. Resultado similar foi observado por Renade *et al.* [96] ao adicionar teores de 1 e 2,5 % de OMMT (p/p) em matriz de poliamida-imida. A variação da textura superficial compromete as propriedades estéticas do material, conforme observado na análise de brilho, em que há diminuição nos valores de brilho das tintas em pó base epóxi com a adição de 4 % de OMMT (p/p), para ambas as velocidades de processamento.

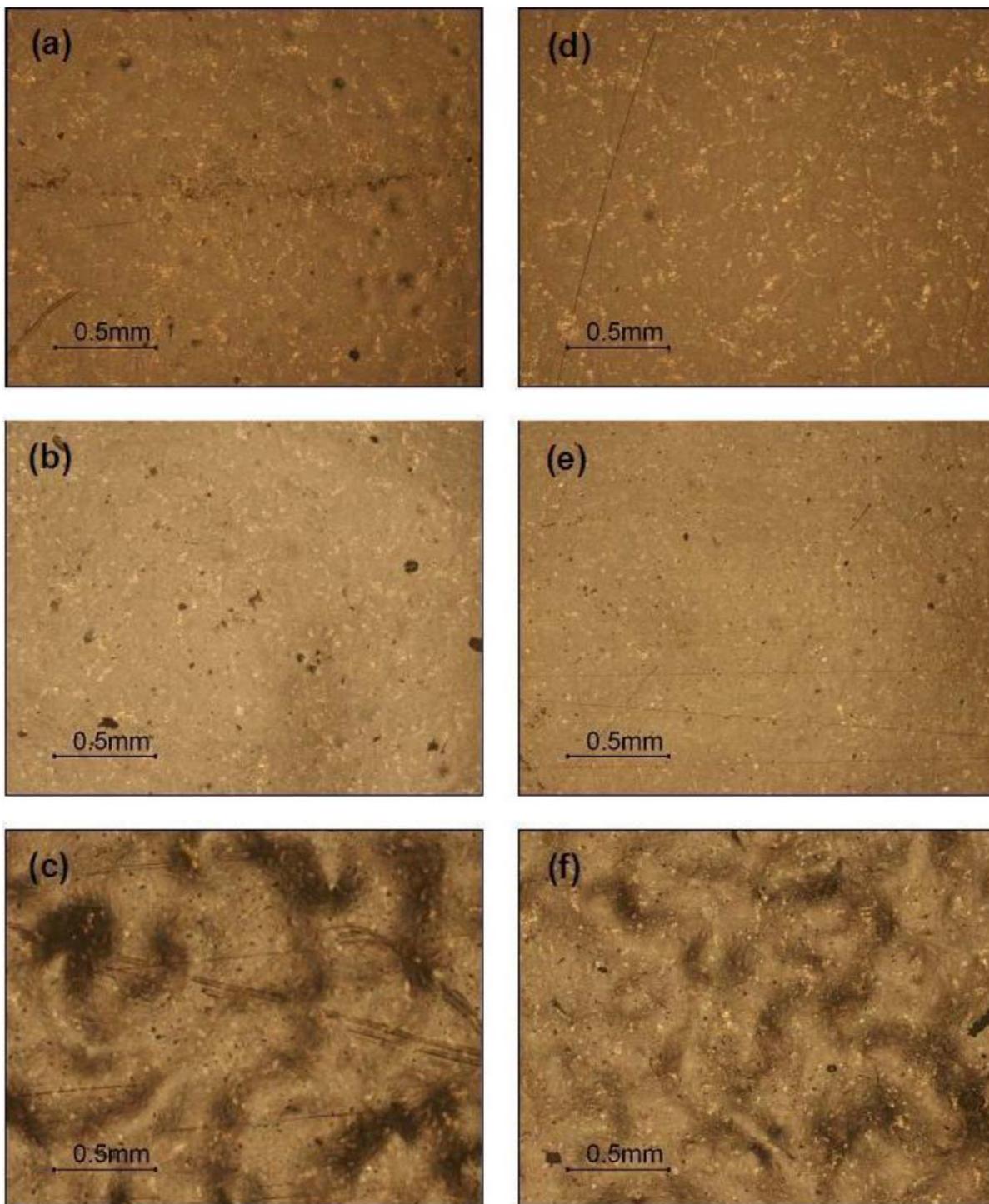


Figura 60 – Micrografias obtidas por MO das regiões submetidas ao ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica dos substratos metálicos revestidos com as tintas em pó base resina epóxi: (a) TE/0/200, (b) TE/2-30B/200, (c) TE/4-30B/200, (d) TE/0/400, (e) TE/2-30B/400 e (f) TE/4-30B/400.

6 CONCLUSÕES

A fim de avaliar a influência da adição de montmorilonita organofílica (OMMT Cloisite® 30B) nas propriedades da tinta em pó base resina epóxi foram desenvolvidos nanocompósitos poliméricos no estado fundido, tendo como variáveis os teores de 2 e 4 % de OMMT (p/p) e as velocidades de processamento de 200 e 400 rpm. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- O aumento na velocidade de processamento resultou em:
 - Melhor dispersão da carga na matriz polimérica, evidenciado pela redução da reatividade das tintas, observada nos termogramas de DSC ao verificar a redução do ΔH de reação, e corroborado pelas micrografias de MET;
 - Revestimentos com melhores propriedades anticorrosivas, devido à distribuição homogênea da carga na matriz, conforme observado nos ensaios de exposição à névoa salina e de EIE.

- A incorporação de partículas de OMMT acarretou na formação de:
 - Nanocompósitos epóxi/OMMT aplicados a tinta em pó com predominância de fase esfoliada conforme observado nas análises de MET e DRX (proporção de intercalação das moléculas da resina epóxi no interior da galeria da OMMT superior a 57 %).
 - Revestimentos com melhores propriedades anticorrosivas quando comparadas com as tintas convencionais de acordo com os resultados obtidos nos ensaios de exposição à névoa salina e EIE.

- O aumento da concentração de OMMT nas formulações da tinta em pó apresentou:
 - Revestimentos orgânicos com melhores propriedades térmicas, aumento da temperatura máxima de degradação, devido ao efeito barreira conferido pela argila e associado à boa dispersão e a forte interação da MMT com a matriz epóxi;

- Influência na reatividade das tintas, resultando em revestimentos orgânicos com menor calor de reação (ΔH de reação) e maiores temperaturas de transição vítrea (T_g) e de reticulação ($T_{\text{reticulação}}$).
 - Redução das propriedades mecânicas (flexibilidade e impacto) devido à maior concentração de material cerâmico tendendo a formação de locais propícios a propagação de trincas.
 - Aumento da irregularidade da superfície fraturada, observado nas micrografias de MEV.
 - Alteração na textura superficial, observado nas análises de MO e de brilho.
- Os filmes obtidos com 2 % de argila (p/p) obtiveram melhores propriedades de resistência ao impacto, resistência a flexibilidade e de brilho. Desta forma os revestimentos com 2 % de OMMT (p/p) podem ser utilizados em aplicações onde as propriedades mecânicas e estéticas são importantes.
 - Os filmes obtidos com 4 % de OMMT (p/p), devido ao efeito barreira dos silicatos lamelares, obtiveram melhores propriedades térmicas e anticorrosivas, conforme observado nas análises de TGA e de exposição à névoa salina, respectivamente. Desta forma os revestimentos com 4 % de argila (p/p) são recomendados para aplicações onde as propriedades térmicas e anticorrosivas são importantes.
 - Melhores resultados foram observados para as amostras processadas a 400 rpm, devido à melhor dispersão da carga na matriz polimérica, associada ao aumento do cisalhamento.

Os resultados obtidos desta investigação evidenciam um potencial tecnológico e científico da utilização de nanocompósitos em tinta em pó base epóxi.

7 REFERÊNCIAS

1. DE CAMARGO, M. **Resinas Poliésteres Carboxifuncionais para Tinta em Pó: Caracterização e Estudo Cinético da Reação de Cura**. Porto Alegre, 2002, 70p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.
2. SZEWKIES, F. D. **Influência da Variação do Tempo e da Temperatura na Cura de Tintas: Tintas Pó Epóxi e Tinta Líquida Acrílico-Epóxi. Análise da Dureza e da Energia de Conversão**. Joinville, 2003, 120p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da UDESC.
3. HANG, T. T. X.; TRUC, T. A.; NAM, T. H.; OANH, V. K.; JORCIN, J. B.; PÉBÈRE, N. Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay. **Surface & Coatings Technology**, v.201, p.7408-7415, 2007.
4. TRUC, T. A.; HANG, T. T. X.; OANH, V. K.; DANTRAS, E.; LACABANNE, C.; OQUAB, D.; PÉBÈRE, N. Incorporation of an indole-3 butyric acid modified clay in epoxy resin for corrosion protection of carbon steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p.4945-4951, 2008.
5. ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de Matriz Polimérica: Estratégias de Síntese de Materiais Híbridos. **Química Nova**, v.27, nº5, p.798-806, 2004.
6. ARAÚJO, E. M.; KOJUCH, L. R.; BARBOSA, R.; NÓBREGA, K. C.; DE MELLO, T. J. A. Influência das Condições de Processamento em Nanocompósitos de PE/Argila Organofílica. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.3.3, p.20-28, 2008. Disponível em: <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em 10 de julho de 2009.
7. BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MELO, T. J. A. Efeitos de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.1.1, p.50-57, 2006. Disponível em: <http://www.dema.ufcg.edu.br/revista>. Acesso em 10 de julho de 2009.
8. DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R. Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de Polipropileno e Montmorilonita Organofílica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, nº2, p.136-140, 2006.
9. BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; DE MELLO, J. A.; ITO, E. N. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos de Polietileno. Parte2: Comportamento de Inflamabilidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.17, nº2º, p.104-112, 2007.

10. BARBOSA, R.; ARAÚJO, E. M.; MAIA, L. F.; PEREIRA, O. D.; DE MELO, T. J. A.; ITO, E. N. Morfologia de Nanocompósitos de Polietileno e Poliamida-6 Contendo Argila Nacional. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, nº3, p.246-251, 2006.
11. CHEN, C.; KHOBAID, M.; CURLISS, D. Epoxy layered-silicate nanocomposites. **Progress in Organic Coatings**, v.47, p.376-383, 2003.
12. HUSSAIN, F.; CHEN, J.; HOJJATI, M. Epoxy-silicate nanocomposites: Cure monitoring and characterization. **Materials Science and Engineering A**, v.445-446, p.467-476, 2007.
13. PAUL, D. R.; ROBESON, L. M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. **Polymer**, v.49, p.3187-3204, 2008.
14. SALAHUDDIN, N.; MOET, A.; HILTNER, A.; BAER, E. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite. **European Polymer Journal**, v.38, p.1477-1482, 2002.
15. CARRASCO, F.; PAGÈS, P. Thermal degradation and stability of epoxy nanocomposites: Influence of montmorillonite content and cure temperature. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.1000-1007, 2008.
16. JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A. Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos: Preparação e Algumas Aplicações. **Química Nova**, v.28, nº2, p.281-288, 2005.
17. AKBARI, B.; BAGHERI, R. Deformation mechanism of epoxy/clay nanocomposite. **European Polymer Journal**, v.43, p.782-788, 2007.
18. SOUZA, M. A.; PESSAN, L. A.; RODOLFO JR, A. Nanocompósitos de Poli(Cloreto de Vinila)(PVC)/Argilas Organofílicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, nº4, p.257-262, 2006.
19. YEH, J. -M.; CHANG, K. -C. Polymer/layered silicate nanocomposite anticorrosive coatings. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.14, p.275-291, 2008.
20. CHANG, K. -C.; CHEN, S. -T.; LIN, H. -F.; LIN, C. -Y.; HUANG, H. -H.; YEH, J. -M.; YU, Y. -H. Effect of clay on the corrosion protection efficiency of PMMA/Na⁺-MMT clay nanocomposite coatings evaluated by electrochemical measurements. **European Polymer Journal**, v.44, p.13-23, 2008.
21. DAI, C. -F.; LI, P. -R.; YEH, J. -M. Comparative studies for the effect of intercalating agent on the physical properties of epoxy resin-clay based nanocomposite materials. **European Polymer Journal**, v.44, p.2439-2447, 2008.
22. SUN, L.; BOO, W. -J.; CLEARFIELD, A.; SUE, H. -J.; PHAM, H. Q. Barrier properties of model epoxy nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v.318, p.129-136, 2008.

23. KOWALCZYK, K.; SPYCHAJ, T. Epoxy coatings with modified montmorillonites. **Progress in Organic Coatings**, v.63, p.425-429, 2008.
24. BAGHERZADEH, M. R.; MAHDAVI, F. Preparation of epoxy-clay nanocomposite an investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating. **Progress in Organic Coatings**, v.60, p.117-120, 2007.
25. ZAINUDDIN, S.; HOSUR, M. V.; ZHOU, Y.; KUMAR, A.; JEELANI, S. Durability studies of montmorillonite clay filled epoxy composites under different environmental conditions. **Materials Science an Engineering A**, v.507, p.117-123, 2009.
26. MICCICHÈ, F.; FISCHER, H.; VARLEY, R.; ZWAAG, S. V. D. Moisture induced crack filling in barrier coatings containing montmorillonite as an expandable phase. **Surface & Coatings Technology**, v. 202, p.3346-3353, 2008.
27. DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; DE MORAIS, P. C. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplo de aplicações**. Artliber Editora, São Paulo, 2006, p.13-25.
28. SOCIEDADE BRASILEIRA DE FÍSICA. Boletim 008/2004 – Texto informativo sobre nanotecnologia. Disponível em: <http://www.sbfisica.org.br>. Acesso em 01 novembro de 2007.
29. ALVES, O. L. Nanotecnologia, nanociência e nanomateriais: quando a distância entre presente e futuro não é apenas questão de tempo. **Parcerias Estratégicas**, nº18, p.23-40, 2004.
30. COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas – uma revisão. **Química Nova**, v.30, nº5, p.1282-1294, 2007.
31. BRASKEM. Nanocompósitos Poliméricos – Novos Mercados para a Indústria do Plástico. Disponível em <http://www.braskem.com.br>. Acesso em 22 de janeiro de 2010.
32. PLUART, L. L.; DUCHET, J.; SAUTEREAU, H. Epoxy/montmorillonite nanocomposites: influence of organophilic treatment on reactivity, morphology and fracture properties. **Polymer**, v.46, p.12267-12278, 2005.
33. ARAÚJO, E. M.; DE MELO, T. J. A.; DE OLIVEIRA, A. D.; ARAÚJO, H. L. D.; ARAÚJO, K. D.; BARBOSA, R. Preparação de Argilas Organofílicas e Desenvolvimento de Nanocompósitos com Matrizes Poliméricas de Polietileno de Nylon 6. Parte 1: Comportamento Mecânico. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, nº4, p.38-45, 2006.
34. PIRES, G.; PEREIRA, D. S.; DIAS FILHO, N. L.; VECCHIA, G. D. Caracterização Físico-Química e Mecânica do Sistema Éster de Silsexquioxano/Resina Epóxi Dgeba/Dietilenotriamina. **Revista Matéria**, v.10, nº2, p.317-330, 2005. Disponível em: <http://www.materia.coppe.ufri.br/sarra/artigos/artigo10666>. Acesso em 27 de agosto de 2009.

35. GU, A.; LIANG, G. Thermal degradation behaviour and kinetic analysis of epoxy/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.80, p.383-391, 2003.
36. ZHANG, W.; CHEN, D.; ZHAO, Q.; FANG, Y. Effects of different kinds of clay and different vinyl acetate content on the morphology and properties of EVA/clay nanocomposites. **Polymer**, v.44, p.7953-7961, 2003.
37. CALLISTER JR., W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2002, p.358-386.
38. RANGEL, S. A. **Nanocompósitos baseados no sistema epoxídico DEGEBA/DETA modificado com uma resina epoxídica de silsesquioxano**. Ilha Solteira, 2006, 70p. Dissertação – Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Estadual Paulista.
39. FAZENDA, J. M. R. et al. **Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia**. ABRAFATI, 2ª ed., São Paulo, 1995, p.1079-1171.
40. COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v.30, nº1, p.146-152, 2007.
41. DE PAIVA, L. B.; 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, 2008.
42. GONELLA, L. B. **Nanocompósitos de Poliamida 6 com Montmorilonitas e Xisto**. Porto Alegre, 2007, 161p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da UFRGS.
43. SUGAMA, T. Polyphenylenesulfid/montmorillonite clay nanocomposite coatings: Their efficacy in protecting steel against corrosion. **Materials Letters**, v.60, p.2700-2706, 2006.
44. CHOUDALAKIS, G.; GOTSIS, A. D. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. **European Polymer Journal**, v.45, p.967-984, 2009.
45. BUTZLOFF, P.; D'SOUZA, N. A.; GOLDEN, T. D.; GARRETI, D. Epoxy + Montmorillonite Nanocomposite: Effect of Composition on Reaction Kinetics. **Polymer Engineering and Science**, v.41, nº10, p.1794-1802, 2001.
46. SALAHUDDIN, N. A. Layered silicate/epoxy nanocomposites: synthesis, characterization and properties. **Polymers for Advanced Technologies**, v.15, p.251-259, 2004.
47. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE TINTA (ABRAFATI). Disponível em: www.abrafati.com.br. Acesso em 13 de janeiro de 2010.
48. SITIVESP; ABRAFATI; ABITIM; FIESP; CETESB, **Guia Técnico Ambiental Tintas e Vernizes – Série P+L**, São Paulo, 2008, 70p.

49. FAZANO, C. A. T. V. **Tintas – Métodos de controle de pinturas e superfícies.** HEMUS, 1ª ed., São Paulo, 1987, p.47-79.
50. GNECCO, C.; MARIANO, R.; FERNANDES, F. – INSTITUTO BRASILEIRO DE SIDERURGIA, CENTRO BRASILEIRO DA CONSTRUÇÃO EM AÇO, **Tratamento de Superfície e Pintura**, Rio de Janeiro, 2003, 94p.
51. GAZETA MERCANTIL, **A Indústria de Tintas**, v.1, São Paulo, 1998, p.1-60.
52. GAUTO, M. A. **Tintas – Módulo II**, apostila curso técnico em química, Colégio Dom Feliciano, Gravataí, 2007, 38p.
53. DA SILVA, S. D. – WEQ INDÚSTRIAS S.A.-TINTAS; **Pintura Industrial em Pó – DT 13 (Desenvolvimento Tecnológico nº13)**, Santa Catarina, 2009, 91p.
54. LEE, S. S.; KOO, J. H.; LEE, S. S.; CHAI, S. G.; LIM, J. C. Gloss reduction in low temperature curable hybrid powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.46, p.266-272, 2003.
55. HUANG, Q.; ZHANG, H.; ZHU, J. Flow properties of fine powders in powder coating. **Particuology**, v.8, p.19-27, 2010.
56. 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.
57. THOMAS, A.; SALEH, K.; GUIGON, P.; CZECHOWSKI, C. Characterization of electrostatic properties of powder coatings in relation with their industrial application. **Powder Technology**, v.190, p.230-235, 2009.
58. BELDER, E. G.; RUTTEN, H. J. J.; PERERA, D. Y. Cure characterization of powder coatings. **Progress in Organic Coatings**, v.42, p.142-149, 2001.
59. ROUW, A. C. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel. **Progress in Organic Coatings**, v.34, p.181-192, 1998.
60. SCHÜTZ, A.; KAISER, W-D. Powder Coatings for Corrosion Protection. **Macromolecular Symposia**, v.187, p.781-787, 2002.
61. PAUL, S. **Surface Coatings: Science & Technology**, JOHN WILEY & SONS, 2ª ed, England, 1996, p.243-267 e p.788-843
62. DE LANGE, P. G. **Powder Coatings – Chemistry and Technology**, VICNCENTZ NETWORK, Germany, 2004, 383p.
63. MISEV, T. A.; van der LINDE, R. Powder coatings technology: new developments at the turn of the century. **Progress in Organic Coatings**, v.34, p.160-168, 1998.

64. 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.
65. JANG, J.; KIM, E. K. Corrosion Protection of Epoxy-Coated Steel Using Different Silane Coupling Agents. **Journal of Applied Polymer Science**, v.71, p.585-593, 1999.
66. BALDISSERA, A. F.; FREITAS, D. B.; FERREIRA, C. A. Electrochemical impedance spectroscopy investigation of chlorinated rubber-based coatings containing polyaniline as anticorrosion agent. **Materials and Corrosion**, v.60, n°9999, p.1-12, 2009.
67. HUNTSMAN. Folheto de Informações de Segurança de Produtos Químicos. Produto: ARALDITE GT 7004 ES. Disponível em: <http://www.huntsman.com>. Acesso em 23 de setembro de 2009.
68. THOMAS SWAN & CO. LTD. Certificate of Analysis. Produto: CASAMID 710 OILED (PR9990). Disponível em <http://www.thomas-swan.co.uk>. Acesso em 23 de setembro de 2009.
69. ESTRON CHEMICAL, INC. Material Safety Data Sheet. Produto: Resiflow™ PV-60. Publicado em pdf.
70. DATIQUIM PRODUTOS QUÍMICOS LTDA. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos e Catálogo Técnico de Produto. Produto: Benzoina. Disponível em <http://www.datiquim.com.br>. Acesso em 15 de julho de 2009.
71. SOUTHERN CLAY PRODUCTS, INC. Product Bulletin/Cloisite®. Produto: Montmorilonita Cloisite® 30B. Disponível em <http://www.scprod.com>. Acesso em 10 de julho de 2009.
72. CANEVAROLO JR.; S.; V. **Técnicas de caracterização de polímeros**, Artliber Editora, São Paulo, 2003, 448p.
73. ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Measurement of Thickness of Applied Coating Powders to Predict Cured Thickness. ASTM D 7378, 2007.
74. ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Specular Gloss. ASTM D 523, 2008.
75. ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test. ASTM D 3359, 2002.
76. ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings. ASTM D 522 – 93a, Reapproved 2008.
77. ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact). ASTM D 2794 – 93, Reapproved 2004.

78. ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus. ASTM B 117, 2007.
79. ASTM – AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Evaluation of Painted or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments. ASTM D 1654, 2008.
80. SILVA, M. C. S. **Correlação entre Impedância Eletroquímica e Propriedades de Revestimentos Orgânicos**. Rio de Janeiro, 2006, 65p. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFRJ.
81. LAKSHMI, M. S.; NARMADHA, B.; REDDY, B. S. R. Enhanced thermal stability and structural characteristics of different MMT-Clay/epoxy-nanocomposite materials. **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.201-213, 2008.
82. SALAHUDDIN, N.; MOET, A.; HILTNER, A.; BAER, E. Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite. **European Polymer Journal**, v.38, p.1477-1482, 2002.
83. CAMINO, G.; TARTAGLIONE, G.; FRACHE, A.; MANFERTI, C.; COSTA, G. Thermal and combustion behaviour of layered silicate-epoxy nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v.90, p.354-362, 2005.
84. 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.
85. SELVAGANAPATHI, A.; ALAGAR, M.; GNANASUNDARAM, P.; GEDANKEN, A. Preparation of Siloxane-modified Tetraglycidyl Epoxy-Clay Nanocomposites – Its Thermal and Morphological Properties. **Journal of Composite Materials**, v. 44, n°5, p.543-557, 2010.
86. DI GIANNI, A.; AMERIO, E.; MONTICELLI, O.; BONGIOVANNI, R. Preparation of polymer/clay mineral nanocomposites via dispersion of silylated montmorillonite in a UV curable epoxy matrix. **Applied Clay Science**, v.42, p.116-124, 2008.
87. MAFI, R.; MIRABEDINI, S. M.; ATTAR, M. M.; MORADIAN, S. Cure characterization of epoxy and polyester clear powder coatings using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA). **Progress in Organic Coatings**, v.54, p.164-169, 2005.
88. PIZZATTO, L.; LIZOT, A.; FIORIO, R.; AMORIN, C. L.; MACHADO, G.; GIOVANELA, M.; ZATTERA, A. J.; CRESPO, J. S. Synthesis and characterization of thermoplastic polyurethane/nanoclay composites. **Materials Science and Engineering C**, v.29, p.474-478, 2009.
89. DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v.42, p.8-24, 2008.

90. CECCIA, S.; TURCATO, E. A.; MAFFETTONE, P. L.; BONGIOVANNI, R. Nanocomposite UV-cured coatings: Organoclay intercalation by an epoxy resin. **Progress in Organic Coatings**, v.63, p.110-115, 2008.
91. DANIEL, I. M.; MIYAGAWA, H.; GDOUTOS, E. E.; LUO, J. J. Processing and Characterization of Epoxy/Clay Nanocomposites. **Experimental Mechanics**, v.43, n°3, p.348-354, 2003.
92. VELMURUGAN, R.; MOHAN, T. P. Epoxy-Clay Nanocomposites and Hybrids: Synthesis and Characterization. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v.28, n°1, p.17-37, 2009.
93. 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.
94. GARCÍA, S. J.; SERRA, A.; SUAY, J. New Powder Coatings With Low Curing Temperature and Enhanced Mechanical Properties Obtained From DGEBA Epoxy Resins and Meldrum Acid Using Erbium Triflate as Curing Agent. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, v.45, p.2316-2327, 2007.
95. SUEGAMA, P. H.; FUGIVARA, C. S.; BENEDETTI, A. V.; DELGADO, J.; GUILMANY, J. M. Electrochemical Characterisation Study of Coatings Obtained by High Velocity Oxy-Fuel Sprayin (HVOF). **Portugaliae Electrochimica Acta**, v.21, p.141-154, 2003.
96. RENADE, A.; D'SOUZA, N. A.; GNADE, B. Exfoliated and intercalated polyamide-imide nanocomposites with montmorillonite. **Polymer**, v.43, p.3759-3766, 2002.